



This is a digital copy of a book that was preserved for generations on library shelves before it was carefully scanned by Google as part of a project to make the world's books discoverable online.

It has survived long enough for the copyright to expire and the book to enter the public domain. A public domain book is one that was never subject to copyright or whose legal copyright term has expired. Whether a book is in the public domain may vary country to country. Public domain books are our gateways to the past, representing a wealth of history, culture and knowledge that's often difficult to discover.

Marks, notations and other marginalia present in the original volume will appear in this file - a reminder of this book's long journey from the publisher to a library and finally to you.

### Usage guidelines

Google is proud to partner with libraries to digitize public domain materials and make them widely accessible. Public domain books belong to the public and we are merely their custodians. Nevertheless, this work is expensive, so in order to keep providing this resource, we have taken steps to prevent abuse by commercial parties, including placing technical restrictions on automated querying.

We also ask that you:

- + *Make non-commercial use of the files* We designed Google Book Search for use by individuals, and we request that you use these files for personal, non-commercial purposes.
- + *Refrain from automated querying* Do not send automated queries of any sort to Google's system: If you are conducting research on machine translation, optical character recognition or other areas where access to a large amount of text is helpful, please contact us. We encourage the use of public domain materials for these purposes and may be able to help.
- + *Maintain attribution* The Google "watermark" you see on each file is essential for informing people about this project and helping them find additional materials through Google Book Search. Please do not remove it.
- + *Keep it legal* Whatever your use, remember that you are responsible for ensuring that what you are doing is legal. Do not assume that just because we believe a book is in the public domain for users in the United States, that the work is also in the public domain for users in other countries. Whether a book is still in copyright varies from country to country, and we can't offer guidance on whether any specific use of any specific book is allowed. Please do not assume that a book's appearance in Google Book Search means it can be used in any manner anywhere in the world. Copyright infringement liability can be quite severe.

### About Google Book Search

Google's mission is to organize the world's information and to make it universally accessible and useful. Google Book Search helps readers discover the world's books while helping authors and publishers reach new audiences. You can search through the full text of this book on the web at <http://books.google.com/>

WIDENER LIBRARY



HX H71I 7



Sc 1285.60

Bound

JAN 10 1908



**Harvard College Library**

FROM THE BEQUEST OF

**MRS. ANNE E. P. SEVER**

OF BOSTON

WIDOW OF COL. JAMES WARREN SEVER

(Class of 1817)

**SCIENCE CENTER LIBRARY**











1900  
2



1297-30/3

# Jahresbericht

über die Fortschritte der

# C H E M I E

---

B e r i c h t

über die

**Fortschritte der Chemie und verwandter Teile  
anderer Wissenschaften**

**Für 1900**

---

**Braunschweig**  
**Druck und Verlag von Friedrich Vieweg und Sohn**  
**1907**

# **Jahresbericht**

· über die Fortschritte der

# **C H E M I E**

**und verwandter Teile anderer Wissenschaften**

Begründet von

**J. Liebig und H. Kopp**

unter

**Mitwirkung namhafter Fachgenossen**

herausgegeben von

**G. Bodländer, W. Kerp**

und

**J. Troeger**

**Für 1900**

**Zweiter Teil**

**Organische Chemie**

---

**Braunschweig**

**Druck und Verlag von Friedrich Vieweg und Sohn**

**1907**

Su 1285.60

---

**Alle Rechte, namentlich dasjenige der Übersetzung in fremde Sprachen,  
vorbehalten.**

---



# Inhaltsverzeichnis des zweiten Teiles.

## Organische Chemie.

### Allgemeines.

	Seite
Über das Verhältnis der anorganischen Chemie zur organischen; über den Geruchssinn und die wichtigsten Riechstoffe; Verhalten der Geruchsstoffe gegen flüssige Luft . . . . .	519
Einfluß einer tierischen Membran auf die Diffusion verschiedener Körper; Oberflächenspannung einiger organischen Flüssigkeiten; latente Verdampfungswärme einiger Nitrile und anderer Substanzen . . .	520
Änderung der Temperatur beim Erstarren geschmolzener organischer Körper; über das Kohlenstoffmolekül und die vermeintliche negative Bildungswärme verschiedener Kohlenstoffverbindungen; Verbrennungs- und Bildungswärmen der Jodverbindungen . . . . .	521
Verbrennungswärme leichtflüchtiger Flüssigkeiten; über die Isomerie der Sulfoeyanverbindungen . . . . .	522
Absorptionsspektren von Ammoniak, Methylamin, Hydroxylamin, Aldoxim und Acetoxim; spektrochemische Methode der Konstitutionsbestimmung; Asymmetrie und Vitalismus; Gang der Spaltung eines Racemkörpers durch Schimmelpilze . . . . .	523
Asymmetrischer Stickstoff; das fünfwertige Stickstoffatom; Analogie von O, N und C in analoger Bindung . . . . .	524
Konfiguration der fetten gesättigten Verbindungen; Konfiguration und Systematik der aliphatischen Verbindungen; über die negative Natur ungesättigter Atomgruppen; Thieles Theorie der Partialvalenzen im Lichte der Stereochemie . . . . .	525
Räumliche Deutung der Partialvalenzen; Synthese von organischen Substanzen auf elektrischem Wege . . . . .	526
Die chemischen Synthesen im Tierkörper; chemische Leistungen der Mikroorganismen im Gewerbe; eine experimentelle Studie über die gaserzeugende Kraft des <i>Bacillus coli communis</i> unter verschiedenen Lebensbedingungen . . . . .	527
Systematik und Nomenklatur bicyklischer Kohlenwasserstoffe; über die Nomenklatur der Superoxyde und die Superoxyde der Aldehyde .	528
Oxydation organischer Substanzen mit Chromsäure im elektrolytischen Bade; Alkylierung mit Hilfe von trockenem Silberoxyd und Alkyljodiden . . . . .	529
Acetylierung mit Essigsäureanhydrid in wässriger Lösung; Einwirkung von Anilin und Hydroxylamin auf Hydroxyl- und ungesättigte Verbindungen . . . . .	530
Über den spezifischen Unterschied zwischen Ketonen und Aldehyden vom experimentellen Standpunkt aus; Acidimetrie der Aldehyde und Ketone . . . . .	531

	Seite
Elektrolytische Reduktion schwer reduzierbarer Substanzen in schwefelsaurer Lösung . . . . .	532
Kristallographische Untersuchungen organischer Verbindungen; physiologische Eigenschaften der Nitrile . . . . .	533
 <b>Organische Analyse.</b>	
Apparat zur Selbstregulierung des Verbrennungsprozesses in der organischen Analyse; Absorptionsapparat für die organische Elementaranalyse; Bestimmung von Kohlenstoff und Wasserstoff bei der Verbrennung im Sauerstoffstrom mittels Kupferoxyd; Elementaranalyse stickstoffhaltiger organischer Substanzen; Bestimmung des Stickstoffs, besonders in Nitrocellulosen . . . . .	534
Bestimmung der Halogene in organischen Verbindungen; Nachweis und Bestimmung von Phosphor in organischen Verbindungen; Aschenbestimmung nach dem Arzneibuche . . . . .	535
 <b>Verbindungen der Fettreihe.</b>	
 <b>Kohlenwasserstoffe.</b>	
Beziehung zwischen Siedepunkt und Schmelzpunkt der Kohlenwasserstoffe; vergleichende Bestimmung der Paraffine verschiedener Schmelzpunkte im Braunkohlenteer; über die Wirkung einiger aliphatischer Kohlenwasserstoffe, verglichen mit derjenigen des Äthers, und über das Verhalten der Vaguserregbarkeit während der Narkose; über die explosiven Gemische der Luft mit den Dämpfen der Kohlenwasserstoffe der hauptsächlichsten organischen Reihen . . . . .	536
Analyse der brennbaren Gase von Salsomaggiore; Dampfdruck, spezifisches Volumen und kritische Konstanten des Diisopropyls und Diisobutyls; über die quaternären Paraffine . . . . .	537
Dampfdruck, spezifisches Volumen und kritische Konstanten des normalen Octans; Paraffinöl und Petroleum; Diatomeenwachs und sein Zusammenhang mit dem Erdöl; zur Geschichte der Bildung des Erdöls; Petroleum am Petschorafluß; Zusammensetzung des Erdöls Pennsylvanisches Erdöl . . . . .	538
Kohlenwasserstoffe im schweren Texaspetroleum; Petroleum vom Olinda-feld in Californien . . . . .	539
Die russische Erdölindustrie am Anfang unseres Jahrhunderts; zur Kenntnis galizischer und rumänischer Erdöle . . . . .	541
Paraffin in russischer Naphta; Neuerungen und Fortschritte auf dem Gebiete der Fette und Naphtaprodukte; Reinigung von Petroleum; das Ragozin-Destillationsverfahren . . . . .	542
Erhöhung der Leuchtkraft von Brennölen; Zusammensetzung des Schieferöls; hochschmelzende feste Kohlenwasserstoffe aus den letzten Destillationsprodukten des Erdöls . . . . .	543
Verwertung der Abfallprodukte in der Mineralölindustrie; die alkalischen Abfallaugen der Petroleumfabriken und deren Verwendung bei der Fabrikation antiseptischer Mittel zum Tränken von Eisenbahnschwellen und Bauholz; Untersuchungen über Naphtalan . . . . .	544
Darstellung von wasserlöslichen Erdalkali- und Schwermetallsalzen der bei der Einwirkung von Schwefelsäure auf Mineralöle und ähnliche Kohlenwasserstoffe entstehenden Säuren, sowie der diesen löslichen Salzen entsprechenden freien Säuren und Herstellung von Oxydationsprodukten daraus; Darstellung von wasserlöslichen Erdalkali- und Schwermetallsalzen der bei der Einwirkung von Schwefelsäure auf schwefelfreie Mineralöle, Harzöle und ähnliche Kohlenwasserstoffe entstehenden Säuren, sowie der diesen Salzen entsprechenden Säuren; Herstellung von geruch- und geschmacklosen Präparaten aus den durch Einwirkung von Schwefelsäure auf Mineralöle und ähnliche Kohlenwasserstoffe gewonnenen Substanzen . . . . .	545

Parianit; Herstellung einer schwer schmelzbaren Masse aus Asphalt; Bitumen aus Libollo; Bestimmung des Schwefels in Bitumina . .	546
Analytisches Verfahren zur Unterscheidung des natürlichen Asphaltbitumens von Petroleumpech (Naphtasalz) oder sogenanntem Petroleumasphalt und von Steinkohlenteerpech; die bei der Destillation der flüssigen Bitumina und der Fettstoffe erhaltenen Pechrückstände; quantitative Reaktionen zur Unterscheidung der Petroleum- und Braunkohlenteerpeche von den pechartigen Rückständen der Fettdestillation . . . . .	547
Unterscheidung und chemische Natur von dunkeln pechartigen Rückständen der Destillation von Erdölen, Fetten und Fettsäuren; Versuch der Untersuchung der Geschwindigkeit der Bildung der Olefine . . . . .	548
Geschwindigkeit der Bildung der Olefine aus den aliphatischen Jodüren; Reduktion des Äthylens in Gegenwart verschiedener reduzierter Metalle; Reduktion des Acetylens und des Äthylens in Gegenwart von fein verteiltem Platin . . . . .	549
Einwirkung fein verteilter Metalle: Platin, Kobalt, Eisen auf Acetylen und Äthylen; Verhalten von Mercurisalzen gegen Olefine . . . .	550
Einwirkung von Propylen und Butylen auf Mercurisalze . . . . .	551
Einwirkung von Allylalkohol und Äthylen auf Mercurisalze . . . .	552
Verbindungen von Äthylen und Allylalkohol mit Mercurisalzen; Beschleunigungen bei der Reaktion zwischen Brom und Trimethylen	553
Einfluß der Bromwasserstoffsäure auf die Geschwindigkeit der Reaktion zwischen Brom und Trimethylen . . . . .	554
Einwirkung des Broms auf Trimethylen unter verschiedenen Bedingungen . . . . .	555
Über die geometrisch-isomeren symmetrischen Dimethyläthylene, ihre Bromderivate und $\beta$ -gebromten Monocarbonsäuren; Darstellung der geometrisch-isomeren symmetrischen Dimethyläthylene aus der Tiglinsäure und Angelikasäure . . . . .	556
Reaktion zwischen Dimethyltrimethylen und Brom; Einwirkung des Broms auf Dimethyl-1, 1-trimethylen . . . . .	557
Refraktion und magnetische Rotation des Hexamethylens, Chlorhexamethylens und Dichlorhexamethylens; Verhalten des Acetylens gegen einige Oxydationsmittel; über die Reaktion der Addition der unterchlorigen und unterbromigen Säure an das Acetylen und monosubstituierte Acetylene . . . . .	558
Das Isopren . . . . .	560
Über den Kohlenwasserstoff $C_8H_{10}$ aus Allyldimethylcarbinol . . . .	561
Kohlenwasserstoff $C_8H_{10}$ aus Allyldimethylcarbinol; Camphan; Derivate des Tetradecylacetylens . . . . .	562
Ketonreaktionen bei dem Cyklopentadien . . . . .	563

### Halogenderivate der Kohlenwasserstoffe.

Neue allgemeine Methode zur Darstellung gechlorter, gebromter und chlorbromierter Kohlenwasserstoffe der Fettreihe . . . . .	564
Darstellung von Halogensubstituten . . . . .	565
Bromierung durch Aluminiumbromid; Darstellung luftfreien Fluorofoms; Reaktion zwischen Chloroform und Kaliumhydroxyd; zur quantitativen Ermittlung des Chloralhydrats und des Chloroforms in der gerichtlich-chemischen Analyse . . . . .	567
Einwirkung von Amylchlorid auf Calciumcarbid; das anormale Verhalten der Polyhaloidverbindungen zu alkoholischer Kalilauge . .	568
Einwirkung von Zinkstaub auf Trimethylenbromid . . . . .	569
Derivate des Pseudobutylendibromürs und Bromwasserstoffcrotonylens	570
Über Cyklopentadiendibromide . . . . .	571
Einwirkung des Quecksilbers auf Methylenjodid . . . . .	572
Synthese von organischen Substanzen auf elektrischem Wege; Gewinnung von Jodoform . . . . .	573



Zersetzung des Jodoforms in Chloroformlösung; volumetrische Bestimmung des Jodoformgehaltes in Verbandstoffen; Einwirkung von Jodäthyl auf Silbernitrat . . . . .	574
---	-----

### Nitroso- und Nitroderivate.

Zur Geschichte der Isonitrokörper; Reaktion von Nitrosylchlorid mit organischen Verbindungen, welche eine Doppelbindung enthalten	575
Nitrosate; neue Art der Darstellung von Nitromethanen . . . . .	576
Einwirkung von Alkalien auf die Nitroverbindungen der Fettreihe: Reaktionen und Konstitution der Methazonsäure und Bildungsweise der Isoxazole . . . . .	577
Nitrotrijodäthylen und Dinitrodijodäthylen . . . . .	578

### Alkohole.]

Neue Farbenreaktion des Alkohols; magnetisches Verhalten von Alkoholen; Acidität der Alkohole . . . . .	579
Untersuchungen über Plasmolyse und Bestimmung der Giftigkeit von Alkoholen; Gegenwart von Zink in gewissen Alkoholen; elektrolitische Oxydation fester Alkohole . . . . .	580
Darstellung von Methylalkohol und Formaldehyd durch Oxydation von Methan; Darstellung von Äthylalkohol, Acetaldehyd und Essigsäure durch Oxydation von Äthan; Nichtexistenz des Methylalkohols im Rum; Anwesenheit von Methylalkohol in den vergorenen Säften verschiedener Früchte . . . . .	581
Nachweis von Methylalkohol in Gemischen; Vergleich der deutschen und englischen Vorschriften für Denaturierungs-Holzgeist; Vorkommen von Chlorverbindungen im käuflichen „reinen“ Methylalkohol; die Verarbeitung von Zuckerabfall auf Alkohol . . . . .	582
Reaktion zwischen Äthylalkohol und Salzsäure; das Glycolmono-jodhydrat . . . . .	583
Darstellung von Isopropylalkohol und Pinakon aus Aceton; ein Zersetzungsprodukt eines Glycerindijodhydrins; Einwirkung von Allylalkohol auf Kaliumplatochlorid . . . . .	584
Einwirkung von Allylalkohol auf Mercurisalze; Allylmethylisopropylcarbinol; Isopentylalkohol . . . . .	585
Trennung von Geraniol und Citronellol; Acetale einwertiger Alkohole	586
Einwirkung des Glycerin- $\alpha$ -chlorhydrins auf einige tertiäre Aminbasen	587
Einwirkung von Schwefelsäure auf Dimethylpropan-diol; Citronellalacetat; Gewinnung von Glycerin aus Seifenunterlagen und aus den Destillationsrückständen der alkoholischen Gärung . . . . .	588
Eigenschaften des Glycerins; Prüfung von Glycerin und Bestimmung desselben in Fetten und Seifen; das Ruymbekesche Glycerinverfahren . . . . .	589
Glycerin aus Allylmethyltertiärbutylcarbinol . . . . .	590.
Erythrit aus Trentepohlia Jolithus; partielle Synthese des l-Erythrits	592
Acetale mehrwertiger Alkohole; über den fünfatomigen Alkohol aus Methylallylcarbinol . . . . .	593
Vorkommen von Dulcit in der Rinde von Evonymus astropurpureus . . . . .	594

### Alkoholische Getränke.

#### Wein.

Zur Chemie des Weines und der Weinanalyse . . . . .	594
Untersuchungen der Weinsorten von Krain; Bestimmung der Medizinalweine; über das Umschlagen der Weine . . . . .	595
Über das Zähwerden der Weine; Bestimmung der Trockensubstanz der Weine mit einigen densimetrischen Methoden; Bestimmung des Extraktes in Weinen, welche durch Alkohol stumm gemacht sind	596
Bestimmung des Weinstein in Weinen; Nachweis von Stärke-zucker im Wein; polarimetrische Bestimmung von Zucker im Wein . . . . .	597

Bestimmung reduzierender Zucker durch Wägung des ausgeschiedenen Kupfers als Kupferoxyd; Nachweis des Zusatzes freier Schwefelsäure zum Wein; Nachweis des Alauns im Wein; eine Fehlerquelle bei der Untersuchung von Salicylsäure in Weinen . . . . .	598
Nachweis von Saccharin im Wein und Bier, wenn dieselben keine Salicylsäure enthalten; schnelle Methode zum Nachweis von Abrastol im Wein . . . . .	599
Färbung des Weines; Phenolphthalein als unschädliches Mittel zum Kenntlichmachen von Tresterweinen; neuer Farbstoff für Rotweine; neuer Weinfarbstoff und Nachweis von Orseille, Cochenille, Phytolacca und des Farbstoffs der roten Rübe im Wein . . . . .	600
<b>Branntwein.</b>	
Verfahren zur Herstellung aromatischen Branntweins aus vergorenen Würzen; Verfahren zum Altmachen alkoholischer Flüssigkeiten; Nachweis fremder Farbstoffe in Spirituosen . . . . .	601
<b>Bier.</b>	
Gärverfahren für Bier zur Beschleunigung der Klärung und Aromatisierung desselben unter Vermeidung einer Nachgärung . . . . .	601
Herstellung eines alkoholfreien kohlensäurehaltigen Getränkes aus Bier oder anderen vergorenen Flüssigkeiten; die Genauigkeit aräometrischer Ablesungen und die Berechnung der Dichte von Bierstammwürzen; Geschmackverbesserung unvergorener Auszüge aus Getreidemalz durch Behandlung derselben mit Wasserstoffsäureoxydlösungen; Vorbereitung des Maischgutes in Brauereien durch Waschen, Weichen und Naßschroten in kontinuierlichem Betriebe; Verfahren der elektrischen Behandlung von wachsendem Getreide bei der Malzbereitung . . . . .	602
Chemische und biologische Untersuchungen über Sakebereitung . . . . .	603
<b>Äther und Ester.</b>	
Geschwindigkeitskonstanten der Bildung der einfachen Äther; neuer Apparat zur Ätherdestillation . . . . .	603
Diäthylperoxyd; Einwirkung von Kalilauge auf Epichlorhydrin in Gegenwart von Alkoholen; Verseifung von Salpetersäureäthylester durch Wasser . . . . .	604
Reaktion zwischen den Salpetrigsäureestern mit Alkoholen und Ketonen bei Gegenwart eines Überschusses von Chlorwasserstoff in alkoholischer Lösung . . . . .	605, 606
Reaktion von Salpetrigsäureestern und Nitroparaffinen mit Zinkalkylen	607
Salpetrigsäureisoamylester und Zinkäthyl . . . . .	608
Salpetrigsäurepropylester und Zinkpropyl . . . . .	609
Nitroäthan bzw. Nitropropan und Zinkäthyl . . . . .	610
Nitroisopropan bzw. Nitropentan und Zinkäthyl . . . . .	611
Nitroparaffine und Zinkalkyle . . . . .	612
Nitroisopropan und Zinkpropyl, Nitrobenzol und Zinkäthyl . . . . .	613
Zersetzung der Salpetersäureester und des Nitroglycerins durch Alkalien und über die relative Beständigkeit der Sprengstoffe; Darstellung von Sprengstoffen, von Dynamit . . . . .	614
Moderne Explosivstoffe; über den zeitlichen Verlauf und das chemische Gleichgewicht der Reaktion zwischen Schwefelsäure und Alkohol; Einwirkung von Wärme auf Äthylschwefelsäure; Darstellung von Schwefelsäuredimethylester; über die schädliche Einwirkung von Schwefelsäuredimethylester auf die Atmungsorgane . . . . .	615
Dimethylsulfat als Alkylierungsmittel; einige Phosphorsäureester . . . . .	616
Darstellung des Lecithins; therapeutische Wirkung der sauren Salze der Glycerinphosphorsäure . . . . .	617

## Schwefelderivate der Kohlenwasserstoffe und Alkohole.

	Seite
Kritische Temperaturen einiger organischer Schwefelverbindungen . .	617
Einwirkung von Alkyljodiden auf die Mercurijodidsulfide der aliphatischen Reihe; einige Sulfin- und Thetinverbindungen . . .	618. 619

## Säuren. Allgemeines.

Affinitätskonstanten einiger Säuren mit Kohlenstoffsiebenring . . .	620
Maßanalytische Bestimmung der freien Fettsäure; Salzbildung in alkoholischer Lösung; Elektrolyse der Alkalisalze der organischen Säuren . . .	621. 622
Isolierung und Trennung der wichtigsten organischen Säuren; Bestimmung von Ameisensäure bei Gegenwart von Essigsäure . . .	623
Bestimmung und Trennung der Ameisensäure, Essigsäure, Propionsäure und Buttersäure nach der Methode der Reindarstellung der hochmolekularen Säureanhydride ( $C_nH_{2n-1}O_2$ ); über die gemischten Anhydride fester und aromatischer Säuren . . .	624
Oxydation organischer Säuren in Gegenwart von Eisenoxydul . . .	625
Oxydation der zweibasischen Säuren der Fettreihe durch saures Kaliumpermanganat . . .	626
Einwirkung des Phenylisocyanats und des Phenylisothiocyanats auf die zweibasischen Säuren; Verhalten zweibasischer $\beta$ -Oxysäuren beim Kochen mit Natronlauge . . .	627

## Gesättigte Säuren mit 2 At. Sauerstoff.

Kristallform des Strontiumformiats; gemischte Anhydride der Ameisensäure . . .	628
Darstellung von Estern und Amiden der Ameisensäure . . .	629
Darstellung der gemischten Anhydride der Ameisensäure mit anderen aliphatischen Säuren; die Holzdestillation der Neuzeit; zur Kenntnis der Fabrikation der Essigsäure und des Acetons, sowie von Briketts aus Holzkohlen; Reinigung von rohem Holzessig . . .	630
Über Rößtholz; Bestimmung der Essigsäure im rohen Calciumacetat; Bestimmung der Essigsäure; acidimetrische Bestimmung der Essige . . .	631
Obstweinessig, seine festen Bestandteile und seine Asche; Desinfizieren tierischer Haare mittels der Dämpfe des Holzessigs; Einwirkung des Chlorals auf die Chloressigsäuren; Einwirkung des Hexamethylentetramins auf die Ester der Chlor- und Bromessigsäure . . .	632
Jodierung mit Hilfe von Jodchlorür und Jodbromür . . .	633
Bestimmung von Propionsäure und Buttersäure in der Essigsäure . .	634
Die optisch-aktiven Formen der $\alpha$ -Brompropionsäure; Buttersäuregärung .	635
Das Drehungsvermögen der aktiven Valeriansäure; über den Methyl-ester, das Amid und die Löslichkeit des Silberosalzes der d-Valeriansäure (Methyl-2-butansäure); $\alpha$ -Chlorvaleriansäuren . . .	636
$\alpha$ -Chlorvaleriansäuren und $\alpha$ -Chlormethyläthylessigsäure, Herstellung einer Phonographenmasse . . .	637

## Ungesättigte Säuren mit 2 At. Sauerstoff.

Darstellungsmethoden der Acrylsäure; wasserfreie Acrylsäure . . .	638
$\gamma$ -Chlorcrotonsäure; die geometrisch-isomeren $\alpha$ -Methyl- $\beta$ -bromcrotonsäuren . . .	639
Direkte Nitrierung in der Fettreihe; Konstitution der Nitroderivate des Dimethylacrylsäureäthylesters; Nitroessigsäureäthylester . . .	640
Einwirkung der Reduktionsmittel auf die beiden isomeren Nitrodimethylacrylsäureester . . .	641
$\delta$ -Hexensäure; Zersetzungsprodukte des Camphorimins . . .	642
Synthese der Campholsäure mittels der Camphersäure; zur Kenntnis der Undecylensäure; Umwandlung der Undecylensäure in $\beta$ -Undecylensäure und in Brassylsäure . . .	643

Derivate hochmolekularer ungesättigter Carbonsäuren; über Ölsäuren purum und purissimum (frei von Linolsäure) des Handels . . . . .	644
Trennung der Ölsäure von andern Fettsäuren; Reduktion der Ölsäure zu Stearinsäure mittels naszierenden Wasserstoffs; zur Kenntnis der Isomerieverhältnisse der Öl-, Elaidin-, Eruca- und Brassidinsäure . . . . .	645
Elaidinsäureanhydrid; Oxydation einiger höherer, ungesättigter Fettsäuren durch Schwefelsäure und Ammoniumpersulfat; Synthese der Sorbinsäure; Campholytsäure und Isolauronsäure . . . . .	646
Einwirkung von Aluminiumchlorid auf Camphersäureanhydrid . . . . .	647
Die campholytische Säure und Isolauronsäure; Infracampholensäure, ein Isomeres der campholytischen und Isolauronsäure; Konstitution der $\alpha$ -Cyklogeraniumsäure . . . . .	648

## Säuren mit 3 At. Sauerstoff.

Pinolsäure und deren Umwandlungsprodukte; Vorkommen der Milchsäure im tierischen Organismus mit Berücksichtigung der Arsenvergiftung; Bestimmung der Milchsäure im Handelsprodukt . . . . .	649
Über Milchsäuregärung und ihre praktische Verwertung; Ersatz der Gärungsmilchsäure durch technische Milchsäure; Gewinnung von Milchsäure aus Abwässern . . . . .	650
Zusammensetzung eines Aussüßwassers aus Spodiumfiltern; Halogenoxysäuren . . . . .	651
$\beta$ -Methyläthylmilchsäure und $\beta$ -Methyläthylacrylsäure . . . . .	652
$\beta$ -Methyltertiärbutyläthylmilchsäure; Glycolsäure und Glyoxylsäure . . . . .	653
Über die beiden Campholytsäuren und die Lauronsäure . . . . .	654
Einwirkung von Bromwasserstoff auf Ricinusölsäure und ihr Acetylderivat; Einwirkung von Bromwasserstoff auf Ricinoleinsäure und ihre Acetylverbindung . . . . .	655

## Ketonsäuren.

Einwirkung der Pyrotraubensäure auf ihr Ammoniumsalz . . . . .	656
Acetaminopropionsäure . . . . .	657
Zur Kenntnis des Acetessigesters; die Acetessigesterkondensation und ihre Umkehrung . . . . .	658
Acetessigsäurementhylester; Acetylierung des Acetessigesters . . . . .	659
Umlagerung der O-Acylderivate des Acetessigesters in die isomeren C-Acylderivate; Inversion der Verbindungen der Citralreihe; Nitrosierungsprodukte cyclischer $\beta$ -Ketoncarbonsäureester (Bisnitroso- $\beta$ -ketoncarbonsäureester und $\alpha$ -Oximidodicarbonsäuren) . . . . .	660
Nitrosierungsprodukte und Konstitution des durch Kondensation von $\beta$ -Methyladipinsäureester entstehenden Methyl- $\beta$ -ketomethylencarbonsäureesters . . . . .	661
Camphonsäure, Homocamphoronsäure und Camphononsäure . . . . .	662
Konstitution der Isolauronsäure . . . . .	663

## Gesättigte Säuren mit 4 At. Sauerstoff.

Zur Kristallwassertheorie; Produkt der Einwirkung von geschmolzenem Kali auf Dihydroxystearinsäure; Schmelzpunktregelmäßigkeiten . . . . .	664
Über den acidimetrischen Wert der substituierten Malonsäuren, verglichen mit dem der entsprechenden normalen Säuren; Entstehung und Ausscheidung der Oxalsäure . . . . .	665
Darstellung von Oxalsäure; Oxalsäurebildung durch Bakterien; Oxalsäurebestimmung in sauren Rübenblättern; Bestimmung der Oxalsäure im Diffusionsaft und die Bedeutung derselben für den Zuckerfabrikbetrieb . . . . .	666

	Seite
Kristallform einiger Alkalioxalate; Zersetzung des neutralen Ammoniumoxalats . . . . .	667
Über einige Oxalate . . . . .	668
Oxalsäure Salze . . . . .	669
Freiwillige Bildung von kristallisiertem Manganoxalat bei der Oxydation von Citronensäure mit Permanganat; Einwirkung des Jods auf Malonsäure in Pyridinlösung; Einwirkung von Brom und Schwefelkohlenstoff auf Natriummethylenverbindungen; Äthylloxal-säureanhydrid . . . . .	670
Substitutionsprodukte der Tetronsäure . . . . .	671
Nitrotetronsäure, Amidotetronsäure und Abkömmlinge derselben . . . . .	672
Nitrotetronsäure und Amidotetronsäure . . . . .	673
Diazotetronsäure . . . . .	674
Einige Derivate der Pyroweinsäure und Glutarsäure . . . . .	675
Thermische Untersuchung der normalen Adipinsäure; Spaltung der Trimethylbernsteinsäure in ihre optischen Antipoden; $\alpha\beta$ -Dimethylglutolactonsäuren . . . . .	676
Oxydation der cyclischen Verbindungen und die $\alpha$ -Methyladipinsäure; Konstitutionsbestimmung der Fettsäuren . . . . .	677
Cis- und trans- $\alpha\alpha'\beta$ -tetramethylglutarsäure . . . . .	678
Einwirkung von Zink auf ein Gemisch von Bromisobuttersäureester und Ameisensäureester . . . . .	679
s-Tetramethylglutarsäure; Lactonsäuren aus Tetramethyloxyglutarsäure $\beta$ -Isopropylglutarsäure und cis- und trans-Methylisopropylglutarsäure . . . . .	680
Über die alkylsubstituierten Bernsteinsäuren: s-Dipropyl-, s-Diisopropyl- und $\alpha\alpha'$ -Propylisopropylbernsteinsäure . . . . .	682
Dissoziationskonstanten von alkylsubstituierten Bernsteinsäuren . . . . .	683. 684
Japanwachs . . . . .	685
 <b>Ungesättigte Säuren mit 4 At. Sauerstoff.</b>	
Umwandlung der Maleinsäure in Fumarsäure; Umwandlung von Pyrocinchonsäureanhydrid in die fumaroide Form der Pyrocinchonsäure . . . . .	685
Eine neue Trimethylen-dicarbonensäure; neue Synthese der $\alpha\alpha$ -Dimethylglutaconsäure; Dicrotonsäure . . . . .	686
Bromderivate der Pyrocampheensäure . . . . .	687
Konfiguration der Camphersäuren; Konstitution der Camphersäure und die Wanderungen, welche sich in ihrem Molekül vollziehen . . . . .	688
Einwirkung des Aluminiumchlorids auf Camphersäureanhydrid . . . . .	689
 <b>Säuren mit 5 At. Sauerstoff.</b>	
Bestimmung der Äpfelsäure; zur Kenntnis des $\beta$ -Lactons der asymmetrischen Dimethyläpfelsäure . . . . .	690
$\alpha\alpha\beta$ -Trimethyl- $\beta$ -oxyadipinsäure . . . . .	691
Bildung von Oxaleessigsäure bei der Oxydation mit übermangansaurem Kalium in alkalischer Lösung; Beziehungen von Oxaleessigsäure . . . . .	692
Einwirkung von Chlorcyan auf Acetondicarbonsäureester; eine neue Reihe von Pentamethylenderivaten . . . . .	693
Kondensation von Dibromdimethylglutarsäureester . . . . .	694
Versuche der Synthese von Camphersäure: Einwirkung von Natrium und Methyljodid auf Dimethylbutantricarbonsäureester; Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf camphoronsaures Natrium . . . . .	695
Cineolsäure; Kondensation von Äthylcrotonat mit Äthylloxalat . . . . .	696
Zur Kenntnis der Hantzschschen Synthese des Dihydrocollidindicarbonsäureesters; Kristallformen der Cholsäure . . . . .	697
 <b>Säuren mit mehr als 5 At. Sauerstoff.</b>	
Auffindung der Weinsäure in Gegenwart von Oxalsäure . . . . .	697
Weinsäuregehalt in ein Jahr altem Succus Rubi Idaei und deren Nachweis im Bodensatz des Rohsaftes; Gewinnung von Kaliumbitartrat aus Weinrückständen; über Brechweinsteine . . . . .	698. 699. 700. 701

Kupferoxydalkalitartrate und Fehlingsche Lösung . . . . .	702
Einige komplexe Salze der Weinsäure und Äpfelsäure und ihr spezifisches Drehungsvermögen; Tartrate und Tartromalate . . . . .	703
Einfluß der Lösungsmittel auf die Drehung optisch-aktiver Verbindungen; Einwirkung von Jodäthyl auf Weinsäureester und Natriumäthylat . . . . .	704
Isoxyprotritisäure, ein neues pyrogenes Produkt der Weinsäure . . . . .	705
Synthese von Ketodilactonen durch Einwirkung von Säureanhydriden auf die Na-Salze dreibasischer Säuren . . . . .	706, 707
Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf tricarballylsaures Natrium . . . . .	708
Butyrylglutarsäure . . . . .	709, 710
Synthese des $\alpha\alpha$ -Dimethyl- $\beta$ -cyantricarballylsäureesters und der $\alpha\alpha$ -Dimethyltricarballylsäure; Kondensation von Formaldehyd mit Malonester und Synthese der Pentamethylen-1,2,4-tricarbonsäure . . . . .	711
Oxaldialkylacetessigester . . . . .	712
Konstitution der Hämaminsäure; Verwandlung der Gulonsäure in Xylose und Galactose; Glucuronsäure; einige Verbindungen des Glucuronsäurelactons; Oxydation von Citronensäure und Äpfelsäure mit Kaliumpermanganat . . . . .	713
Über die Citronensäure im Saturationschlamm; Kristallform des Desoxalesters; zur Kenntnis der Natriumacetessigestersynthese und der Vierringbildung mittels Natriumäthylats . . . . .	714
Synthesen mit Acetonylacetone . . . . .	715
Dibrombutantetracarbonsäureester und Synthese der Tetrahydrofurfuran-2,5-dicarbonsäure . . . . .	716

## Tierische und pflanzliche Fette. Wacharten.

• Entwicklung der Fettindustrie im neunzehnten Jahrhundert; Sodöl, Wollfett und Degras; Bestimmung der spezifischen Wärme von Fetten; zur refraktometrischen Untersuchung von Fetten und Ölen; Jod- und Bromzahlen von Ölen und Fetten . . . . .	717
Hübische Jodadditionsmethode . . . . .	718
Bestimmung der absoluten (inneren) Jodzahl der Fettsubstanzen . . . . .	719
Zur Theorie des Verseifungsprozesses; die flüchtigen Fettsäuren einiger Pflanzenfette . . . . .	720
Verfahren zur Zerlegung von Fetten oder Ölen in Glycerin und Fettsäuren; Spaltung und Zersetzung von Fetten und Fettsäuren im Boden und in Nährflüssigkeiten; Einwirkung von Natriumalkoholat auf Fette . . . . .	721
Resorptionsfähigkeit und Verseifungsgeschwindigkeit einiger Nahrungsfette; Ranzidität der Fette . . . . .	722
Apparat zur Fettextraktion; ein mehrfacher Fettextraktor; Fettbestimmung in fein gepulverten Substanzen, speziell in Kakao und Kakaopräparaten . . . . .	723
Einfache Analyse des Wollfettes; Verwertung der Abfallprodukte der Wollwäschereien; zur Kenntnis des Maripafettes; zur technischen Knochenfettanalyse und Gewinnung . . . . .	724
Chemische Zusammensetzung des menschlichen Chylusfettes; Gewinnung der Rückstände von Fett und dergleichen aus Entfärbungspulvern; Herstellung von Bratölen oder -fetten, welche sich beim Erhitzen bräunen . . . . .	725
Herstellung quecksilberhaltiger Gewebe, Papiere oder dergleichen . . . . .	726

## Talg. Trane.

Öl und Talg von <i>Stillingia sebifera</i> ; Reinigung des Geruches von Tranen . . . . .	726
--	-----

## Milch. Butter. Käse.

Bemerkungen zu der Abhandlung von Dr. H. Timpe: Gesetzmäßigkeiten in der Zusammensetzung der Kuhmilch . . . . .	726
---	-----

	Seite
Schnellmethode zur Untersuchung von Milch; der Lecithingehalt der Milch und seine Abhängigkeit vom relativen Hirngewicht der Säuglinge . . . . .	727
Über den organischen Phosphor der Frauenmilch- und der Kuhmilch-fäces; über die Umikoffsche Reaktion in der Frauenmilch . . .	728
Bestimmung des Rohrzuckers in der kondensierten Milch; Versuche zur Reinigung von Milch . . . . .	729
Schmutzgehalt der Milch; Konservieren von Milchproben zum Zweck der Untersuchung; zur Frage der spontanen Milchgerinnung . . .	730
Acidität der Milch; über saure Milch und Zähmilch . . . . .	731
Versuche über die Bildung von Essigsäure in Milch durch Milchsäurebakterien; Milchsäurebestimmung mittels Alkohol; Modifikationen zur Methode von Duclaux für die Bestimmung der Trocken-substanz und des Fettes in der Milch und in der Butter . . . .	732
Veränderlichkeit der Milchtrockensubstanz und deren Wert für die Beurteilung von Marktmilch; über den Wert des Lactodensimeters bei der polizeilichen Milchkontrolle; Schwankungen im Fettgehalt der Milch und Fettgehaltsbestimmungen einzelner Kühe . . . .	733
Beziehungen zwischen spezifischem Gewicht, Fett und Nichtfettgehalt in Milch; Zusammensetzung von Milch und Milchprodukten	734
Fettbestimmung in Milch und Molkereiprodukten . . . . .	735
Fettbestimmung in gesüßter kondensierter Milch nach Babcock und Adam; Fettbestimmung in der Sahne . . . . .	736
Schnell ausführbare Methode zum Nachweis von „Anilinorange“ in Milch; angebliche Verfälschung von Milch mit Gehirnmasse; Herstellung künstlicher steriler Milch; Nachweis von Natriummono- und -bicarbonat in der Milch; Salicylsäurenachweis in der Milch	737
Fremde Farbstoffe in der Milch; Herkunft der flüchtigen Fettsäuren in der Butter; Vergleich von Butter aus verschiedenen Ländern; Zusammensetzung der dänischen Butter . . . . .	738
Nachweis von „Prozeß-“ oder aufgefrierter Butter; offizielle Methode zur Erkennung der Butter nach Brown-Taylor-Richards; Veränderungen der Konstanten des Butterfettes unter dem Einflusse der Fütterung . . . . .	739
Lichtbrechungsvermögen des Butterfettes, die Jodzahlen desselben und der Gehalt an flüchtigen Säuren im Butterfett . . . . .	740
Grundlagen der refraktometrischen Butteruntersuchung . . . . .	741
Zeiss' Butterrefraktometer; über die Reichert-Meißelsche Zahl von holländischer Molkereibutter; Bestimmung der flüchtigen Fettsäuren in Butter nach Leffmann-Beam durch Glycerin-Natron-verseifung . . . . .	742
Bestimmung der flüchtigen Fettsäuren in Butter und Margarine nach Reichert-Wollny; über das Ranzigwerden der Butter . . . .	743
Einwirkung des Schimmelpilzes auf die Butter; Prüfung von Butter und Margarine auf Kokosfett und Sesamöl . . . . .	744
Wiederherstellung der Verkäufungsfähigkeit erhitzter Milch durch Chlorcalciumzusatz; neuer Gärapparat zur Prüfung der Milch auf ihre Brauchbarkeit zur Käsefabrikation, auch für aërobe Kultur von Bakterien; Bedeutung der Milchsäurefermente für die Bildung von Eiweißzersetzungspunkten in Emmenthaler Käsen; über die Reifung von Hartkäse . . . . .	745
Über einige in reifen Käsen gefundene Milchsäurebakterien; über Enzyme im Käse; Manur-Käse; Nachweis von Margarine im Käse . . . . .	746

**Öle.**

Einfluß der Luftfeuchtigkeit auf die Sauerstoffabsorption der Öle; Hübls Jodmethode bei der Ölanalyse . . . . .	747
Herstellung brausender fetter Öle; über die Welmanssche Phosphor-molybdänsäurereaktion zum Nachweis pflanzlicher Öle . . . .	748
Modifikation der Welmansschen Reaktion; über Sesamöl . . . .	749

	Seite
Über zwei trügerische Reaktionen bei der Prüfung auf Sesamöl; die Breinische Reaktion zum Nachweis von Sesamöl; physiologische und therapeutische Bedeutung des Jodipins; die Cottonseed-Ölindustrie in den Vereinigten Staaten von Amerika . . . . .	750
Untersuchung des Baumwollsamensöles auf eine Fälschung mit Maisöl; Prüfung der Halphenschen Farbenreaktion auf ihren Wert zum Nachweis des Baumwollsamensöles . . . . .	751
Zur Aufklärung der Halphenschen Farbenreaktion zur Identifizierung des Cottonöles; zur Kenntnis des Cedernußöles . . . . .	752
Über Oleum Cacao; zur Leinölanalyse; analytische Winke bezüglich der Verfälschung des süßen Mandelöles . . . . .	753
Über Maisöl; über Keimung der Olive . . . . .	754
Veränderung der Olivenpreßlinge bei verschiedener Aufbewahrung; freie Fettsäure im Olivenöl; das Olacidimeter . . . . .	755
Verhalten des Olivenöles in Fischkonserven; zur Frage der Giftigkeit der Preßkuchen, welche bei der Herstellung von Ricinusöl erhalten werden; Herstellung eines Lackes; das Öl von Carthamus tinctorius (Saffloröl) . . . . .	756
Telfairiaöl; Verfahren zur Verarbeitung von geronnenem Holzöl . .	757

#### Seifen: Wachsarten.

Bestimmung von freiem Alkali in Seifen . . . . .	757
Neue Methode zur Bestimmung des Gesamt-, des freien und des kohlensauren Alkalis in Seifen; Herstellung einer gelatineartigen Seife; Bestimmung des Zuckers in Glycerinseifen . . . . .	758
Verarbeitung von Wollfett auf Fettsäuren und Seifen einerseits und Fettalkohole bzw. Lanoglycerin andererseits; Herstellung einer unverseiften Harz enthaltenden, als Papierleim zu verwendenden Harzseife; Herstellung von Salmiakseife; Einwirkung des Wassers auf Heptylaminseifen . . . . .	759
Herstellung eiweißhaltiger Seife; zur Denaturierung des Alkohols für die Toiletteseifenindustrie; Herstellung eines Ersatzes von trockenem Öl durch Anwendung von Petroleum; Untersuchung von Bienenwachs . . . . .	760
Über Wachs; neue Modifikation der Hüblschen Methode zur Bestimmung der Säure- und Verseifungszahlen von Wachs . . . . .	761
Verfahren zur Erhöhung des Schmelzpunktes von Wachsarten und Teeren; Herstellung von Linoleumteppichen mittels einer Leim und Wachs enthaltenden Masse . . . . .	762

#### Thiosäuren. Sulfosäuren.

Anwesenheit von Eisenoxysulfocarbonat im Rhonewasser; Darstellung von xanthogensaurem Kalium für Nickelbestimmungen; amyloxanthogensaures Natrium in der qualitativen Analyse . . . . .	762
Herstellung einer konservierend wirkenden Anstrichmasse für Schiffsböden; Energie einiger Oxydsulfosäuren; Raumkonfiguration der Derivate des vierwertigen Schwefels . . . . .	763
Optisch-aktive Schwefelverbindungen: d-Methyläthylthetinplatinchlorid; über zwei neue Thetinderivate . . . . .	764
Kristallform des Methyläthyl- $\alpha$ -propionylthetinchloroplatinats . . . .	765

#### Aldehyde.

Darstellung von Aldehyden, insbesondere von Formaldehyd, durch Oxydation der entsprechenden Alkohole mit Luft unter Vermittlung einer Kontaktmasse; allgemein anwendbare maßanalytische Bestimmung der Aldehyde . . . . .	765
Ersatzmaterial für Ebonit; Vorkommen von Formaldehyd im Pflanzensaft; Reaktionen des Formaldehyds; über Ausscheidung und Bestimmung des Formaldehyds . . . . .	766



	Seite
Neue Verwendungsarten des Formaldehyds zu Zwecken der Wohnungsdesinfektion; Herstellung eines Desinfektionsmittels . . . . .	767
Konservierung von Fleisch mit Hilfe von gasförmigem Formaldehyd; über die Verbindungen mit einem Kohlenstoffatom und einige Reaktionen des Methanals; Halogenderivate des Hexamethylen-tetramins; über eine Farbenreaktion des Äthylaldehyds; Nachweis von Aldehyd im Gärungssessig; Darstellung von Äthylaldehyddisulfosäure; Kondensation von Acetaldehyd mit Propionaldehyd . . . . .	768
Kondensation von Isovaleraldehyd und Acetaldehyd; Schmelzpunkt von Chloralhydrat . . . . .	769
Siedepunkte von Mischungen von Chloral und Wasser; Darstellung von Dimethyläthylcarbinolchloral; Wirkung des Dormiols, eines neuen Schlafmittels; Bromalacetat, Chlorid und Bromid des Acetyl-bromals; Verbindungen von Bromal mit Formaldehyd . . . . .	770
Kondensation des Isobutyraldehyds mit Propionaldehyd . . . . .	771
Derivate des $\alpha$ -Nitro- $\beta$ -dinitropropionaldehyds . . . . .	772
Kondensation von Isobutyraldehyd und Crotonaldehyd; Einwirkung von Hydrazinhydrat auf Methyläthylacrolein; eine neue Farbreaktion für Citral und gewisse andere aromatische Verbindungen . . . . .	773
Die beiden raumisomeren Formen des Citrals . . . . .	774
Die aldehydischen Bestandteile des Verbenaöles und über Verbenon; Abbau des Glycolaldehyds . . . . .	775
Das Isodialdan (Tetraldan) von Wurtz; das Acetaldol; Einwirkung von Natronlauge auf das Propanal-2-methyl-2-oxy- . . . . .	776
Einwirkung von Kali auf 2-Dimethyl-3-oxypropionaldehyd; Nitromalonaldehyd . . . . .	777
Glycerinaldehyd . . . . .	778
Über den Halbaldehyd der Malonsäure . . . . .	780
 <b>Ketone.</b>	
Einwirkung des Caroschen Reagens auf Ketone . . . . .	780
Zur Kenntnis der Terpene und ätherischen Öle: Über Ringsprengung cyclischer Ketone . . . . .	782
Elektrolytische Oxydation von Ketoximen, eine neue Bildungsweise aliphatischer Nitrosoverbindungen . . . . .	784
Elektrosynthese von Diketonen u. Ketonen; Acetyldioxime der $\alpha$ -Diketone Gewinnung, Erstarrung, Prüfung des Acetons; chemische Dynamik der Acetonkondensation . . . . .	786
Einwirkung von Ammoniumcyanid auf Aceton; das Methyläthylketon Verwandlung von Ketonen in $\alpha$ -Diketone: Isopropylisobutylketon, $(CH_3)_2CH.CO.CH_2.CH:(CH_3)_2$ ; über Allylaceton . . . . .	788
Platinkohlenstoffverbindungen; Mesityloxyd . . . . .	789
Oxydation von Oximen ungesättigter Verbindungen; Methyl-2-hepten-4-on-6 und die Synthese einer aliphatischen Isogeraniumsäure . . . . .	790
Methylnonylketon; zwei Ketone mit Acetylenfunktionen, das Acetylnonanthyliden und das Benzoylönanthyliden, Überführung in $\beta$ -Diketone durch Hydratation . . . . .	791
Spaltung der Ketone mit Acetylenfunktion durch Alkalien; Derivate des Cyclopentans mit Hilfe von Adipinsäureäthylester und vollständige Synthese des Phorons der Camphersäure . . . . .	792
Camphenylon . . . . .	793
Über die Camphersäure: Synthese des 2,3,3-Trimethylcyclopentanons, eines Campherderivats . . . . .	794
Einwirkung von Monochloressigestern auf Natriumacetylaceton; bequeme Darstellung des Acetonylacetons; Synthese des höheren Homologen des Acetessigesters und Acetylacetons . . . . .	795
 <b>Sulfone.</b>	
Zum chemisch-toxikologischen Studium des Sulfonals und analoger Verbindungen; zur Kenntnis der Disulfone: Mercaptole und Sulfone der Diketone . . . . .	796

	Seite
Beweglichkeit der Wasserstoffatome in den Disulfonen, Trisulfonen und Tetrasulfonen . . . . .	797
<b>Kohlehydrate. Tetrosen, Pentosen und Hexosen.</b>	
Einwirkung von Wasserstoffsuperoxyd auf Kohlehydrate in Gegenwart von Eisenoxydsulfosalzen; Gärung schwer vergärbbarer Zuckerarten; Einwirkung des Milzbrandbazillus auf die Kohlehydrate . . . . .	798
Einige neue zur Zuckerklasse gehörige Derivate; Ureide, die sich von Zuckern ableiten . . . . .	799
Analyse von zuckerhaltigen Stoffen; Abhängigkeit der spezifischen Drehung des Zuckers von der Temperatur . . . . .	800
Quantitative Bestimmung der Zuckerarten mittels Fehlingscher Lösung; Glycolyse verschiedener Zucker; Darmresorption von Zuckern . . . . .	801
Zusammensetzung der finnischen Moosbeere; über den reduzierenden und invertierbaren Zucker, der in den Maisstengeln enthalten ist; Bestimmung reduzierender Zucker unter Anwendung einer Centrifuge . . . . .	802
Löslichkeitsverhältnisse von Osazonen . . . . .	803
Oxydation des Erythrits durch Sorbosebakterie, Bildung eines neuen Zuckers, der Erythulose; Wasserstoffanlagerung an Erythulose und Bereitung eines neuen Erythrits, d-Erythrit . . . . .	804
Isolierung der Pentose und Methylpentose; die Rhodeose, ein neuer Zucker aus der Reihe der Methylpentosen . . . . .	805
Harnpentose, ein optisch-inaktives, natürlich vorkommendes Kohlehydrat; Gärung der Pentosen; Verdauung und Assimilation von Pentosen und Furfuroiden . . . . .	806
Zur physiologischen Chemie der Pentosen und Methylpentosen; Verhalten einiger künstlicher Hexosen im Tierkörper . . . . .	807
Bildung von $\alpha$ - und $\beta$ -Acrose aus Glycolaldehyd, chemische Untersuchung von Astragalus caryocarpus; Kohlehydrate des Caragheenumoses . . . . .	808
Zuckerbestandteile des Xanthorhammins und Quercitrins; Gärung der Galactose und Anpassung der Hefe an diese Zuckerart; Überführung der Holzfaser in Dextrose . . . . .	809
Anwesenheit von Dextrose und Lävulose in den Rübenblättern; Untersuchungen darüber, ob in den Produkten der Hydrolyse des Holzes von Baumstämmen noch andere Zuckerarten vorhanden sind als Xylose und Dextrose . . . . .	810
Birotation der d-Glucose; Bestimmung der Zuckerarten bei Gegenwart von Dextrin . . . . .	811
Derivate des Traubenzuckers; Verbindungen der Fructose (Lävulose) mit den Haloidsalzen der Erdalkalimetalle, sowie über die Oxydation der Fructose; Abbau von d-Galactose und von Milchsucker (d-Lyxose und Galactoarabinose) . . . . .	812
d- und l-Sorbose ( $\psi$ -Tagatose) und ihre Konfiguration . . . . .	813
Die Natur der inaktiven Sorbose; Polarisierung und Reduktionskraft der Sorbose . . . . .	814
Verhalten des salzsauren Chitosamins im Tierkörper . . . . .	815
<b>Polysaccharide.</b>	
Mannogalactan und Lävulomannan, zwei neue Polysaccharide . . . . .	815
Zusammensetzung des Eiweißes und die Natur der Kohlehydrate der Sankt Ignatius-Bohne und der Nux vomica . . . . .	816
Das Reservekohlehydrat des Samens von Trifolium repens, von Luzerne und von Foenum graecum; Zusammensetzung des Sameneiweißes des amerikanischen Bohnenbaumes (Gleditschia triacanthos L., Leguminosen) . . . . .	817
Über die löslichen Fermente, die während der Keimung der Samen mit Harn eiweiß entstehen; Hydrolyse der Polysaccharide und Esterzersetzung unter der katalytischen Wirkung einiger Metalle; Verhältnis der Volumina von Zuckerlösungen vor und nach der Gärung . . . . .	818

	Seite
Verbreitung des Rohrzuckers in den Pflanzen; gleichzeitige Anwesenheit von Saccharose und Gentianose in der frischen Enzianwurzel; Stabilität von Saccharoselösungen; Einfluß der Temperatur auf die spezifische Drehung der Saccharose; über die Löslichkeit von Kalk in Zuckerlösungen . . . . .	819
Inversion des Rohrzuckers; Bestimmung der Inversionsfähigkeit der Rohrzucker; über den Gang der Inversion der Saccharose durch Mineralsäuren in bezug auf die Natur und die Intensität der Lichtstrahlen . . . . .	820
Über die Verminderung der Inversionsgeschwindigkeit bei Gegenwart der neutralen Salze der invertierenden Säuren durch Esterbildung; Inversion von Rohrzucker in verschiedenen pharmazeutischen Präparaten . . . . .	821
Neue Bestimmungsart des Wassers in Sirupen und ähnlichen Produkten; Formel zur Berechnung der Zusammensetzung von Sirupen in verschiedenen Sättigungszuständen bei verschiedenen Temperaturen . . . . .	822
Zur Frage der unbeschränkten Zulässigkeit des Stärkesirups für die Bereitung von Nahrungsmitteln; eine volumetrische Gehaltsbestimmung des Jodeisensirups; neue Klärmethode der Zuckerprodukte bei der Analyse . . . . .	823
Verfahren der Zurückführung des Zuckers der Abläufe in den Hauptsaft; Neuerung bei der Abscheidung von Zucker als Bleisaccharat; Neuerung beim Entfärben von Zuckerlösungen durch Zink und schweflige Säure . . . . .	824
Reinigung von Rüben-Diffusionsaft durch natürlichen kohlensauren Kalk neben Kalkmilch; Reinigung von Zuckersäften durch Elektrodialyse und mit Ozon, ferner mit Hilfe der Manganate alkalischer Erden und des elektrischen Stromes, sowie durch übermangansaurer Salze; Maischen von Kartoffeln und Melasse . . . . .	825
Optisch-aktive Substanzen der Dessauer Melasseschlempe; Reinigung von Melasse zum Zweck ihrer Verwendung bei der Preßhefeerzeugung und Spiritusfabrikation; Futtermittel aus Torf, Melasse und Magermilch; Nachweis von Rohrzucker in Milchsirup; Experimentaluntersuchungen über die Hydrolyse und Nutzbarmachung der Raffinose . . . . .	826
Kryoskopie der Rhamnose und der Rhamniotriionsäure von Tanret	827
Verbindungen und Eigenschaften der Trehalose . . . . .	828
 <b>Stärke. Dextrin. Gummi.</b>	
Über das J. Keilsche Verfahren zur gleichzeitigen Gewinnung von Stärke und Kleberteig für Bäckereizwecke . . . . .	828
Gewinnung von Stärke und Zuckersubstanzen aus den Früchten der Roßkastanie; natürliche und künstliche Stärkekörper . . . . .	829
Quellungs- und Benetzungserscheinungen; die spezifische Wärme der Weizenstärke als Funktion ihres Wassergehaltes und der Temperatur; Bestimmung des wahren Stärkegehaltes der Kartoffel . . . . .	830
Stärkebestimmung; Aufschließung von Stärke; Herstellung eines Ersatzes für Leim aus Stärke-, Säurebestimmung in Mehlen . . . . .	831
Sterilisieren und Bleichen von Getreide und Hülsenfrüchten oder deren Mehl; zur Physiologie des Glycogens; Bildung von Glycogen nach Galactosefütterung; Entstehung von Glycogen aus Eiweiß; das Leberglycogen während der Schwangerschaft; Umwandlung von Fett in Glycogen im Organismus . . . . .	832
Reindarstellung des Glycogens; über das Auftreten und Verschwinden des Glycogens in der Hefezelle; Bestimmung von Glycogen und dessen relativen Mengen in den verschiedenen Teilen des Pferdefleisches	833
Bestimmung des Glycogens nach Austin . . . . .	834
Bestimmung des Glycogens nach Külz und nach Pflüger-Nerking	835
Über das Oxydationsprodukt des Glycogens mit Brom; Saccharifizierungsdextrine; Darstellung und Eigenschaften des Diastase-Achroodextrins . . . . .	836

Erhöhung der Löslichkeit von Dextrin . . . . .	837
Über Tragant, ein Beitrag zur Kenntnis des Pflanzenschleimes . . .	838
Arabinose, Xylose und Fucose aus Tragant; Nachweis von Tragant und Dextrin in Kakao und Schokoladen und annähernde Bestimmung des Dextrins durch Polarisation . . . . .	839

## Cellulose.

Spezifische Wärme einiger organischen Substanzen; Cellulose, mercerisierte Cellulose, gefällte Cellulose, Hydrocellulose . . . . .	840
Bestimmung der Cellulose . . . . .	841
Bestimmung des Gehalts einiger Pflanzen und Pflanzenteile an Zellwandbestandteilen, an Hemicellulosen und an Cellulose; Fermentation der Cellulose . . . . .	842
Herstellung von in Ammoniak löslicher Kupferhydroxydcellulose; Anwendung der Cellulose zur Fabrikation künstlicher Seide; Darstellung von Celluloseestern; Acetylderivate der Cellulose und der Oxycellulose . . . . .	843
Über Oxycellulose und das Molekulargewicht der Cellulose; Oxycellulose aus Baumwolle, Flachs, Hanf und Ramis; Vorkommen von Mannocellulose im Holzgewebe der Gymnospermen . . . . .	844
Herstellung von Gewebefasern aus Cellulose als Ersatz für Seide; Verfahren, pflanzliche Fasern zu degummieren und ihnen ein seidenartiges Aussehen zu geben; Entrinden von Textilpflanzen und Beseitigen der gummiartigen verkittenden Bestandteile aus denselben; Entschälen vegetabilischer Fasern; Veredlung der Jute-faser; Zubereitung von Kokos- und ähnlicher Faser als Ersatz für Roßhaar . . . . .	845
Herstellung eines filzartigen Stoffes aus Cellulose, von Fäden, Bogen, Films aus Viscose, von Platten aus Tang, von Baumaterial aus Torfmasse und von Papiermasse aus dem Wurzelfilz des Schilfrohrs . . . . .	846
Reinigen und Bleichen von Torf für die Papierfabrikation; Verfahren, um photographische Platten und Papiere mit Kollodiumemulsion zur Kolorierung mit Eiweiß- und Wasserfarben jeder Art vorzubereiten; Verfahren, vegetabilisches Pergament zum Beschreiben und Bezeichnen geeignet zu machen; Herstellung erhabener Verzierungen auf Holz, Leder u. dgl.; Verfahren zum Imprägnieren von Holz; Herstellung von Lack aus Holz und ligninhaltigen Stoffen . . . . .	847
Sulfitcelluloseablauge; Verfahren zur Vernichtung der Sulfitzellstoffablaugen; Herstellung von Wichse; Verbrennung der Zellstoffablaugen; Untersuchung der Cellulosenitrate . . . . .	848
Reduktion der Nitrocellulosen; Stabilitätsproben für Schießbaumwolle und rauchloses Pulver; Herstellung von Schießpulver aus Nitrocellulose . . . . .	849
Herstellung einer unentzündlichen Celluloidmasse; Herstellung von ebenholzartigem Celluloid und einer celluloidähnlichen Masse; Behandlung von Celluloidwalzen zur Aufnahme phonographischer Aufzeichnungen; Imprägnieren von Geweben mit Celluloidlösungen von wechselnder Dichte und wechselndem Ölgehalt; automatischer Apparat zur Bestimmung der Pentosane . . . . .	850
Untersuchungen über Karamel . . . . .	851

## Amine.

Eine neue Synthese der sekundären Amine; zur Diagnose der primären und sekundären Aminbasen . . . . .	851
Acetylierung von primären und sekundären Aminen . . . . .	852
Reaktion zur Unterscheidung von verschiedenen substituierten Aminen der Grenzkohlenwasserstoffe; Versuch einer Untersuchung des Einflusses der Seitenketten auf die Eigenschaften der Kohlenstoffverbindungen mit offenen und geschlossenen Ketten; Über die Geschwindigkeit der Verbindung von gesättigten sekundären Aminen mit Bromhydrinen . . . . .	853

	Seite
Einwirkung von Wasserstoffsuperoxyd auf Fettamine; Einwirkung von Bromcyan auf tertiäre Amine . . . . .	854
Einwirkung von Silberoxyd auf Bromamine mit tertiärer Stellung der Amidogruppe . . . . .	855
Das Dimethylenamin und Diäthylhydroxylamin . . . . .	856
Das Bewadsche Triäthylaminoxid; Trennung des Neobornylamins von Bornylamin . . . . .	857
Über einige Amine, die den Campherkerneln enthalten . . . . .	858
Das Vinylamin der Camphergruppe; die wechselnde Veränderlichkeit der Flüchtigkeit in der Reihe der normalen und primären Diamine; Trimethylenäthylendiamin und Methylpiperazin . . . . .	859
Synthese des 1,8-Diaminopropan und 1,6-Diaminohexans aus Glutarsäure bzw. Korksäure . . . . .	860
Diaminohexan . . . . .	861
Synthese des 1,8-Diaminooctans aus dem Azid der Sebacinsäure . . . . .	862
Synthese des 1,2,3-Triaminopropan aus Tricarbaldehydsäure . . . . .	863
 <b>Amidoderivate von Alkoholen, Säuren, Aldehyden und Ketonen.</b>	
Bildung von Aminoalkoholen; Aminopropanol-(2,1) und Aminobutanol-(2,3) . . . . .	864
Aminoalkohole . . . . .	865
Darstellung von Aminoglycolen; die Benzoylverbindungen der bei der Spaltung der Eiweißkörper entstehenden Amidosäuren . . . . .	866
Über Aminosäuren . . . . .	867
Einfaches Verfahren zur Überführung der Amidofettsäuren in die entsprechenden Monochlorfettsäuren; über die Ester der Fettsäuren . . . . .	868
Ester von Aminofettsäuren . . . . .	869
Notiz über Glycocoll; Darstellung von Glycocollamidocarbonsäureestern . . . . .	870
Ein neues Derivat des Glycocolls; kristallographische und optische Eigenschaften der $\alpha$ -Acetamidopropionsäure; Spaltungen racemischer Aminosäuren in die optisch-aktiven Komponenten; über $\beta$ -Aminocrotonsäureester . . . . .	871
Bromaminocrotonsäureester; Synthese der $\alpha\delta$ -Diaminovaleriansäure . . . . .	872
Konstitution des Ornithins und des Lysins; zur Kenntnis der Hexonbasen und der Polyasparthasäuren . . . . .	874
Verunreinigte Brunnenwässer aus Guillotiére und Brotteau in Lyon; Auffindung, Bestimmung und Veränderungen des Cystins in den Schmutzwässern . . . . .	875
Reaktion zwischen p-diazobenzolsulfonsaurem Natrium und Eisencystinat in Schmutzwässern; Cystin und Tyrosin in Schmutzwässern . . . . .	876. 877
 <b>Cyansäuren.</b>	
Konstitution des Natriumcyanessigesters und Natriummethylcyanessigesters; Wirkung der Halogene auf Natriumcyanessigester; Kondensation von Ketonen mit Cyanessigester . . . . .	878
Synthesen neuer Glutarsäure- und Trimethylenderivate; Darstellung der $\beta$ -Alkyl- $\alpha$ -cyanocrotonsäureester, $\text{CH}_3 \cdot \text{COR} \cdot \text{C}(\text{CN}) \cdot \text{CO}_2\text{CH}_3$ , isomer mit den Acetoalkylcyanessigestern, $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CR}(\text{CN}) \cdot \text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$ , . . . . .	879
Einwirkung von Cyanwasserstoffsäure auf Ketipinsäureester . . . . .	880
 <b>Säureamide.</b>	
Zur Frage der Struktur der Säureamide . . . . .	880
Rhodanessigsäuren; Darstellung von Carbaminsäureestern sekundärer Alkohole . . . . .	881
Darstellung von Harnstoff aus Guanidin; über den Chemismus der vitalen Harnstoffbildung; Methylisoharnstoff; Darstellungsweise des Hydantoin; Darstellung eines Guanidin- und eines Pyrimidinderivates . . . . .	882

	Seite
Zur Physiologie des Kreatinins, Kristallform des Histidindichlorids; Bildung von Arginin in den Koniferen; zur Frage des Arginins; Vorkommen von Arginin in der Milz . . . . .	883
Das Oxim des Mesoxamids und einige verwandte Verbindungen; über l-Asparagin; Kristallform des Tetraacetylhydrazids . . . . .	884
<b>Analyse des Harns.</b>	
Studium der numerischen Beziehung zwischen der Dichte und dem Gewicht von festen Stoffen in Lösung von Urin . . . . .	884
Absorption von freiem Sauerstoff durch den normalen Harn; Acidität des Harns; Methode der Bestimmung der reduzierenden Kraft des Harns . . . . .	885
Beziehung des Reduktionsvermögens des normalen Harns zu der Menge gewisser vorhandener stickstoffhaltiger Verbindungen; Bestimmung von leicht abspaltbarem Schwefel durch den Harn; Einfluß größerer Wassermengen auf die Stickstoffausscheidung beim Menschen; Bestimmung des Amidosäurestickstoffs im Harn; organische Phosphorverbindungen im Säuglingsharn und ihr Ursprung und ihre Bedeutung für den Stoffwechsel; Ausscheidung des Natriumkakodylats durch den Harn nach Aufnahme auf gastrischem Wege . . . . .	886
Beziehungen des Harns zum Bluteisen; einfache und zuverlässige Methode zur Bestimmung des Quecksilbers im Harn; klinische Bestimmung des Quecksilbers im Harn und die Ausscheidung dieses Metalls bei mit löslichem metallischem Quecksilber behandelten Kranken . . . . .	887
Nachweis und Bestimmung des Quecksilbers im Harn; Bestimmung der Oxalsäure und das Vorkommen von Oxalursäure im Harn; Nachweis und Vorkommen der Acetessigsäure im pathologischen Harn . . . . .	888
Hippursäurebestimmung; Nachweis gepaarter Glucuronsäuren und ihr Vorkommen im normalen Harn; die Bedeutung der Glucuronsäure für die Phenylhydrazinprobe im Harn; Harnstoffbestimmung im Harn; klinisches Urometer mit direkter Ablesung; neues Urometer zur klinischen Bestimmung des Harns . . . . .	889
Ein neues Prinzip des Urometers; Einfluß der Glucose auf die Bestimmung des Harnstoffs mit Hypobromit; einige seltenere Formen der Harnsäure . . . . .	890
Fällbarkeit der Harnsäure durch Chlorbaryum; Bestimmung der Harnsäure sowie der Purinbasen (Alloxurbasen) im Harn; Zusammensetzung von Nierensteinen . . . . .	891
Bestimmung und Nachweis von Zucker im Harn; Fehlerquelle beim Nachweis des Zuckers im Harn mittels Fehlingscher Lösung; die Neumannsche Modifikation der Fischerschen Phenylhydrazinprobe zum Nachweis von Zucker im Harn; über die Dauer der Hefegärung in zuckerhaltigen Urinen . . . . .	892
Nachweis von kleinen Mengen Zucker im Harn; Zuckerbestimmung mit dem Eintauchrefraktometer . . . . .	893
Bestimmung des Zuckers im diabetischen Harn; Acetonglycosurie; Glycosimeter; Nachweis des Phenetidins im Harn; zur Kenntnis des Wesens der Ehrlichschen Diazoreaktion . . . . .	894
Oxydation von Urin; die Phenole und Indican; Indicanurie infolge von Oxalsäurewirkung; Nachweis von Indican im pathologischen Harn; über die bei der Behandlung des Harnindicans mit Ferrichloridsalzsäure auftretenden rotbraunen Farbstoffe; Ochronose und Melaninharn; über einige interessante Harne; das Urein des Dr. Moor und seine physiologischen Wirkungen . . . . .	895
Nachweis von Urobilin im Harn; gewisse Besonderheiten im Harn von Vegetariern; über zuckerzerstörende Eigenschaften des menschlichen Pankreas (post mortem) und des Harns; Nachweis von Albumin im Harn . . . . .	896

Normales Harnweiß; klinische Untersuchung und Bestimmung von Eiweiß im Harn . . . . .	897
---	-----

### Uracil- und Puringruppe.

Elektrolytische Reduktion von Barbitursäure; Methylviolursäure und Methylidilursäure . . . . .	897
Das Thymin und seine Darstellung . . . . .	898
Konstitution des Thymins; Nachweis von Harnsäure und Purinbasen im Blut und in tierischen Organen . . . . .	899
Quantitative Reaktion bei den Ureiden und Purinderivaten; Untersuchungen über die Harnsäurereihe; synthetischer Aufbau der Harnsäure, des Xanthins, Theobromins, Theophyllins und Coffeins aus der Cyanessigsäure . . . . .	900
Stellung der Purinkörper im menschlichen Stoffwechsel: Über die endogenen und exogenen Harnpurine des Menschen; Darstellung von Chlorparaxanthin aus 1,7-Dimethylharnsäure; Darstellung sauerstoffärmerer Basen aus alkylierten Xanthinen durch elektrolytische Reduktion in saurer Lösung; 1-Methylxanthin . . . . .	901
Wirkung des 7- und 8-Methylxanthins; 8-Methyl-desoxyxanthin und Desoxyheteroxanthin; Physiologie und Pharmakologie der Coffeegruppe; Wirkung des Coffeins und des Theobromins auf das Herz; Aufschließen von Kolanüssen mit phosphorsaurem Natron . . . . .	902
Einwirkung von Jodäthyl auf Coffein; Darstellung von Derivaten des (8 <sup>1</sup> )-Hydroxycoffeins; Verfälschung des gebrannten Kaffees mittels Zusatz von Wasser und Borax . . . . .	903
Untersuchung des Tees; Verhalten und Reaktionen der Harnsäure und ihrer Salze; physikalisch-chemische Untersuchungen über das Verhalten der Harnsäure und ihrer Salze in Lösungen . . . . .	904
Zur Kenntnis der Harnsäuresalze; Einwirkung von Jodlösungen und alkalischer Permanganatlösung auf Harnsäure; Darstellung methylierter Harnsäuren; Darstellung von Monoformaldehydverbindungen alkylierter Harnsäuren; Darstellung alkylierter Oxymethylenharnsäuren . . . . .	905
Darstellung einer 8-Methylharnsäure; 9-Äthylharnsäure; neue Synthese des Guanins und Xanthins . . . . .	906

### Säurenitrile.

Nachweis von Blausäure und giftigen Cyaniden bei Anwesenheit von Ferrocyanverbindungen in der toxikologisch-chemischen Analyse; Nitriladditionen an Trichlortripyridinchrom und Dirhodanotdiäthylendiaminchromsalze . . . . .	907
Über eine eigentümliche Aufspaltung des Campherringes; Konstitution der $\beta$ -Camphernitrilsäure . . . . .	908
Neue Bildung von Kanarin; das Chrysean . . . . .	909

### Diazoverbindungen.

Polymerisationsprodukte aus Diazoessigester . . . . .	909. 910. 911. 912
Symmetrisches N-Dihydratetrazin . . . . .	913
Bisazoxyessigsäure, Bisazoxymethan und Hydrazinessigsäure . . . . .	914
Das sogenannte Diazoguanidin . . . . .	915. 916
Diazocoffein . . . . .	917
Diazo- und Azoverbindungen vom Coffein . . . . .	918

### Phosphor-Antimonverbindungen. Metallorganische Verbindungen.

Phosphorquecksilber und Phosphoniumverbindungen; Einwirkung von Antimonquecksilber auf Methyljodid und Propyljodid . . . . .	919
Darstellung von Zinkäthyl; über das Mercarbid $C_4H_6O_4H_2$ . . . . .	920

Asymmetrische, optisch-aktive Zinnverbindungen, d-Methyläthyl-n-propylzinnjodid; die Racemisierung optisch-aktiver Zinnverbindungen, d-Methyläthylpropylzinn-d-bromcamphersulfonat . . . . .	921
--	-----

### Aromatische Reihe.

#### Allgemeines.

Betrachtungen über die Isomerie in der aromatischen Reihe; Zahlenstudien in der Naphtalinreihe; Isomeriezahlen beim Naphtalin . .	922
Einige noch wenig berücksichtigte Schlussfolgerungen aus der Atomtheorie; Dampfspannungen einer Reihe von Benzolkörpern . . .	923
Beziehung zwischen der Konstitution und der Fluorescenz einiger Substanzen . . . . .	924
Untersuchungen über das Ringsystem des Benzols . . . . .	925
Ultraviolette Absorptionsspektren einiger Kohlenstoffverbindungen mit geschlossener Kette: Dimethylpyrazin, Hexamethylen und Tetrahydrobenzol; Versuche, optisch-aktive Substanzen aus optisch-inaktiven zu erzeugen . . . . .	926
Dissoziation von Benzolverbindungen . . . . .	927
Zum Studium der Dissoziation der gelösten Körper; tautomere Umwandlungen in Lösungen . . . . .	928
Zur Frage der isomorphen Vertretung von Halogen und Hydroxyl .	929
Chemisch-kristallographische Notizen; kristallographische Untersuchung einiger organischer Verbindungen . . . . .	931
Kristallformen des Methyläthers, des Dibrom-p-oxy-mesitylalkohols und des p-p-Dimethylbenzols . . . . .	932
Über die Funktion der charakteristischen m-orientierenden Gruppen; über die Sauerstoffaktivierung . . . . .	933
Freiwillige Oxydation; Nitrierung der Disubstitutionsprodukte des Benzols; neue Methode der Methylierung; Versuch der Untersuchung des Einflusses der Seitenketten auf die Eigenschaften der Kohlenstoffverbindungen mit offenen und geschlossenen Ketten .	935
Benzolsulfamide primärer Basen und die Benutzung der Hinsberg'schen Reaktion zu Konstitutionsbestimmungen; Benzolsulfamide primärer Basen . . . . .	937
Über einige Ammoniumverbindungen, zur Theorie der sogenannten Ammoniumalkoholate . . . . .	938
Über die Stärke einiger organischer Säuren ohne Carboxylgruppe . .	939
Geschwindigkeit der intramolekularen Umlagerung der Bromamide unter dem Einflusse eines Alkalis; osmophile Gruppen . . . . .	940
Einwirkung von Hydrazinhydrat auf einige Lactone . . . . .	941

#### Kohlenwasserstoffe.

Mikrochemische Unterscheidung der Kohlenwasserstoffe des Steinkohlenteers; magnetische Susceptibilität organischer Substanzen der aromatischen Reihe; Brechungsvermögen einiger Kohlenwasserstoffe mit kondensierten Benzolkernen . . . . .	942
Über das Refraktions- und magnetische Rotationsvermögen einiger Benzolkohlenwasserstoffe, das Refraktionsvermögen von Mischungen und eine verbesserte Methode der Spektrometerskalenablesung . .	943
Zersetzung visköser Körper (Schmieröle) durch Destillation unter Druck	944
Zusammensetzung einiger Steinkohlenteere aus amerikanischen Gaswerken; die chemischen Funktionen der Schwefelsäure und ihre physikalische Bedeutung bei der Braunkohlenteerreinigung; Darstellung von fast geruchlosen, in Wasser löslichen Teerpräparaten	945
Untersuchung von Brikettpech; Nachweis von Benzol in den regenerierten Alkoholen . . . . .	946
Verhalten eines Gemenges von Benzoldampf und Wasserstoff zu Platin und Palladiumschwarz; elektrolytische Oxydation des Toluols; Synthese von Homologen des Diphenylmethans durch Oxydation von Toluol und seinen Homologen . . . . .	947



	Seite
Sekundäres Butylbenzol . . . . .	948
Das ätherische Öl des Holzes der Tanne; über drei normale Butyltoluole; Inden- und Cumaronharz . . . . .	949
Neue Synthesen von Inden . . . . .	950
Alkylierung des Indens; Bestimmung des Naphtalins im Steinkohlengase . . . . .	951
Naphtalindampf im Steinkohlengas; Ablagerung von Naphtalin in Gas-Haupt- und Anschlußrohren; der Maximaldruck des Naphtalindampfes; zur Aufklärung der Wurtz-Fittigschen Synthese; Brommesitylen und Natrium, Mesitylbromid und Natrium . . . . .	952. 953
Kristallform des Tolans; Gewinnung eines hochprozentigen Anthracens aus Bohanthracen; Reinigen von Anthracen; ein Beispiel von dreiwertigem Kohlenstoff-Triphenylmethyl . . . . .	954

### Halogenderivate.

Zersetzung der organischen Halogenverbindungen in amylalkoholischer Lösung durch Auflösen von Natrium; über eine Gesetzmäßigkeit bei der Abspaltung von Halogen aus dem Benzolkern . . . . .	955
Bromierung und Jodierung fettaromatischer Kohlenwasserstoffe . . . . .	956
Einige Fluorderivate des Toluols . . . . .	957
Einwirkung von Chlormonoxyd auf Benzol; über $\alpha\beta$ -Dichlorstyrole und einige Acetylene . . . . .	958. 959
Darstellung des Triphenylchlormethans; dynamische Beobachtungen der Bromierung des Benzols . . . . .	960
Pentabrombenzol; neue Darstellungsweise von Jodoso- und Jododerivaten . . . . .	961
Direkte Oxydation von Jodarylen . . . . .	962
Jodoniumverbindungen vom Typus $JB'R''R'''$ und die Konfiguration des Jodatoms; über as-Jodoso-, Jodo- und Jodoniumverbindungen aus m-Xylol . . . . .	963
Jodoso-, Jodo- und Jodiniumverbindungen, die sich von Jod- und Chlorjodmesitylen ableiten . . . . .	964
$\alpha$ -Naphtyljodidchlorid, $\alpha$ -Jodosonaphtalin, $\alpha, \alpha$ -Dijod- $\alpha, \alpha$ -dinaphtyl, $\alpha$ -Naphtylphenyljodiniumhydroxyd und Derivate derselben . . . . .	965

### Nitroso- und Nitroderivate.

Darstellung von Nitroso- und Nitroverbindungen aus primären aromatischen Monaminen; eine Reaktion der Nitrosoderivate; Einwirkung wässriger Natronlauge auf Nitrosobenzol . . . . .	966
Nitroderivate von o-Dinitrotoluol und o-Dinitrosoxytol . . . . .	967
Nitrodinitrosotoluol bzw. -xylol . . . . .	968
Verhalten der in Ameisensäure gelösten Nitroderivate; elektrochemische Reduktion aromatischer Mononitrokörper in schwach alkalischer Lösung . . . . .	969
Elektrische Reduktion von Nichtelektrolyten . . . . .	970
Reduktionsvorgang bei der elektrischen Reduktion des Nitrobenzols . . . . .	971
Elektrolytische Reduktion der Nitrokörper; Anwendung der reduzierenden Wirkung hydroschwefiger Säure; über einige tertiäre Heptanaphtenderivate . . . . .	972
Über die Salze von Nitroverbindungen mit Stickstoffbasen und die Möglichkeit der Trennung der Nitroverbindungen verschiedener Typen; über die gleichzeitige Bildung isomerer Substitutionsprodukte des Benzols . . . . .	973
Einwirkung konzentrierter Salpetersäure auf Brombenzol; Darstellung von o-Chlor-o-nitrotoluol . . . . .	974
Darstellung von o-Chlor-o-nitrobenzylbromid; Nitrierung des m-Chlortoluols . . . . .	975
Nitrierung des Nitrobenzols; Darstellung von symmetrischem Dinitrochlorbenzol; Umlagerungen aromatischer Nitroverbindungen . . . . .	976
Nitroanthracen . . . . .	977
Einwirkung von salpetriger Säure auf Phenanthren . . . . .	978

## Schwefelderivate der Kohlenwasserstoffe.

Darstellung von Sulfosäuren . . . . .	Seite 978
Allgemeine Methode, mit Hilfe von Disulfiden Sulfoderivate zu erhalten; Reindarstellung aromatischer Sulfosäuren; Isolierung von Sulfosäuren durch Vakuumdestillation . . . . .	979
Über die Abspaltung bzw. den Ersatz der Sulfogruppen in Naphtalinderivaten durch nascierendes Cl; einige Derivate des m-Nitrobenzyls . . . . .	980
Benzolstearinsulfonsäure und andere Sulfonsäuren, welche das Stearinsäureradikal enthalten; Darstellung von Dinitrostilbendisulfosäure aus p-Nitrotoluolsulfosäure . . . . .	981
Darstellung von Farbstoffen der Stilbenreihe; alkylthiosulfonierte Acetessigester . . . . .	982

## Aminoderivate.

Mechanismus der Umlagerung von Arylhydroxylaminen in Amidophenole; Einwirkung der Alkalien auf Arylhydroxylamine; Einwirkung von Formaldehyd auf $\beta$ -Arylhydroxylamine . . . . .	983. 984
Einwirkung von Diazomethan auf $\beta$ -Arylhydroxylamine; Oxydation wässriger Arylhydroxylaminlösungen durch den Luftsauerstoff . . . . .	985
Neue Hydroxylaminabkömmlinge der Ameisensäure . . . . .	986
Einwirkung von Luft und Wasser auf $\beta$ -Benzylhydroxylamin . . . . .	987
Über 2,4-Dimethylphenylhydroxylamin und über 2,4-Dimethylchinol Mesitylhydroxylamin und Nitrosomesitylen . . . . .	988
Elektrische Reduktion einiger Nitrokörper . . . . .	989
Doppelsalze des Wismuthchlorids mit einigen organischen Basen; Verbindungen von Metallsalzen mit einigen aromatischen Aminen . . . . .	991
Über einige Verbindungen, welche aus Salzen mit Aminen und Pyridinbasen entstehen . . . . .	992
Direkte Einführung von Nitrogruppen in die Seitenkette aromatischer Aminbasen . . . . .	993
Anhydrierung salpetersaurer Aminbasen zu Nitraminen (Diazosäuren) . . . . .	994
Einwirkung von Cyan auf aromatische Amine . . . . .	995
Einwirkung von Methylenchlorhydrin auf die aromatischen Amine . . . . .	996
Die „Phosphorylierung“ aromatischer Basen . . . . .	997
Einwirkung von Phosphorsulfochlorid auf aromatische Amine bei Gegenwart von Alkali; Umwandlung von Nitrobenzol in Anilin durch ein reduzierendes und hydrierendes Ferment im Organismus; Explosion eines Anilinreduktionsapparates . . . . .	998
Zur Oxydation des Anilins; Einwirkung von Formaldehyd auf o-Nitranilin . . . . .	999. 1000
Elektrolytische Reduktion des p-Nitroanilins; Darstellung von o-Chlorp-nitranilin . . . . .	1001
Neue stereoisomere sogenannte Schiffsche Basen; Methode der Trennung der verschiedenen Isomeren im gewöhnlichen Handelsxyloidin; m-Xylamin und m-Methylphenyläthylamin . . . . .	1002
Derivate des Butylxylols . . . . .	1003
Isomere, partiell racemische Salze mit fünfwertigem Stickstoff . . . . .	1004
Inversion der optisch-aktiven $\alpha$ -Tetrahydro- $\beta$ -naphtylamine, dargestellt mit Hilfe der Dextro- und Lävobromcamphersulfonsäuren . . . . .	1005
Ersatz der Amidogruppe des $\alpha$ -Naphtylamins durch die Hydroxylgruppe; 1,4-Chlornaphtylamin; Einwirkung von Formaldehyd auf Amine der Naphtalinreihe . . . . .	1006
Alkylierung von Basen; Reaktionen substituierter Aniline; Darstellung von Kondensationsprodukten aus p-Nitrosoverbindungen sekundärer und tertiärer aromatischer Amine und Methylverbindungen; Nitrosamine methylierter Nitraneline . . . . .	1007
Nitrosomethylpikramid; Dinitrophenylmethylnitrosamin . . . . .	1008
Einwirkung von Formaldehyd auf Monomethylanilin; zwei isomere Dinitromethyl-p-toluidine . . . . .	1009. 1010

	Seite
Einige Derivate des Cyklopentadiens . . . . .	1011
Einwirkung des Chloressigsäuremethyläthers auf die tertiären Basen; Einwirkung von Bromcyan auf Dimethyl- und Diäthylanilin; Einwirkung von Bromcyan auf primäre Amine . . . . .	1012
Kondensationen von aromatischen Nitrosoverbindungen mit Methylenderivaten . . . . .	1013
Darstellung zweier Derivate des Diphenylamins . . . . .	1014
Darstellung von p-Oxy-p'-amido-o'-oxydiphenylamin aus p-Oxy-p'-amidodiphenylamin-o'-sulfosäure; Darstellung von Oxybenzylanilin und Homologen; neue Bildungsweise der Isodiazotate . . .	1015
Oxybenzylnitrosamin . . . . .	1016
Darstellung von Nitrobenzylanilinsulfosäuren und ihren Homologen; Konstitution des Di-p-brombenzylcyanamids; Darstellung von $\beta$ -Dinaphtylamin und dessen Derivaten; zur Stereochemie des fünfwertigen Stickstoffs . . . . .	1017
Bildung der quaternären Ammoniumverbindungen bei den Homologen des Anilins . . . . .	1018
Bildung quaternärer Ammoniumverbindungen bei den gebromten Homologen des Anilins . . . . .	1019
 <b>Anilidosäuren. Anilide.</b>	
Über einige Anilide und Aniline . . . . .	1020
Substituierte Stickstoffchloride und ihre Beziehung zur Substitution von Halogen in Aniliden und Anilinen; Anilide von Alkylsulfonessigsäuren . . . . .	1021
Einwirkung von Nitrosacylaminen auf primäre Basen; Einwirkung von Formaldehyd auf Säureanilide . . . . .	1022
Umlagerung von Imidoäthern durch Hitze; orthosubstituierte Stickstoffchloride und -bromide und der Eintritt von Halogen in die Orthostellung bei der Umlagerung der Stickstoffchloride; Stickstoffchloride, die sich von m-Chloracetanilid ableiten, und ihre Umsetzungen . . . . .	1023
Phenylacetylchloramin und analoge Verbindungen . . . . .	1024
Substituierte Stickstoffchloride und -bromide, welche sich vom o-, m- und p-Nitroacetanilin herleiten . . . . .	1025
Einwirkung von Kaliumsulfhydrat, Kaliumcyanid und Kaliumrhodanid auf Chloracetylanilide . . . . .	1026
Einwirkung von Kaliumrhodanid auf Chloracetanilide; substituierte Stickstoffchloride und -bromide, die sich vom o- und p-Acettoluid ableiten; Chlorierung des m-Acettoluids . . . . .	1027
Sulfonsäuren der Acetoxylyde; Racemisierung, die bei der Bildung von Benzyliden-, Benzoyl- und Acetylderivaten von d-ac-Tetrahydro- $\beta$ -naphtylamin eintritt . . . . .	1028
Einwirkung von Natriumalkoholat auf Anilinoessigsäureester; p- und o-Toluidoessigsäure und $\alpha$ -p- und $\alpha$ -o-Toluidopropionsäure . . .	1029
Darstellung von Hydrocyncarbodiphenylimid aus Thiocarbanilid; Oxyäthylidenoxanilid . . . . .	1030
Einwirkung von salpetriger Säure auf Anilidomalonsäureäthylester; Maleinanilid; Einwirkung von Acetondicarbon säureester auf Anilin	1031
Kondensationsprodukte von Aminen mit Campheroxalsäure . . . .	1032
Phenylcamphorformamin carbonsäure . . . . .	1033
Phenylcyanamid; Darstellung eines Thioamids von der Formel $(C_6H_5NH)C(NC_6H_5).CSNH_2$ ; Einwirkung von Phenylisocyanat auf Aminocrotonsäureester . . . . .	1034
Verhalten von Phenyl-i-cyanat gegen Acetessigester; über die Absorptionsspektren des o-Oxycarbanils und seiner Alkylderivate mit Bezug auf Tautomerie . . . . .	1035
Wirkung des Benzylsenföles auf das Wachstum des Kahmpilzes; über die molekulare Umlagerung von disubstituierten Thioncarbaminsäureestern: Phenylimidothiocarbonsäurederivate und Thiosemicarbazidsäureester . . . . .	1036

Thioncarbaminsäureester . . . . .	1037
Imidothiolkohlsäureester . . . . .	1038
Beziehungen der Knallsäure zur Isocyansäure und die Bildung von Phenylurethan aus Phenol- und Knallquecksilber; o-Oxyphenylurethan und o-Aminophenyläthylcarbonat . . . . .	1039
Methylisoharnstoff; Einwirkung der Urethane auf primäre Benzamide	1040
Darstellung von freie Hydroxylgruppen enthaltenden Harnstoffen der Naphtalinreihe . . . . .	1041
Einwirkung von Urethan auf aromatische Amine; Pseudoharnstoffe . . . . .	1042, 1043
Einige isomere Acetylthioharnstoffe der Naphtalinreihe; Verhalten der isomeren Acetylthioharnstoffe gegen Natronlauge; neue bequeme Darstellung aromatischer Sulfoharnstoffe . . . . .	1044
Einwirkung von Chloressigsäure und Chloraceton auf Thiocarbamilide und Thiosemicarbazide; Einwirkung saurer Beagenzien auf substituierte Harnstoffe . . . . .	1045
Über Carbamid-, Thiocarbamid-, Acylthiocarbamidimidoester und Carbamidamidine . . . . .	1046, 1047
Verwandlung der $\alpha$ -Aminosäuren in Phenylhydantoine; Produkte der Einwirkung von Hydrazin auf Thioharnstoffe . . . . .	1048, 1049
Darstellung einiger phenylierter Guanidine aus Diphenylcyanamid; aromatische Derivate der Harnsäure . . . . .	1050
Über das 9-Phenylpurin . . . . .	1051
-	
<b>Amine mit 2 und mehr At. Stickstoff.</b>	-
Über Chlor-m-phenylendiamin . . . . .	1052
Zur Chemie aromatischer Metadiamine . . . . .	1053
Direkte Nitrosierung eines aromatischen Amins; Darstellung substantiver Baumwollfarbstoffe mittels Nitro-m-phenylendiaminsulfosäure	1054
Darstellung eines Kondensationsproduktes aus p-Amidodimethylanilin-thiosulfosäure und Dinitrochlorbenzol; über tertiäre aromatische Amine; Bildungs- und Festigkeitsverhältnisse gewisser Säureamide . . . . .	1055
Einwirkung von Bromnitrobenzolen auf p-Phenylendiamin; über die Basizitätsdifferenz der beiden Amidogruppen substituierter Diamine: m-Tolylendiamin . . . . .	1056
Darstellung einer Monosulfosäure des Monacet- $\alpha$ , $\alpha$ -naphtylendiamins; elektrolitische Darstellung des Benzidins . . . . .	1057
Über oo-Dichlorbenzidin . . . . .	1058
Darstellung von p-Diamidostilben, von Diphenylmethanderivaten, von Alkylderivaten des p-Amidobenzylanilins und seiner Homologen, von in der $\text{CH}_2$ -Gruppe substituierten Amidobenzylalphylaminen und Homologen und von Diphenylmethanderivaten aus p- und o-Aminobenzylanilin, sowie deren Homologen . . . . .	1059
Diphenyl- und Dialphyläthylendiamin, deren Nitroderivate, Nitrate und Mercurichloride . . . . .	1060
Einwirkung von Tetramethyldiamidobenzophenon auf $\alpha$ -Dinaphtylbenzidin; Darstellung von Isonitrosoäthyldiphenylamidin; diamidiertes Dixenylamin . . . . .	1061
Amidoamidine der Naphtalinreihe . . . . .	1062
-	
<b>Phenole mit 1 At. Sauerstoff.</b>	-
Einwirkung von Wasserstoffsuperoxyd auf ungesättigte Kohlenwasserstoffe; ein neues Reagens auf Phenylverbindungen . . . . .	1063
Eine neue Farbenreaktion zur Unterscheidung zwischen gewissen isomeren Allyl- und Propenylphenolen; zur Kenntnis der Millon-schen Reaktion; über die bei der Jodierung der Phenole entstehenden Körper . . . . .	1064
Acetale der Phenole; Schwefligsäureäther der aromatischen Reihe . .	1065

	Seite
Über ein allgemeines Verfahren zur Herstellung der gemischten Kohlensäureäther der Phenole und der Alkohole und über einige dieser Äther . . . . .	1066
Darstellung von Oxyphenoxacetsäuren; Darstellung der sauren Phenol-ester zweibasischer organischer Säuren; Einwirkung von Äthylidenchlorid auf Phenole . . . . .	1067
Über einige kristallisierte Verbindungen des Succinimids mit Phenolen; Darstellung von Kondensationsprodukten aus Allozan und Phenolen; Einwirkung von Phenolen auf Äthylphenylpropiolat und Äthylacetylendicarboxylat . . . . .	1068
Kondensation von Estern mit Phenolen der Acetylenreihe: Synthese von Benzo- $\gamma$ -pyron . . . . .	1069
Zur Untersuchung des Kreosots . . . . .	1070
Einige sekundäre Heptanaphenderivate . . . . .	1071
Gefrierpunktskurve für Wasser, welches Salzsäure und Phenol enthält; über das System Wasser, Phenol und Salzsäure; einige Gleichgewichte im System Wasser, Phenol und d-Weinsäure oder Traubensäure; Gleichgewichte im System Wasser, Phenol und Aceton . . . . .	1072
Einwirkung von Bromcyan auf Phenol; Phenoxypropionsäuren und Derivate . . . . .	1073
$\alpha$ -Phenoxybuttersäure, -isobuttersäure und -isovaleriansäure und deren Ester; Nachweis und Bestimmung des Dulcins in Nahrungsmitteln . . . . .	1074
Derivate des Phenyläthers; Einwirkung von salpetriger Säure auf Brom- und Chlorderivate von Phenolen . . . . .	1075
Derivate von gechlorten und gebromten Phenolen und Übersicht der quantitativen Umsetzungen von Natriumverbindungen einwertiger Phenole mit $\alpha$ -Bromfettsäureäthylestern; über einige Chloranisidine und das m-Chloranisol . . . . .	1076
Einige Methoxychlorstyrole; zur Konstitution des Tribromphenolbroms; Darstellung des Pentachlorphenols . . . . .	1077
Einige Pentachlorphenolate; Einwirkung von Diazobenzolchlorid auf alkalische Nitrosophenollösungen . . . . .	1078
Einwirkung von Diazobenzol auf Nitrosophenole . . . . .	1079
p-Nitrophenol als Indikator; die drei Natriumnitrophenolate . . . . .	1080
Konstitution der Metapurpursäure; Zusammensetzung der isopurpursäuren Salze . . . . .	1081
Konstitution der Isopurpursäure . . . . .	1082
Farbe der Pikrinsäure und ihrer Lösungen; stereochemische Beobachtungen über das Verhalten von Pikrylchlorid gegen aromatische Amine . . . . .	1083
Über einige aus Nitroverbindungen abgeleitete gefärbte Körper . . . . .	1084
Trennung von m- und p-Kresol; Verwendbarkeit des Bromsubstitutionsvermögens der Kresole zu deren quantitativen Bestimmung; Bestimmung von Metakresol in Kresolgemischen . . . . .	1085
Die drei Natriumkresolate und $\alpha$ -Bromfettsäureester . . . . .	1086
Darstellung von Trijod-m-kresol; über eine Atomwanderung; Natriumxylenolate und $\alpha$ -Bromfettsäureester . . . . .	1087
Einwirkung von Äthylnitrit auf trisubstituierte Phenole . . . . .	1088
Carvacrol-, Thymol-, Pseudocumenolnatrium und $\alpha$ -Bromfettsäureester . . . . .	1089
Homologe Phenole und $\alpha$ -Bromfettsäureester . . . . .	1090
Darstellung von Monojodthymol; das Trinitrothymol und Derivate; zur Kenntnis des Hydrindens und über ein neues Oxyhydrinden . . . . .	1091
Über Hydrinden; Anethol und seine Isomeren . . . . .	1092
Oxydation des Anethols und analoger Körper (Isosafrol, Isoapiol, Isomethyl Eugenol usw.), die eine Propenylseitenkette enthalten; 2,6-Diphenyl-4-nitrophenol und 2-Phenyl-4-nitrophenol; synthetische Versuche in der Phenanthrenreihe; Synthese von (1)- und (3)-Methoxyphenanthren . . . . .	1093.
Synthese von 4-Oxyphenanthren . . . . .	1095

## Aminophenole.

	Seite
Nitrierung von Acetamino-o-phenylacetat (Diacetyl-o-aminophenol); molekulare Umlagerung von o-Aminophenyläthylcarbonat in o-Oxyphenylurethan . . . . .	1096
Über Kryofin . . . . .	1097
Darstellung schwarzer substantiver Baumwollfarbstoffe . . . . .	1098

## Naphtol.

Über feste Lösungen; Addition von Aldehydammoniakbasen an Naphtole	1098
Allgemeine Kondensationsreaktion zwischen $\beta$ -Naphtol, Aldehyd und Ammoniak . . . . .	1099
Natriumnaphtolate und $\alpha$ -Bromfettsäureester; Ätherifikation von Ab- kömmlingen des $\beta$ -Naphtols . . . . .	1100
Darstellung von Nitrosonaphtoldisulfosäuren aus $\alpha, \alpha'$ -Dinitronaphtalin- $\beta, \beta'$ -disulfosäure . . . . .	1101
Einwirkung von salpetriger Säure auf $\alpha$ - und $\beta$ -Naphtol; Konstitution der Naphtopikrinsäure vom Schmelzpunkt 145° . . . . .	1102
Darstellung der $\alpha, \alpha'$ -Amidonaphtol- $\alpha, \alpha'$ -monosulfosäuren, der $\alpha, \alpha'$ -Amido- naphtol- $\beta, \beta'$ -disulfosäure und einer Nitroamidonaphtolsulfosäure; über Epicarbin . . . . .	1103

## Phenole mit 2 und mehr At. Sauerstoff.

Über einige Wismutphenolverbindungen; Verwendung der Halogen- substitutionsprodukte des Hydrochinons, Brenzkatechins und Pyro- gallols als photographische Entwickler; Derivate des Brenz- katechins . . . . .	1104
Einwirkung von Pikrylchlorid auf Brenzkatechin in Gegenwart von Alkalien; optische Eigenschaften des Guajacols . . . . .	1105
Einwirkung von Salpetersäure auf Trichlorguajacol und auf Tribrom- guajacol . . . . .	1106
Darstellung einer kristallisierten Guajacolsulfosäure; Verbindung von Thiophenol und Guajacol mit den Säureestern der Acetylen- reihe; Eugenol, Safrol und Propylbrenzkatechin; einige Derivate des Brenzkatechins . . . . .	1107
Lösungswärme von Resorcin in Äthylalkohol . . . . .	1108
Darstellung des Resorcinmonomethylesters; Derivate des Resorcins und Orcins . . . . .	1109
Resaldol, ein neues Darmantiseptikum; Derivate des Hydrochinons . Nitroresorcin; Reaktion zwischen Mesityloxyd und Natriummethyl- malonat; Darstellung monomolekularer Säurederivate des Eugenols und Isoeugenols . . . . .	1110
Darstellung von $\alpha, \alpha'$ -Diamido- $\beta, \beta'$ -dioxynaphtalin; Synthese von Di- methylmorphol und Isomethylmorphol . . . . .	1111
Nachweis der Identität von Dimethylmorphol und 3,4-Dimethoxy- phenanthren; Synthese von 2,3-Dimethoxyphenanthren . . . . .	1112
Über die Pyrogallolschwefelsäuren; Reinigung des Phloroglucins . . Einfluß der eintretenden Radikale auf die Tautomerie des Phloroglu- cins; über die Halogenderivate der Phloroglucine; zur Kenntnis der Bromderivate der homologen Phloroglucine von K. Rohm . . . . .	1113
Monoalkyläther des Phloroglucins . . . . .	1114
Trimethyläther des Phloroglucins; Äther des Monomethylphloroglucins Amidoderivate des Methylphloroglucins; Stellungsnachweis im Mono- methyläther des Dimethylphloroglucins . . . . .	1115
Äther des Dimethylphloroglucins . . . . .	1116
Darstellung von Triacetylderivaten der Oxyhydrochinone, des $\beta, \beta', \alpha, \alpha'$ - Trioxynaphtalins und $\alpha, \beta, \beta', \alpha'$ -Trioxynaphtalins . . . . .	1117
Synthetische Versuche in der Phenanthrenreihe: Synthese von Pseudo- thebaol; Derivate des 2-Methyl-1,3,4,5-phentetrols . . . . .	1118
Tridioxylbenzoylenbenzol . . . . .	1119
	1120
	1121
	1122

## Alkohole.

	Seite
Einige neue metallorganische Verbindungen des Magnesiums und ihre Verwendung zur Synthese von Alkoholen und Kohlenwasserstoffen	1122
Auffindung eines aromatischen Alkohols im deutschen Rosenöl; Vorkommen von Phenyläthylalkohol in Rosenblüten . . . . .	1123
Vorkommen von Phenyläthylalkohol in Rosenölen; Untersuchung des Trichlormethyl-ortho-methoxyphenylcarbinols . . . . .	1124
Synthese des Trichlormethylstyrylcarbinols und seine Umwandlung bei der Einwirkung einer 5%igen wässrigen Lösung von KOH . . . . .	1125
Das Oxyd des Diphenylmethanols . . . . .	1126
Tetramethyldiamidodiphenylmethan und ähnliche Substanzen; das unsymmetrische Tetramethyldiamidodiphenyläthan; einige Derivate der Leukobase $C_{18}H_{24}N_2$ . . . . .	1127
Einwirkung von salpetriger Säure auf die Leukobase $C_{18}H_{24}N_2$ ; Darstellung von Farbstoffen aus o-Chlormonoäthyl-(methyl-)p-amidom-toluylaldehyd; Darstellung echter Triphenylmethanfarbstoffe; Darstellung von Leukobasen der Triphenylmethanreihe . . . . .	1128
Darstellung von Triphenylmethanderivaten; zur Kenntnis der Salze und Basen aus Triphenylmethanfarbstoffen; Beziehung zwischen der chemischen Konstitution, der Triphenylmethanfarbstoffe und den Absorptionsspektren ihrer wässrigen Lösungen . . . . .	1129
Ätherifizierung von Triphenylcarbinolen durch Alkohole; zur Kenntnis der gefärbten Rosanilinbase und ihrer Färbungen . . . . .	1130
Zusammensetzung der Verbindungen, welche aus Fuchsin und Farbstoffen mit saurem Chromophor erhalten werden; Verbindungen von sauren Farbstoffen mit basischem Chromophor mit Fuchsin . . . . .	1131
Zusammensetzung von Verbindungen aus Fuchsin und sulfonierten Azofarbstoffen; neue Farbstoffe mit sauren Funktionen . . . . .	1132
Neuer blauer alkalibeständiger Farbstoff von spezieller Konstitution; Darstellung von Triphenyl- und Diphenylaphtylmethanfarbstoffen . . . . .	1133
Darstellung von Farbstoffen der Diphenylaphtylmethanreihe; Reduktion des Cholesterins zu Koprosterin im menschlichen Darmkanal . . . . .	1134
Darstellung von nach Jasmin riechenden Stoffen; Xylylensulphydrate	1135

## Säuren mit 2 At. Sauerstoff.

Hexachloride von Benzonitril, Benzamid und Benzoësäure . . . . .	1135
Gewinnung von Benzoësäure aus dem Steinkohlenteer; zur Prüfung von offizineller Benzoësäure auf Chlorgehalt; organische Quecksilberverbindungen der Benzoësäure . . . . .	1136
Geschwindigkeit der Esterbildung aus Benzoylchlorid und aliphatischen Alkoholen; Umwandlung der Essigsäureester des Phenols, p-Kresols und Thymols in die Benzoësäureester; Benzoylwasserstoff-superoxyd und die Oxydation des Benzaldehyds an der Luft . . . . .	1137
Über organische Peroxyde . . . . .	1138
Hydrolyse von Säureamiden; Natriumsalze der Amide . . . . .	1139
Hippursäure; Konstitution des Hippuroflavins; Oxydation der Hippursäure zu Harnstoff; Verhalten von Acylthioncarbaminsäureestern gegen Alkyljodide und Amine; Benzoylimidothiokohlensäureester, acyklische Benzoylpseudoharnstoffe und Benzoylharnstoffe . . . . .	1140
Benzoylharnstoffe . . . . .	1142
Spaltung des Benzenylmethylimidechlorids; Umlagerung von Imidoestern . . . . .	1143
Einwirkung der Salpetersäure auf die drei isomeren Chlorbenzoësäuren und einige ihrer Derivate . . . . .	1144
Trichlorbenzoësäure; Darstellung einer neuen Dinitro-o-chlorbenzoësäure . . . . .	1145
Einwirkung von Chloroform und Ätzkali auf o-Amidobenzoësäure; Darstellung von Anthranilsäure aus Orthonitrotoluol; Darstellung von Anthranilsäuremethylester . . . . .	1146

Vorkommen von Methylantranilsäure-Methylester im Mandarinöl; Chloryl- und Bromylphthalimid und deren Umwandlung in Isosäureanhydrid und Acetylantranil . . . . .	1147
Darstellung von Isosäure, von Carboxyalkylantranilsäuren, von Anilidiessig-o-carbonsäure und von Glycocollderivaten aromatischer Amido- und Amidooxycarbonsäuren . . . . .	1148
Darstellung von Phenylglycin-o-carbonsäure, von neutralen Estern der Phenylglycin-o-carbonsäure und von isomeren Estersäuren der Phenylglycin-o-carbonsäure; Einwirkung von Ammoniak und Anilin auf Phenylglycin-o-carbonsäure . . . . .	1149
Acetylierung der Phenylglycin-o-carbonsäure; Ester der Acylphenylglycin-o-carbonsäuren; Darstellung von Amidophenylglycinsulfosäuren und deren Homologen . . . . .	1150
Darstellung von Saccharin; Nachweis von Saccharin, von Salicylsäure oder einer Mischung dieser beiden Körper . . . . .	1151
Bestimmung des Saccharins in Getränken; Chlorderivate des Benzoylsulfonids; Synthese des Oxymethylbenzoylsulfonids; das symmetrische Chlorid der p-Nitro-o-sulfobenzoësäure . . . . .	1152
Darstellung von Amidocarbonsulfonsäuren; Pseudophenylessigsäure . . . . .	1153
Homologe des Hippuroflavins . . . . .	1154
Kondensation von Benzylcyanid mit Fumarsäureester; Polymerisation des p-Tolunitrils, p-Kyantolins ( $\text{OH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CN}$ ) <sub>2</sub> ; o- und p-Chlorphenylessigsäure . . . . .	1155
p-Cyanbenzylchlorid . . . . .	1156
Spaltung einiger racemischer Aminosäuren in die optisch-aktiven Komponenten . . . . .	1157
Siede- und Sublimationspunkte einiger Allosäuren; Darstellung der Zimtsäureester von substituierten m-Kresolen; Einwirkung von Benzylcyanid auf Zimtsäureester . . . . .	1158
Kondensation der $\alpha$ -Bromallozimtsäure; Darstellung der m-Kresolester der kernsubstituierten Jodzimtsäuren . . . . .	1159
$\alpha$ -Amidosäuren; Abspaltung einer Sulfogruppe durch reduzierende Agenzien; Bildung heterocyklischer Verbindungen . . . . .	1160
p-Methyl-o-benzylbenzoësäure . . . . .	1161
Bildung der Indone in Beziehung zu den Stereoisomerieverhältnissen und über eine neue Darstellungsmethode der Indone, Anhydride und Äther . . . . .	1162
Konstitution der Chrysensäure . . . . .	1163

## Säuren mit 3 At. Sauerstoff.

Zur Bestimmung der Salicylsäure . . . . .	1163
Nachweis von Salicylsäure in Gegenwart von Citronensäure; Mercurisalicysäure und die Millonsche Reaktion . . . . .	1164
Darstellung von Acetamidestern aromatischer Carbonsäuren; Darstellung von Salolen . . . . .	1165
Darstellung von Halogenmethylderivaten aromatischer Oxycarbonsäuren, sowie ihrer Äther und Ester; Darstellung von Oxymethyl- und Alkoxymethylderivaten aromatischer Oxycarbonsäuren; Dichloroxybenzoësäuren . . . . .	1166
Nitrosulfosalicylsäure; o-Amidosalicysäure . . . . .	1167
Zur Kenntnis des Salols . . . . .	1168
Die 2-Chlor-3-oxybenzoësäure und die 2,6-Dichlor-8-oxybenzoësäure; Sulfonsäurederivate des p-Amido-m-oxybenzoësäuremethylesters (Orthoform) . . . . .	1169
Darstellung von Chloralamidobenzoësäureestern; neue Arzneimittel . . . . .	1170
Aromatische Aminooxysäureester . . . . .	1171
Neue Arzneimittel . . . . .	1172
Amido- und Amidooxysäuren . . . . .	1173
Darstellung von m-Amido-p-oxybenzoësäureestern; über die bei der Oxydation des Anethols entstehende Methoxyhydratropasäure und Identität der Phloretinsäure und der p-Hydrocumarsäure . . . . .	1174



Synthese der p-Methoxyhydratropasäure; Farbreaktion des Tyrosins; Gegenwart von Tyrosin in verunreinigten Brunnen; Einwirkung von Brom auf Phenylsulfonessigsäure und $\alpha$ -Phenylsulfonpropionsäure in wässriger Lösung, ein Beitrag zur chemischen Kinetik	1176
Oxydation des Mesitylmethylketons mit Kaliumpermanganat und die Darstellung der Trimethylbenzoesäure . . . . .	1177
Synthese der $\alpha$ -Methyl- $\beta$ -p-isopropylphenyläthylmilchsäure; partielle Verwandlung der Phenylacrylsäure in Phenylbrenztraubensäure; Kondensation von Phenolen und Estern der Acetylenreihe: Einwirkung von Phenolen auf Phenylpropionsäure-Äthylester . .	1178
Schmelzpunkt von Formylphenylessigester . . . . .	1179
Isomerie der Formylphenylessigester . . . . .	1180
p-Toluy- $\beta$ -propionsäure . . . . .	1181
Synthese der $\alpha$ -Methyl- $\beta$ -benzoylpropionsäure; Einwirkung von Phenylisocyanat und von Anilin auf einige $\gamma$ -Ketonen . . . . .	1182
Kondensationsprodukte des Indens und Fluorens; Fluoren- und Indenoxalester; die p-Toluy-p-benzoesäure und pp-Benzophenondicarbonsäure . . . . .	1183
p-Toluy-o-benzoesäure; das Tolyphthalid . . . . .	1184
Oxyphenylzimtsäure; Kondensationsprodukte der Dichlorphthalsäuren . . . . .	1185
Kondensationsprodukte des Dichlorphthalsäureanhydrids mit Diäthylanilin; o-Xylolphthaloylsäure und die Phthaloylphthalsäure . . . .	1186
Derivate des o-Xylalphthalids . . . . .	1187
Naphtoylbenzoesäure . . . . .	1188
<b>Säuren mit 4 At. Sauerstoff.</b>	
Darstellung von $\alpha$ -Oxyphenylpropionsäure- $\beta$ -lacton; Synthese einer gesättigten, bicyclischen Dicarbonsäure; thermische Untersuchung der Protocatechusäure oder Dioxybenzoesäure . . . . .	1188
Acidimetrische Bestimmung der Protocatechusäure; Brenzkatechin-essigsäure . . . . .	1189
Homogentisinäure, die farbebedingende Substanz dunkler Rübensäfte	1190
Hydroxyphenoxy- und Phenylendioxyessigsäuren; die technische Dichlorphthalsäure . . . . .	1191
3,6-Dichlorphthalsäure; Esterbildung in der Phthalsäuregruppe; Veresterung der Brom- und Oxyterephthalsäure . . . . .	1192
Veresterung der Nitroterephthalsäure und der 3- und 4-Nitrophthalsäure	1193
Bestimmung des Santonins; Orthocarbonsäuren des $\alpha$ - und $\beta$ -Hydronaphtochinons und einige seiner Derivate . . . . .	1194
Hydronaphtochinoncarbonsäure . . . . .	1195, 1196
Zur Darstellung der Naphtalsäure; Darstellung von roten Farbstoffen der Phthaleinreihe und von Farbstoffen aus Phthalsäurerhodaminen	1197
Darstellung eines neuen Rhodaminfarbstoffs und rhodaminähnlicher Farbstoffe; Darstellung von gelbroten basischen Farbstoffen der Phthaleinreihe . . . . .	1198
Umlagerung gefärbter, ungesättigter Dicarbonsäuren und ihre farblosen Stereoisomeren . . . . .	1199
Polymere Phenylisocrotonsäure . . . . .	1200
<b>Säuren mit mehr als 4 At. Sauerstoff.</b>	
Thermische Untersuchung der Gallussäure . . . . .	1200
Bestimmung der Tannine und der Gallussäure; thermische Untersuchung der Pyrogallolcarbonsäure, des Mekonins, der Opiansäure und der Hemipiansäure . . . . .	1201
Darstellung von Salicylessigsäure und von Aminophenyltartronsäuren; Derivate der drei Oxybenzoesäureäthylester . . . . .	1202
Isomere Phenylparaconsäuren; über die $\beta$ -Phenyl- und $\beta$ -Benzyl- $\beta$ -alkyloxy- $\alpha$ -cyanacrylsäureester . . . . .	1203
Einwirkung von Benzoesäureanhydrid auf tricarballoylsäures Natrium	1204
Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf tricarballoylsäures Natrium bei Gegenwart von Benzaldehyd . . . . .	1205

Darstellung des Ketodilactons der Benzal- $\beta$ -acetylglutarsäure aus dem Ketodilacton der $\beta$ -Acetylglutarsäure; Anlagerung des Bernstein-säureesters an $\alpha$ -ungesättigte Ketone und Säureester . . . . .	1206
Tetrabromphenolphthalein; Hydrierung des Succinylbernsteinsäure-esters . . . . .	1207
Darstellung von Oxyphenyltartronsäuren; Derivate des $\alpha$ -Methyl- $\beta$ -phenylcyanglutarsäureäthylesters . . . . .	1208
Zur Aufklärung der Tautomerieerscheinungen . . . . .	1209
Isomere Ammoniakderivate des Benzylidenbisacetessigesters . . . . .	1210
Spektrographische Studien über Tautomerie: Die Absorptionskurven der Dibenzoylbernsteinsäureäthylester; Dibenzoyl-Malein- und Fumar-Säureester . . . . .	1211
Gemischte Ester der Cochenillesäure . . . . .	1212
Acetyl- und Phenacetyl-derivate des Diäthyl-d-tartrate; Einwirkung von Phthalsäureanhydrid auf tricarbaldehydsäures Natrium; Diketo-hydrinderivate der Cochenillesäure . . . . .	1213
Darstellung von Eosin- und anderen Halogenderivaten der Fluorescein-gruppe mit Hilfe des elektrischen Stromes; Nitroderivate des Fluoresceins . . . . .	1214
Gefärbte Schwefelverbindungen der Diphenyl- und Triphenylmethan-reihe . . . . .	1215
Darstellung von Phthaleinfarbstoffen aus Sulfosäureestern des Fluores-ceins . . . . .	1216
Kondensation des Acetondicarbonsäure-Dimethylesters und Konstitu-tion der Orcinricarbonsäureester . . . . .	1217
Synthese der Phthalidtricarbonsäure und Phthaliddicarbonsäure, ein neuer Übergang aus der Fettreihe zur Benzolreihe; Konstitution des Galleins und Coeruleins; über die bei der Oxydation der Bisdi-hydroxantinsäure erhaltene Bis-p-dimethyl-o-carbozimsäure und Bisdimethylphthalsäure . . . . .	1218
Abkömmlinge der Carminsäure; Versuche, aktive Isomere der Hydro- und der Hexahydromellithsäure zu erhalten . . . . .	1219

## Aldehyde.

Darstellung aromatischer Aldehyde und Oxyaldehyde; Darstellung von aromatischen Aldehyden aus den zugehörigen Säuren mittels Hydrazin . . . . .	1220
Über Oxydationen bei Gegenwart von Essigsäureanhydrid und Schwefel-säure . . . . .	1221
Bestimmung der Aldehyde mittels Hydrazinen; über eine neue Re-aktion, die gewisse aromatische Aldehyde gegenüber Natrium-borneol zeigen . . . . .	1222
Doppelverbindungen von aromatischen Aldehyden und aromatischen Estern mit Orthophosphorsäure; Kondensationsversuche von Iso-butyraldehyd mit aromatischen o-Aldehyden . . . . .	1223
Einwirkung von aromatischen Aldehyden auf Derivate von $\beta$ -Naphtyl-amin . . . . .	1224
Einwirkung von $\beta$ -Naphtol auf Aldehyde; Einwirkung von Aldehyden auf Phenyllessigsäure und Benzylcyanid und einige Derivate der-selben zur Erzeugung von Stilben und Stilbenderivaten . . . . .	1225
Darstellung von Aldoximen der aromatischen Reihe . . . . .	1227
Die Kurven der molekularen Schwingungen des Benzantialdoxims und des Benzsynaldoxims; intramolekulare Umlagerung der Äther einiger Isoaldoxime; Bereitung von Bittermandelwasser . . . . .	1228
Über die Reaktionsgeschwindigkeit bei der Einwirkung von Natrium-hydroxyd auf Benzaldehyd; Oxydation des Benzaldoxims; Zer-setzung von Semicarbazonen . . . . .	1229
Hydrolyse von Semicarbazonen; ein Aldol und Glycol aus Benzaldehyd und Propionaldehyd . . . . .	1230
Derivate des Methylnonylketons; Kondensationsprodukte des Indens . . . . .	1231

	Seite
Benzylidenderivate des Triaminodiphenylamins; Darstellung von o-Chlorbenzaldehyd und von o-Nitrobenzaldehyden; Trennung des o-Nitrobenzaldehyds von den Isomeren . . . . .	1232
Darstellung von o- und p-Nitrobenzaldoxim und deren Homologen; Darstellung von substituierten Benzaldehyd-o-sulfosäuren, von aromatischen Amidoaldehyden und von o- und p-Amidobenzaldehyd . . . . .	1233
Darstellung von p-Dimethylamidobenzaldehyd-o-sulfosäure und von Phenylacetaldehyd; Einwirkung von Jod und gelbem Quecksilberoxyd auf Styrol und Safrol; Isolierung zweier zur Indigodarstellung verwendbarer Nitro-m-toluyaldehyde aus dem durch Nitrierung von m-Toluyaldehyd erhaltenen Öl . . . . .	1234
p-Nitro- $\alpha$ -methylzimtaldehyd; Darstellung von Cyklocitral aus Citral und Cyanessigsäure; Cyklocitral . . . . .	1235
Darstellung von Farbstoffen aus Salicylaldehyd und Ketonverbindungen; Darstellung eines neuen Seidenfarbstoffes . . . . .	1236
Darstellung von Halogenmethylderivaten aromatischer Oxyaldehyde; Bildung des Vanillins in der Vanillefrucht, Vanillin in Essigessenzen und in Weinessig . . . . .	1237
Nachweis und Bildung von Vanillin in den Kartoffelschalen; Bestimmung des Vanillins neben Piperonal; Einwirkung von Salpetersäure auf Vanillin . . . . .	1238
Oxydation des Anethols und analoger Körper (Isosafrol, Isoapiol usw.), welche eine Propenylgruppe enthalten . . . . .	1239

## Ketone.

Über die Rolle des Aluminiumchlorids bei der Friedel-Craftsschen Reaktion . . . . .	1239
Zur Kenntnis der Friedel-Craftsschen Reaktion . . . . .	1240
Neue Synthese von Ketonen; zur Charakterisierung der Ketoxime; Nitroketone und Orthonitroderivate . . . . .	1241
Selenderivate aromatischer Ketone . . . . .	1242
Anlagerung von Ketomethanderivaten an ungesättigte Verbindungen; Oxydation cyclischer Verbindungen . . . . .	1243
Synthese in der Terpenreihe . . . . .	1244
Derivate von Methylcyclohexanon . . . . .	1245
Kondensation von Methylhexanon mit $\alpha$ -Brompropionsäure und $\alpha$ -Bromisobuttersäure . . . . .	1246
Zur Stereochemie des Schwefels: Eine optisch-aktive Sulfinbase; Carvotanacetone, Tanacetone und Terpenone, $C_{10}H_{16}O$ (aus Tetrahydrocarvon) . . . . .	1247
Ein Dihydrodisulfosäurederivat des Carvons; Umwandlung von Carvon in Limonen . . . . .	1248
Zerlegung des Ionons in $\alpha$ - und $\beta$ -Ionon; Kondensation von Citral mit Aceton; Verbindungen der Cyklocitralreihe . . . . .	1249
Konstitution des $\alpha$ -Ionons . . . . .	1250
Jodderivate des Methylphenylketons; neue Darstellungsweise aromatischer Amidoketone . . . . .	1251
Einige halogenisierte aromatische Amidoketone . . . . .	1252
Das $\gamma$ -Brom- $\alpha$ -indon und einige seiner Derivate . . . . .	1253
Malonesterartige Verbindungen mit halogenierten Indonen . . . . .	1254
Acetylphenylacetylen und Benzoylphenylacetylen; Allotropie und Löslichkeit des Benzophenons . . . . .	1255
Derivate des Benzophenons . . . . .	1256
Benzophenon- $\alpha$ -sulfosäure und einige ihrer Derivate . . . . .	1257
Derivate des p-Amidobenzophenons . . . . .	1258
Konstitution des Auramins; zur Geschichte der Fabrikation des Auramins aus Tetramethyldiamidodiphenylmethan; Darstellung von Auraminen . . . . .	1259
Zur Kenntnis der negativen Natur organischer Radikale; isomere Dibenzylketonbenzalaniline und Desoxybenzoinbenzalaniline . . . . .	1260

	Seite
Schrittweise Synthese der Benzolkette . . . . .	1261
Zur Benzolsynthese durch Einwirkung von Zinkäthyl auf Acetophenon; Einwirkung von Ätzkali auf Dypnon . . . . .	1262
Kondensation der $\alpha$ -Benzylzimtsäure (Benzylidenhydrozimtsäure) zu $\alpha$ -Benzylidenhydrindon; Ketone des Anthracens . . . . .	1263
Anthraphenone . . . . .	1264

## Diketone.

Über die cyclischen $\beta$ -Diketone; Einwirkung von Jod auf Natrium- diketohydrindencarbonsäureester . . . . .	1264
Einwirkung von Äthylmercaptan auf einige zweiatomige Ketone; Einwirkung von Stickstofftetroxyd auf Benzilmonoxime . . . . .	1265
Zur Kenntnis der Ketoxime; die beiden stereoisomeren symmetrischen Dibenzoyläthylene . . . . .	1266
Einwirkung von Natriumäthylat auf Anisylidenacetophenondibromid	1267

## Anhang: Chinole. Sulfone.

Mechanismus der Umlagerung von Arylhydroxylaminen in Amido- phenole: Mesitylchinol . . . . .	1268
p-Nitro-o-tolylphenylsulfon und einige Derivate . . . . .	1269
Die Disulfone des Acetophenons und Benzophenons . . . . .	1270

## Chinone.

Chinonbildung durch Streptothrix chromogena und Lebensweise dieses Mikroben; Zusammenhang zwischen Konstitution der Hydro- chinone und deren Tendenz zur Chinonbildung; Thermochemie der Chinone . . . . .	1271.	1272
Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf Schwefelsäure und Chinone		1273
Ketochloride und Chinone des Azimidobenzols . . . . .	1274.	1275.
Volumetrische Bestimmung von Benzochinonen; Addition von Blau- säure an Chinon . . . . .		1277
Einwirkung von salpetriger Säure auf Chinon; Einwirkung von $\alpha$ -acy- lierten Phenylhydrazinen auf Chlorderivate von Chinonen . . . . .		1278
Erzeugung der Tannin-, Autimon- oder der Chromverbindungen der Chinonimidfarbstoffe auf der Faser; Darstellung von Farbstoffen aus Amidooxycarbonsäuren und deren Substitutionsprodukten; Darstellung von Oxy- und Sulfooxyindophenolthiosulfosäuren . . . . .		1279
Darstellung von Farbstoffen aus $\beta$ -Naphtochinon und seinen Derivaten; Einwirkung von Stickstofftrioxyd auf $\alpha$ -Naphtochinon . . . . .		1280
Malonesterartige Derivate der halogenierten $\beta$ -Naphtochinone; Malon- esterderivate des 2,8-Dichlor- $\alpha$ -naphtochinons . . . . .		1281
Malonesterartige Derivate des Dibrom- $\alpha$ -naphtochinons . . . . .	1282.	1283
7-Acetamino- $\beta$ -naphtochinon; Darstellung eines blauen Farbstoffes der Naphtalinreihe . . . . .		1284
Darstellung einer Sulfosäure des Naphtazarins; Darstellung eines grünen Farbstoffs der Naphtalinreihe; Darstellung des bei der Naphtazarindarstellung entstehenden Zwischenproduktes . . . . .		1285
Das Naphtopurpurin, ein Oxydationsprodukt des Naphtazarins; Lapa- chonon . . . . .		1286.
Darstellung von Additionsprodukten von Anthrachinon, Phenanthren- chinon, sowie deren Derivaten mit Phenolen; Herstellung von Farbstoffen durch Kondensation von Anthrachinon und Anthra- chinonderivaten mit Resorcin; Darstellung von Bromderivaten des Anthrachinons; Darstellung neuer stickstoffhaltiger Farbstoffe der Anthracenreihe . . . . .		1288
Darstellung blauer, beizenfärbender Farbstoffe aus Dinitroanthrachinon; Darstellung von Derivaten des 1,8- und 1,5-Dinitroanthrachinons und von Halogenderivaten des $\alpha$ -Amidoanthrachinons; Darstellung von Halogenderivaten aus Monoamidoanthrachinonmonosulfosäuren		1289

	Seite
Umwandlung von substituierten Amidobenzoylbenzoesäuren in Anthracenverbindungen und in substituierte Amidoanthrachinone . . .	1290
Darstellung von Dialkylamidodichloranthrachinonen und von Farbstoffen der Anthracenreihe; Umwandlung der Äthylbenzylamido-benzoylbenzoesäure in Äthylbenzylamidoanthrachinon . . . . .	1291
Umwandlung der Äthylbenzylamidobenzoylbenzoesäure in Äthylbenzylamidoanthrachinon; Darstellung von Farbstoffen aus den Halogenderivaten der Diamidoanthrachinone; Darstellung halogensubstituierter Diamidoanthrachinone . . . . .	1292
Darstellung von chromgebeizte Wolle blauviolett bis violettbraun färbenden Nitrodiamidoanthrachinonsulfosäuren; Darstellung von Farbstoffen der Anthracenreihe . . . . .	1293
Darstellung von wasserlöslichen, gelblich roten bis rotvioletten Farbstoffen der Anthracenreihe; Überführung von Dialphyldiamidoanthrachinonen in Halogenderivate; Darstellung von Farbstoffen der Anthracenreihe und von Farbstoffen aus halogensubstituierten Dialphyldiamidoderivaten des Anthrachinons . . . . .	1294
Darstellung von Halogenderivaten der Dialphyldiamidoanthrachinone, von Sulfosäuren von Anthracenfarbstoffen, von Nitroderivaten der Dialphyldiamidoanthrachinone, von Oxyanthrachinonen und Oxyanthrachinonsulfosäuren . . . . .	1295
Überführung von Amidooxyanthrachinonsulfosäuren in Polyoxyanthrachinonsulfosäuren; Verfahren zum Färben mit Amidooxyanthrachinonsulfosäuren; Darstellung von stickstoffhaltigen alkalischen Farbstoffen aus Dinitroanthrachinonen; Umwandlung der Diäthylamido-m-oxybenzylbenzoesäure in Diäthylamidooxyanthrachinonsulfosäure . . . . .	1296
Färben von kalkhaltiger Kunststein- oder Mörtelmasse; neue Homologe des Alizarins, Histazarins und Chinizarins; Bromierungsprodukte des Chinizarins . . . . .	1297
Darstellung von Kondensationsprodukten der Halogenchinizarine mit aromatischen Aminen; Darstellung von Chinonimiden der Anthracenreihe . . . . .	1298
Darstellung von blauen Farbstoffen der Anthracenreihe; Darstellung von Diamidooxyanthrachinonen, von Diamidodioxyanthrachinonmonosulfosäuren und von Diamidoanthrachinon, bzw. Diamidochrysazindisulfosäure . . . . .	1299
Darstellung von Leukoamidooxyanthrachinon, von Dinitroanthrachinonsäure, von Farbstoffen aus Tetranitroanthrachryson und von Pentaoxyanthrachinondisulfosäuren . . . . .	1300
Darstellung brauner Beizenfarbstoffe aus Ruffgallussäure; pharmakologische Untersuchung der Oxy-methylantrachinone; über Aloë-Emodin und Frangula-Emodin . . . . .	1301
Reduktionsversuche mit Aloë-Emodin und Frangula-Emodin; Oxydationsversuche mit Aloë-Emodin; über die Abführmittel, welche Emodine enthalten . . . . .	1302
Konstitution der Naphtoylbenzoesäure, des Naphtanthrachinons und Naphtanthracens; Oxydationsprodukte des Chrysens . . . . .	1303
Chrysochinon . . . . .	1304

#### Campherarten.

Molekularvolumina einiger Campherderivate; Rhodinol und Citronellol	1305
Umwandlung von Rhodinol in Menthon; Konstitution des Camphers	1306
Konstitution des Camphers und seiner Derivate . . . . .	1307
Maximaldruck des Campherdampfes; Einfluß des Wassergehaltes auf das Drehungsvermögen alkoholischer Campherlösungen und die Wertbestimmung des Campherspiritus . . . . .	1308
Polarimetrische Bestimmung von Campher in campherhaltigen Ölen; Dioxime des Camphers . . . . .	1309
Einwirkung von rauchender Salpetersäure auf $\alpha$ -Dibromcampher; Derivate des Cyancamphers und der Homocamphersäure . . . . .	1310

	Seite
Spaltung des r-Benzylidencamphers und Isomorphismus der beiden aktiven Komponenten . . . . .	1311
Einwirkung von Bromwasserstoff auf r-Benzylidencampher, Monobrombenzylcampher, Benzylidencampholsäure und r-Phenyloxyhomocampholsäure; Oxydation des Camphers durch Wasserstoffabspaltung mittels Ferricyanide; über den Isocampher . . . . .	1312
Das Camphenamin und der $\beta$ -Isocampher . . . . .	1313
Fenchon . . . . .	1314
Zur Frage der Isomerisation in der Mentholreihe . . . . .	1315
Ein neuer Terpenalkohol und seine Derivate . . . . .	1316
Pseudo- und Orthoklasse der Terpene, Terpenalkohole, Terpenketone usw. . . . .	1317
Tanacetone und seine Derivate . . . . .	1318
Thujen, ein neues bicyklisches Terpen; Einfluß einer wirksamen Vegetation auf die Bildung von Thujol und Thujon . . . . .	1319
<b>Terpene.</b>	
Einwirkung von Denigès Acetonreagens auf die Terpene; Nitrocamphan . . . . .	1320
Bornylen, ein neues Terpen; eine bequeme Methode zur Erlangung des Camphens und Menthens aus den entsprechenden Alkoholen; zur Camphenfrage . . . . .	1321
Einwirkung rauchender Salpetersäure auf Camphen . . . . .	1322
Darstellung von Terpinhydrat; über Phellandren . . . . .	1323, 1324
Über die Santalene; das Sequiterpen des Ingweröles . . . . .	1325
<b>Ätherische Öle, Kautschuk.</b>	
Ätherische Öle . . . . .	1325, 1326
Über die Wanderungen und Veränderungen der Terpenverbindungen in der Pfefferminze . . . . .	1327
Refraktometrische Untersuchung ätherischer Öle; verbesserter Absorptionsapparat für die Analyse der ätherischen Öle; Bestimmung des ätherischen Öles in Drogen und Gewürzen . . . . .	1328
Bestimmung ätherischer Öle in Gewürzen; über das Cadelöl und Cascarillöl . . . . .	1329
Chrysanthemumöl; Wertbestimmung des Citronenöls; Herstellung eines Lackes für Wachstuch, Fußböden u. dgl.; Geraniumöle . . . . .	1330
Entwicklung der Terpenverbindungen in der Geraniumpflanze; Veränderungen des Lavendelöls während der Entwicklung der Pflanze . . . . .	1331
Veränderungen und Wanderungen der Linaloolverbindungen in den Pflanzen; Bildung der Terpenverbindungen in den Pflanzen . . . . .	1332
Lavendelöle und die Ursachen der Veränderlichkeit ihres Estergehaltes; Analyse von Jasminölen . . . . .	1333
Über Zibet, Jasmin und Rosen; Neroli- und Petitgrainöl . . . . .	1334
Süßes Pomeranzenschalenöl; die terpenfreien Citronen- und Pomeranzöle des Handels . . . . .	1335
Deutsches Rosenöl . . . . .	1336
Sadebaumöl; Zusammensetzung des ostindischen Sandelholzöles . . . . .	1337
Santalole und Sandelholzöl . . . . .	1338, 1339
Westindisches Sandelholzöl . . . . .	1340
Santalensäure; Behandlung von Kautschuk, Guttapercha und anderen natürlichen elastischen Gummiarten; Entvulkanisieren von Kautschuk und Guttapercha; Herstellung von Kautschuksurrogaten aus Ölen . . . . .	1341
Herstellung eines Ersatzes für Kautschuk und Guttapercha; Verfahren zum Bronzieren durchbrochener Gewebe; Extraktion von Kautschuk aus den Rinden verschiedener Pflanzen, insbesondere denen von Landolfa; allgemeiner Gang zur Untersuchung der Kautschukwaren . . . . .	1342
Natur des Kautschuks . . . . .	1343, 1344
Analyse von Guttapercha; Verarbeiten von Gummiabfällen . . . . .	1345

## Harze.

	Seite
Wertbestimmung der Harze im Lichte der neueren Chemie und des Deutschen Arzneibuches . . . . .	1345
Überwallungsharze; Erhöhung des Schmelzpunktes von Harzen; über Harzsäuren, Harzessenz und Harzöl; einige Eigenschaften der Harze mit besonderer Berücksichtigung der Analyse der Fettsubstanzen in den Seifen . . . . .	1346
Verfälschung von Firnissen; Herstellung von Siegellack; Herstellung eines Kohlenstoffträgers zum Gebrauch in der Fabrikation von Sprengstoffen; Analyse von <i>Asa foetida</i> ; das Kolophonum im Lichte der neueren Chemie; über die Coniferenharze . . . . .	1347
Harzbalsam von <i>Larix decidua</i> (Lärchenterpentin) . . . . .	1348
Harzbalsam von <i>Abies pectinata</i> (Straßburger Terpentin) . . . . .	1349
Harzbalsam von <i>Abies canadensis</i> (Canadabalsam); Harzbalsam von <i>Picea vulgaris</i> Link (Juraterpentin) . . . . .	1351
Harzbalsam von <i>Pinus Pinaster</i> (Bordeauxterpentin) . . . . .	1352
Künstliche Terpentine . . . . .	1353
Britisch-Guiana-Copaivabalsam; Copaivabalsam; Säure- und Verseifungszahlen einiger Kopale; Herstellung von Kopalarzharztinkturen; Mirrha; Prüfung des Perubalsams und des Wismutsubgallats nach dem Entwurfe zum D. A. B. IV; über die Löslichkeit des weißen Scammoniumharzes im Äther . . . . .	1354

Theorie der Farbstoffe. Farbstoffe unbekannter Konstitution.  
 Natürlich vorkommende Farbstoffe, Färberei, Druckerei,  
 Bleicherei.

Prüfung von Druckfarben auf Lichtechtheit; über die Färbetheorien	1355
Umwandlung von Farbbasen in Pseudoammonium-Hydrate, -Cyanide und -Sulfonsäuren . . . . .	1356
Berichte über die Fortschritte der Farbenindustrie, Färberei, Druckerei usw.; Übersicht über die neuen Farbstoffe in Hinsicht auf ihre Anwendung zum Färben; zur Bestimmung des Einflusses der Stellung verschiedener chromogener Gruppen im Molekül auf die Nuance und die Eigenschaften der Farbstoffe; neue Farbstoffe mit sauren Eigenschaften . . . . .	1357
Kombination der basischen Farbstoffe mit den sauren Farbstoffen; substantiv Farbstoffe . . . . .	1358
Erhöhung der Säureechtheit substantiver Färbungen durch Solidogen A; über Disulfidfarben; Fällbarkeit von Farbbasen durch Ammoniumpersulfat; Herstellung eines Farbstoffes aus Birkenrinde; der grüne Farbstoff von <i>Amanita muscaria</i> . . . . .	1359
Über Brasilin und seine Konstitution . . . . .	1360
Über die Funktionen von Brasilin und Hämatoxylin als Entwickler des latenten Bildes; das Chloroglobin . . . . .	1361
Zur Chemie des Chlorophylls . . . . .	1362
Über Phyllobilin; über das blaue Chlorophyllin; Farbstoff des Fingerhuts . . . . .	1363
Farbstoff der Blüten von <i>Delphinium consolida</i> ; Farbstoff von <i>Echinus esculentus</i> ; Synthese des Luteolins . . . . .	1364
Genistein . . . . .	1365
Über den Farbstoff des Orléan; Zusammensetzung des Orangefarbstoffes von <i>Uraster rubens</i> ; Farbstoff der roten Rübe und sein Absorptionsspektrum . . . . .	1366
Farbstoff des Safrans; gelbe Farbstoffe verschiedener Tanninarten; einige wissenschaftliche und ethische Fragen der biologischen Chemie; Acetophenonazobilirubin . . . . .	1367
Über Hämatoxylin . . . . .	1368
Neuerung beim Entbasten von Rohseide in Baumwoll-Seidegeweben; Veredelung von Textilfasern; Tränkung von Faserstoffen mit leicht schmelzbaren Stoffen wie Paraffin u. dgl.; Verfahren zum	

Auflagen von Appreturmitteln auf Textilstoffe, Filze und Papier zum Zwecke des Wasserdichtmachens, des Schutzes gegen Flecken, Motten usw.; Verfahren zum Abziehen der Farbe von Textilstoffen, welche mit künstlichen oder natürlichen organischen Farbstoffen gefärbt sind; Bleichen durch Dämpfen . . . . .	1369
Bleichverfahren mittels schwefligsauren Kalks; Bleichen der pflanzlichen Faser mit Hilfe von Wasserstoffsuperoxyd; Herstellung eines Beizpulvers; Beizen von Baumwolle oder anderen Pflanzenfasern mittels Chrombisulfit; Fixieren von Tonerde oder Chromoxyd, namentlich für die Türkischrotfärberei; Neuerung im Beizen tierischer Gespinnstfasern; bedrucktes Wollengewebe mit Beige- oder Vigoureauxeffekt . . . . .	1370
Gebrauch von Formaldehyd zum Calicodruck; Verfahren zur einseitigen Verstärkung von Ausfärbungen auf Geweben durch Ätzalkalilaugen und Oxyde; Herstellung von zweifarbigen Creponeffekten auf wollener Stückware; Verbesserung der Färbung von Jutefaser; gleichzeitiges Färben und Steifen von Textilmaterialien; Herstellung mehrfarbiger Garne oder Gewebe . . . . .	1371
Verhütung des Zusammenklebens beim Färben von mit Leim oder Gelatine appretierten Geweben; Färben von Fellen mit Blauholz; Verfahren des Dämpfens nach dem Mercerisieren zur Erzielung von Glanz auf Baumwolle; Verfahren zum Mercerisieren ohne Spannung unter Anwendung von Türkischrotöl und verdünntem Glycerin; Mercerisieren vegetabilischer Fasern in gespanntem Zustande bei einer Temperatur unter 0° . . . . .	1372
Mercerisieren animalischer Fasern; Neuerung beim Dämpfen von mercerisierten Garnen und Geweben; Erzeugung erhöhten Glanzes auf mercerisierten Textilstoffen; Mercerisieren von Geweben ohne Spannen mittels eines die Mercerisierlauge übertragenden Drucktuches . . . . .	1373
<b>Flechtenstoffe. Pflanzenstoffe unbekannter Konstitution. Gerbstoffe.</b>	
Zur Kenntnis der Flechten und ihrer charakteristischen Bestandteile	1373
Flechtensäuren; Lichesterinsäure . . . . .	1374
Usninsäure, Plicatsäure, Alectorsäure, Coccellinsäure . . . . .	1375
Uncinatsäure, Gyrophorsäure . . . . .	1376
Zur Kenntnis der Flechtenstoffe . . . . .	1377
Zur Kenntnis der Usninsäure und die Zirkularpolarisation anderer Flechtensäuren; Konstitution der Usninsäure; Bestimmung der Humussäure; Zusammensetzung von <i>Apios tuberosa</i> . . . . .	1378
Darstellung des Betulins durch Sublimation; Milchsäure von der <i>Hura crepitans</i> ; zum Studium der schwarzen Malve ( <i>Althea rosea</i> ); das Tiliadin, ein Bestandteil der Lindenrinde . . . . .	1379
Bestimmung und Zusammensetzung des Humus und seine Nitrifikation; Analyse von Gerbmaterialeien . . . . .	1380
Bestimmung von Gerbstoff, Gerbsäure, Gallussäure, organischen und mineralischen Säuren in Gerbbrühen; Prüfungsmethode der in der Färberei verwendeten Gerbmaterialeien und der basischen Farbstoffe . . . . .	1381
Herstellung eines Enthaarungsmittels; Verfahren zum schnellen Enthaaen von Häuten und Fellen mittels für diesen Zweck bekannter Chemikalien bei gleichzeitiger Anwendung des elektrischen Stromes; Gerbverfahren für poröse Häute; Gerben mittels Aluminiumsulfit; Schnellgerbung von Haut mittels kombinierter Chrom- und vegetabilischer Gerbung; Gerbverfahren unter gleichzeitiger Anwendung von Formaldehyd und Säure . . . . .	1382
Verfahren zum Unschädlichmachen der bei der Gerbung mittels Pikrinsäure im Leder zurückbleibenden freien Pikrinsäure; Gerbverfahren unter Benutzung des elektrischen Stromes; Verfahren, das Leder kernig, wasserdicht und haltbar zu machen; Färben	



	Seite
von Leder durch Aufpressen einer mit wasserlöslichen Farben bedruckten Unterlage; Marmorieren von Leder unter Benutzung von Ätzreserven und Teerfarbstoffen . . . . .	1383
Herstellung von künstlichem Leder; Tanocol und einige neuere Tanninpräparate; Tannopin; Darstellung eines gegen die Magenverdauung resistenten Leimtannats; Darstellung von Doppelsalzen des Wismuts mit Milchsäure und Gerbsäuren; Darstellung eines Kondensationsproduktes aus Saligenin und Gerbsäuren . . . . .	1384
Erzeugung echter gelber bis brauner Färbungen auf Leder mittels Titansalzen; Herstellung eines zum Ersatz von Holz, Eisen, Leder, Gummi u. dgl. geeigneten Stoffes . . . . .	1385
 Glucoside.	
Die wasserlöslichen wirksamen Glucoside aus Frangula, Sagrada und Rhabarber; einige Senföle enthaltende Glucoside . . . . .	1385
Zuckerbestandteile einiger Glucoside; über eine als Jaborandi in den Handel gekommene Alcornocorinde und in Alcornocorinden im allgemeinen . . . . .	1386
Über Apin und Apigenin . . . . .	1387
Luteolinmethyläther als Spaltungsprodukt eines neuen Glucosids der Petersilie; Curangin, das Glucosid von Curanga amara Juss; Bestandteile der Digitalis und ihr chemisch-toxikologischer Nachweis . . . . .	1388
Über ein neues, aus den Samen des zur Familie der Cruciferen gehörenden Erysimum gewonnenes Glucosid; über Filixgerbsäure . . . . .	1389
Darstellung des Gentiopikrins, des Glucosids der frischen Enzianwurzel; Glycyrrhizinbestimmung im Succus liquiritiae . . . . .	1390
Prüfung von Succus liquiritiae; Fortschaffung des Indicans durch Transpiration; zur Kenntnis des Indicans . . . . .	1391
Das Indican, dessen Spaltung (Indoxyl und Dextrose) und das dabei wirkende Enzym (Analogon des Emulsins); Natur und Ursprung des Giftes von Lotus arabicus; über das Ononin . . . . .	1392
Plumierid und seine Identität mit Agoniadin; Rhamnazin und Rhamnetin; Früchte von Rhamnus cathartica . . . . .	1393
Salicin und seine Spaltung; ein neues Glucosid aus Weidenrinde . . . . .	1394
Zur Kenntnis der Senna; Bildung des Solanins in den Kartoffeln als Produkt bakterieller Einwirkung; Ursprung und gegenseitige Beziehungen der Strophantusglycoside . . . . .	1395
Strophantin und Strophantidin . . . . .	1396
Über den Spaltzucker des Strophantins; über Pfeilgifte; über Tutu . . . . .	1397
 Bitterstoffe und indifferente Stoffe.	
Aloine aus Natalaloe und aus Kapaloe . . . . .	1397
Isobarbaloin; über Aloine; Oxydation des Aloins mit Kaliumpersulfat und mit der Caroschen Säure; zur Aufklärung der Aloëreaktionen . . . . .	1398
Natur der Klungeschen Aloëreaktionen und die Oxydationswirkungen der Kupfersalze in Gegenwart von Cyanverbindungen . . . . .	1399
Natur der Klungeschen Aloëreaktionen und die Oxydationswirkungen von Kupferoxydsalzen bei Gegenwart von Cyanverbindungen; stickstoffhaltige Derivate des Cantharidins . . . . .	1400
Über Embeliasäure; über die in den Galangawurzeln enthaltenen kristallinischen Körper . . . . .	1402
Über die Bitterstoffe des Hopfens; Wirkung der Hopfenbittersäure und des im Bier vorkommenden Hopfenbitterstoffs; zur Kenntnis der Simarubaceen; Samadera Indic. Gaertn. . . . .	1403
 Alkaloide.	
Zur Geschichte der Konstitution der Alkaloide; Anwendung von Gerbsäure zur Reinigung alkaloidhaltiger Rückstände in der gerichtlich-chemischen Analyse; das Ausschüttelungssystem der wässrigen Alkaloidsalzlösung . . . . .	1404

	Seite
Maßanalytische Bestimmung der Alkaloide . . . . .	1405
Bestimmung der Alkaloide mittels titrierter Jodlösung; neue acidimetrische Bestimmungsmethode der Alkaloide . . . . .	1406
Alkaloide australischer Pflanzen; Beziehungen zwischen der chemischen Konstitution und der physiologischen Wirkung der alkylirten Derivate der Alkaloide; Japaconitin und die Alkaloide des japanischen Aconits . . . . .	1407
Einwirkung von Jod auf Aconitin und Coffein . . . . .	1408
Alkaloide der Samen von <i>Anagyris foetida</i> ; über das Anagyrin . . . . .	1409
Bestimmung des Alkaloidgehaltes der Blätter von <i>Datura Stramonium</i> , <i>Hyoscyamus niger</i> und <i>Atropa belladonna</i> . . . . .	1410
Umwandlung des Hyoscyamins in Atropin unter dem Einfluß von Alkali in alkoholischen Lösungen; Einwirkung von Kaliumpermanganat auf Basen; die optischen Eigenschaften der Granatan- und Tropankerne; Einwirkung von unterchloriger Säure auf tertiäre Amine . . . . .	1411
Darstellung von $\psi$ -Tropin aus Tropinon durch elektrolytische Reduktion; Reduktion von Tropinon zu Tropin und Tropan; Oxy-methylentropinon . . . . .	1412
Alkalisalze von Amidoketonen; Zusammensetzung von Berberinphosphat; alkylthiosulfonsaure Salze von organischen Basen . . . . .	1413
Alkaloide von <i>Oeanothus americanus</i> und von <i>Bocconia cordata</i> ( <i>Macleya cordata</i> ) . . . . .	1414
<i>Adlumia cirrhosa</i> , eine neue Protopin liefernde Pflanze; Chinarinde; Überführung der Cincholoiponsäure in eine stickstofffreie Säure . . . . .	1415
Überführung von Chinaalkaloiden in Derivate des $\gamma$ -Phenylchinolins . . . . .	1416
Chinaalkaloide . . . . .	1417
Herstellung eines leicht löslichen coffein- und chininhaltigen Präparates; Chininhydrochlorid und Coffein; Glycerinphosphat des Chinins . . . . .	1418
Herstellung von Substitutionsprodukten des Chininkohlensäureamids; Chininum lygosinatum; zur Kenntnis der Chinaalkaloide . . . . .	1419
Umlagerung des Cinchonins, ein Beitrag zur Theorie der katalytischen Wirkung . . . . .	1420
Konstitution des $\beta$ -Isocinchonins . . . . .	1421
Über $\alpha$ - und $\beta$ -Isocinchonin; Extraktion und Bestimmung von Colchicin . . . . .	1422
Zum chemisch-toxikologischen Studium des Coniins; die Alkaloide von <i>Corydalis cava</i> und die Überführung des Corybulbins in Corydalin; über Cotarnin . . . . .	1423
Cotarnincyanid als Pseudosalz; zur Formel des Cotarnins; giftig wirkende Boragineenalkaloide . . . . .	1424
Über Cytisin und seine Alkylderivate . . . . .	1425
Verhalten des Cytisins, des Carpaïns und des Conhydrins zu Phenylsenföhl; über Damascenin, ein Bestandteil der Samen von <i>Nigella Damascena</i> L. . . . .	1426
Über Echinopsin, ein neues kristallisiertes Alkaloid; Verbreitung der Alkaloide in der Familie der Kompositen . . . . .	1427
Alkaloidgehalt javanischer Granatrinde; Laudanosin und seine partielle Synthese . . . . .	1428
Thermochemische Studie über die hauptsächlichsten Opiumalkaloide . . . . .	1429
Verhalten der Ehrlichschen Diazoreaktion gegenüber einigen im vergangenen Jahre in die Therapie eingeführten Morphinderivaten; Bestimmung des Morphins im Opium; Bestimmung des Morphins durch Reduktion mittels Silbernitrat . . . . .	1430
Über Morphin . . . . .	1431
Stickstofffreie Spaltungsprodukte des Morphins . . . . .	1432
Verhalten des Morphinchlorhydrats im Bittermandelwasser; Darstellung von Methymorphin (Codein) und Äthylmorphin; Darstellung von Acidymorphincarbonsäureestern; Papaverinol . . . . .	1433
Zum Nachweis des Nicotins; inaktives Nicotin; über die Rauchprodukte des Tabaks . . . . .	1434

	Seite
Reduktion des Nicotyris zu inaktivem Nicotin; Untersuchung des Pfeilgiftes der Kamerunneger Enacé; Pilocarpin und die Alkaloide der Jaborandiblätter . . . . .	1435
Konstitution des Pilocarpins . . . . .	1436
Über Pilocarpin . . . . .	1437
Über Ricinin; Bestimmung von Strychnin; Einwirkung von Chlor auf Strychnin in Eisessiglösung; Einwirkung von Brom auf Strychnin und Brucin . . . . .	1438
Derivate des Strychnins . . . . .	1439
 <b>Furfuran-, Cumarongruppe.</b>	
Benzoylfurfuran; Furfurbildung mit besonderer Berücksichtigung der Bedingungen beim Maisch- und Würzekochprozeß . . . . .	1440
Bestimmung von Furfuraldehyd; Einwirkung des Caroschen Reagens auf Furfurol; Reaktionen des Methylfurfurols und der Methylpentosane . . . . .	1441
Derivate des Methylfurfurols; Isobrenzschleimsäure; Furoylessigsäure und Furmethylketon; Furbornsteinsäure . . . . .	1442
Furfurylbornsteinsäure; Vorkommen homologer Cumarone im Teer; Synthesen u. Abbaureaktionen in der Cumaronreihe 1443. 1444. 1445. 1446	1446
Synthesen des Cumaranon (Ketocumaran) und seiner Homologen aus Phenoxysäuren; Aufspaltung des Cumarons und Naphtofurans . . . . .	1447
 <b>Pyrrolgruppe.</b>	
Einwirkung von Bromoform und Chloroform auf einige Pyrrole . . . . .	1448
Darstellung und Eigenschaften des $\alpha$ -Pyrrolurethans . . . . .	1449
Pyrrolaldehyd; das Auftreten von Zwischenprodukten bei der Synthese von Pyrrolen aus 1,4-Diketonen; Einwirkung von Aminen auf Dibromtriäcetonamin . . . . .	1450
Darstellung von n-Alkylderivaten des $\alpha$ -Tetramethylpyrrolin- $\beta$ -carbonsäureamids . . . . .	1451
Darstellung von $\alpha$ -Tetramethylpyrrolin- $\beta$ -carbonsäurealkylamiden, von n-Alkylderivaten der $\alpha$ -Tetramethylpyrrolin- $\beta$ carbonsäurealkylamide und von Dialkylamiden der $\alpha$ -Tetramethylpyrrolin- $\beta$ -carbonsäure . . . . .	1452
Darstellung von $\alpha$ -Tetramethylpyrrolidin- $\beta$ -carbonsäureamiden und deren n-Alkylderivaten; Reaktion des Dimethylpiperidins . . . . .	1453
Synthese der Hygrinsäure . . . . .	1454
Reduktion von Succinimiden zu Pyrrolidonen . . . . .	1455
Pyrrolverbindungen der Camphergruppe . . . . .	1456. 1457
 <b>Indolgruppe.</b>	
$\beta$ -Nitroindole . . . . .	1458
Dihydroisindol (o-Xylenimin) . . . . .	1459
$\alpha$ -Methylketol . . . . .	1460
Einwirkung von Alkyljodiden auf Indole . . . . .	1461. 1462
Darstellung von Indoxylsäureester und seinen Analogen aus den entsprechenden alphylierten Amidomalonsäureestern; Darstellung von Indoxylmethylketon, von Monacetylindoxyl und von Diacetylindoxyl und Derivaten . . . . .	1463
Darstellung von Isatin, von $\alpha$ -Isatinanilid und von Isatinen der Benzol- und Naphtalinreihe . . . . .	1464
Darstellung von Indigo; Bildung von Indigo aus Anthranilsäuremalonester oder aus Diphenyldiketopiperazin . . . . .	1465
Ein neuer Indigo, dessen Analyse und die des Indigo rein B. A. S. F.; Kristallform des Indigos; Methode zur Unterscheidung des Indigos von anderen blauen Farbstoffen auf Gespinnstfasern . . . . .	1466
Oxydation des Indigo durch $\text{CrO}_3$ bei Gegenwart von Oxalsäure . . . . .	1467

	Seite
Wirkungsweise des Alkalis in der Indigoküpe; Herstellung einer Indigohydrosulfitküpe; Herstellung von Indigofärbungen auf vegetabilischer Faser . . . . .	1468
Erzeugung echter Druck- und Färbetöne mit Hilfe von Indigo; Verwendung des Indigosalzes im Zeugdruck; Darstellung von einfachen und gemischten Indigorotfarbstoffen; Darstellung von Chlorindigo . . . . .	1469
Umwandlungen des Tetrahydrocarbazols . . . . .	1470
<b>Pyrazolgruppe.</b>	
Das 4-Hydroxypyrazol und einige Derivate desselben . . . . .	1471
Hydroxypyrazolcarbonsäure . . . . .	1472
Pyrazolderivate aus Diazomethan und Olefinmonocarbonsäuren; Einwirkung von Diazomethan auf Pikrylacetat . . . . .	1473
Zur Stereoisomerie der beiden Crotonsäuren und über 4-Methylpyrazol-5-carbonsäuren . . . . .	1474
Anlagerung von Diazomethan an Citraconsäure und Mesaconsäure; das 1-Phenyl-3-methyl-5-chlor- und 5-brompyrazol . . . . .	1475
Nitrophenylmethylchlorpyrazol . . . . .	1476
Das 1-p-Bromphenyl-3-methyl-5-chlorpyrazol . . . . .	1477
p-Tolylmethylchlorpyrazol und die Antipyrin-Bz-carbonsäure . . . . .	1479
Phenylmethylpyrazoldicarbonsäure; die sogenannten Isopyrazolderivate . . . . .	1480
Darstellung von Pyrazolderivaten aus Azokombinationen des Diacetybernsteinsäureesters . . . . .	1481
Einwirkung von Hydroxylamin und Phenylhydrazin auf das Dithiobenzoylacetan; das 1-Phenyl-4-methylpyrazolon . . . . .	1482
Einige Indogene der Pyrazolreihe . . . . .	1483
Ausscheidung des Antipyrins aus dem Tierkörper . . . . .	1484
Reaktionen von Antipyrin und Tolypyrin einerseits und von Amidantipyrin sowie Pyramidon andererseits; eine neue Chlorquecksilberverbindung des Antipyrins; neue Halogenquecksilberderivate des Antipyrins . . . . .	1485
Einwirkung von Jod auf Antipyrin; Verbindungen des Jodantipyrins mit Mercurisalzen . . . . .	1486
Thiopyrin; Verbindungen des Diantipyrinmethans (Formopyrin) . . . . .	1487
Kristallform des Methylendiantipyrinchlorhydrats; Darstellung chlorhaltiger Derivate von Pyrazolonabkömmlingen; Darstellung von Kondensationsprodukten des Phenylmethylpyrazolons mit primären aromatischen Aminen; Darstellung von 4-Dimethylamidophenylmethylpyrazolon . . . . .	1488
<b>Imidazol- oder Glyoxalgruppe. Naphtimidazolgruppe.</b>	
Vinylidenoxanilid und einige seiner Homologen . . . . .	1489
Überführung von Anilverbindungen des Isovaleraldehyds in die entsprechenden alkylsubstituierten A. W. Hofmannschen Äthylenbasen . . . . .	1490
Konstitution des Amarins . . . . .	1491. 1492. 1493. 1494.
Racemische und optisch-aktive Formen des Amarins . . . . .	1496. 1497
Isocarmin; Amidomethylnaphtimidazolsulfosäure . . . . .	1498
Notiz über Gallineks Amidomethylnaphtimidazol; Herstellung schwarzer Farbstoffe auf der Faser mit substituierten Amidonaphtimidazolen . . . . .	1499
<b>Oxazol- und Thiazolgruppe.</b>	
Über einige Benzazole und deren Farbstoffderivate . . . . .	1499
Einige Thiazoline und Oxazoline . . . . .	1500
<b>Triazol-, Thiodiazolgruppen.</b>	
Über Azimidole . . . . .	1501
Ketochloride und Chinone des Phenylazimidobenzols . . . . .	1502. 1503

	Seite
C-Derivate des Hydroxytriazols; eine neue Synthese von Phenyloxytriazolen . . . . .	1504
3-Oxy-5-alkyltriazol-1-propionsäuren . . . . .	1505
Oxydation von Hydrazoximen . . . . .	1506
Methylphenyl-n-phenylosotriazol; Oxydation des Benzalthiosemicarbazons . . . . .	1507
Einwirkung von Jodmethyl auf Dithiobiazolondisulfide; Spaltung der Thiobiazolone; Kristallformen einiger Derivate des Imidotriazolins . . . . .	1508
 <b>Pyrongruppe.</b>	
Dehydracetsäure . . . . .	1509
Perjodide von substituierten Ozoniumderivaten; Dimethyldiacetylaceton, Tetramethylpyron und Orcinolderivate des Diacetylacetons . . . . .	1510
Über das Diäthylcomenat; Bisphenyläthylentetrahydropyroncarbonsäure und ihre Derivate . . . . .	1511
Hydroxylaminderivate der Tetrahydropyronverbindungen; die gebromten Cumarine und einige Derivate derselben . . . . .	1512
Über ein Tribromcumin und einige Derivate desselben . . . . .	1513
$\beta$ -Methylchromon; $\beta$ -Methyl-2-oxychromon . . . . .	1514
$\beta$ -Methyl-3-oxypheeno- $\gamma$ -pyron ( $\beta$ -Methyl-3-oxychromon); Aufbau des Flavons aus seinen Abbauprodukten . . . . .	1515
4'-Oxyflavon; 2,3'-Oxyflavon . . . . .	1516
3,3'-Dioxyflavon; Synthese des 1,3,4'-Trioxyflavons (Apigenins) . . . . .	1517
2,3,4'-Trioxyflavon . . . . .	1518
Die Oxime einiger Flavanone; Euxanthinsäure . . . . .	1519
Einige Thioderivate der Di- und Triphenylmethanreihe; die chromophoren Eigenschaften des Schwefels . . . . .	1520
 <b>Pyridingruppe.</b>	
Die organischen Basen des russischen Erdöls; die Basen, die im schottischen Schieferöl enthalten sind . . . . .	1520
Pyridinhaltiges Desinfektions- und Konservierungsmittel; Einwirkung von schwefliger Säure und Schwefelwasserstoff auf Pyridin; Darstellung von chlorhaltigen Derivaten der Basen der Pyridinreihe . . . . .	1521
Nomenklatur und Schreibweise von Chinopyridinen und Chinochinolinen, zu denen die sogenannten „Phenanthroline“ gehören; Ableitung und rationelle Benennung der gesamten „Chinopyridine“ . . . . .	1522
Konstitution der Citrazinsäure und Bildung des 2,6-Dichlorpyridins und der 2,6-Dijodisonicotinsäure; Konstitution der Tetrachlorpyridine . . . . .	1523
Orientierung einiger Amino-chlorpyridine; Einwirkung von Brom auf $\beta$ -Picolin . . . . .	1524
Konstitution der Pyridone, Chinolone und ähnlicher Basen; Schwefel-derivate des Pyridins . . . . .	1525. 1526
Thio-N-methyl-Pyridon und -Chinolon; Darstellung der $\gamma$ -Pyridincarbon-säure und ihre Derivate; Anlagerung von Formaldehyd an $\alpha\gamma$ -Lutidin und Spaltung des $\alpha\gamma$ -Lupetidins in seine optischen Isomeren . . . . .	1527
$\alpha\alpha$ -Methylpyridincarbon-säure; Pyridincarbon-säuren; $\alpha\alpha'$ -Methylpyridincarbon-säure . . . . .	1528
Derivate der Chinolinsäure und Cinchomeronsäure; Kondensation des Cyanacetamids mit Chloroform . . . . .	1529
Einwirkung von Äthoxymethylenacetessigester auf Cyanacetamid; ein neues Trimethylpyridin . . . . .	1530
Überführung von Lutidincarbon-säureester in Diamidolutidin; die p-Toluylicolinsäure und ihre Oxydationsprodukte . . . . .	1531
Einwirkung von Bromacetophenon auf Pyridin . . . . .	1532
Das o-Nitrophenyl- $\alpha$ -Picolyalkin und einige seiner Derivate, sowie über Phenyl- $\alpha$ -Picolyalkin; $\alpha'$ -Phenyl- $\alpha$ -Stilbazol, $\alpha'$ -Phenyl- $\alpha$ -Oxy-stilbazol . . . . .	1533

## Hydropyridine.

	Seite
Beziehungen zwischen chemischer Konstitution und physiologischer Wirkung und die physiologische Wirkung einiger Alkine des Piperidins; ein neues Gichtmittel; Darstellung von in der Hydroxylgruppe substituierten Alkaminen und Alkamincarbonsäureestern	1534
Darstellung von Alkalimetallverbindungen von $\gamma$ -Oxypiperidinen; einige Synthesen im Tierkörper; Einwirkung von Bromacetophenon auf Piperidin	1535
Einwirkung von Bromcyan auf tertiäre Amine; neue Bildungsweise des $\alpha$ -Äthylpiperidins und seine Eigenschaften	1536
Rechts- und Links- $\alpha$ -Äthylpiperidin; stereoisomere $\alpha$ -Phenyl- $\alpha'$ -methylpiperidine; eine neue Reaktion des Phosgens	1537
Natürlicher und künstlicher Pfeffer	1538

## Chinolingruppe.

Zusammensetzung des Crucins; das Chinolinjodmethylat; Nitrierung von Chinolinalkyliumsalzen; jodiertes Chinolin, Isochinolin und o-Toluchinolin	1539
Einige isomere Oxychinoline (Carbostyryl und Kynurin) im Tierkörper	1540
Einwirkung von Acetondicarbonsäureester auf Metaphenylendiamin; über das Leuchten des N-Äthyl- $\alpha$ -chinolons; neue Derivate des o-p-ana-Trimethylchinolins; Tetrahydro- $\alpha$ -chinolylpropionsäure	1541
Kondensation von o-Amidobenzophenon mit Brenztraubensäure	1542
Darstellung von Dioxo- $\alpha$ -naphtochinolin; Darstellung basischer Farbstoffe aus Dioxynaphtochinolin und den Nitrosoverbindungen tertiärer und sekundärer aromatischer Amine; Chino-p-a- $\alpha$ -phenyl- u. Chino-p-a- $\alpha$ -methylchinolin- $\gamma$ -carbonsäure u. Derivate	1543. 1544. 1545

## Isochinolin- und Acridingruppe.

4-Oxyisocarbostyryl; Einwirkung von Natriumalkylaten auf Phtalylglycinester und dessen Homologe	1546
Umlagerung der Phtalimidoketone	1547
Py-Benzylisochinoline; geschwefelte Derivate aromatischer Amine; Darstellung gelber basischer Acridinfarbstoffe	1548. 1549
Darstellung von gelben bis braunen Farbstoffen der Acridinreihe; Darstellung von Acridinfarbstoffen mittels Formaldehyd	1550
Synthesen von 2'-Methyl-1,2-naphtacridin und von 2'-Methyl-3'-amido-1,2-naphtacridin	1551
Amidonaphtacridiniumverbindungen; Darstellung von Farbstoffen der Naphtacridinreihe	1552

## Oxazine und Thiazine.

Oxazin- und Azinderivate mittels Acetaminonaphtalinsäure	1553
Leukoderivate der Gallocyanine; Herstellung photographischer Bilder mit Oxazinfarbstoff; blaue Farbstoffe der Thiazinreihe	1554. 1555
Farbstoffe der Thioningruppe	1556
Leukomethylenblau; Acidyl-derivate der Leukothioninfarbstoffe; Eosin-methylenblau	1557
Rhodanessigsäure und Phenylhydrazin; Erzeugung von Thiazinfarbstoffen auf der Faser; Darstellung schwefelhaltiger Farbstoffe	1558
Direkt färbende, schwefelhaltige Farbstoffe; direkt färbende Baumwollfarbstoffe; Darstellung schwefelhaltiger Farbstoffe; Darstellung substantiver Farbstoffe für Baumwolle	1559
Fixieren von Schwefelfarbstoffen mit Cu-Salzen; braune, direkt färbende Farbstoffe	1560
Braune Baumwollfarbstoffe aus Oxydinitrodiphenylamin; rotbraune Schwefelfarbstoffe; braune, direkt färbende Farbstoffe; braune	

	Seite
schwefelhaltige Farbstoffe aus Polynitroverbindungen der Oxydialphylamine . . . . .	1561
Braune Baumwollfarbstoffe; brauner, direkt färbender Farbstoff; violettbrauner, direkt färbender Schwefelfarbstoff . . . . .	1562
Schwefelhaltige blaue Farbstoffe; Darstellung blauer, direkt färbender Farbstoffe . . . . .	1563
Erzeugung dunkelblauer Färbungen; schwefelhaltige, blaue Baumwollfarbstoffe . . . . .	1564
Blaue schwefelhaltige Farbstoffe . . . . .	1565
Blaue Baumwollfarbstoff; olivengrüner Baumwollfarbstoff; grünschwärzer Baumwollfarbstoff . . . . .	1566
Grauer Baumwollfarbstoff; schwarzer, schwefelhaltiger Baumwollfarbstoff . . . . .	1567
Färben mit Vidal-schwarz; schwarzer Baumwollfarbstoff; substantive schwarze Farbstoffe; blauschwarzer Baumwollfarbstoff . . . . .	1568
Blauschwarzer, substantiver Farbstoff, substantiver, schwarzer Farbstoff; direkt schwarz färbender Farbstoff . . . . .	1569
Schwarzer substantiver Baumwollfarbstoff; schwarzer Baumwollfarbstoff aus Oxydinitrodiphenylamin . . . . .	1570
Schwarzer Baumwollfarbstoff; schwefelhaltiger schwarzer Farbstoff; schwarzer, direkt färbender Baumwollfarbstoff; substantiver schwarzer Farbstoff . . . . .	1571
Schwarzer Baumwollfarbstoff; violett-schwarzer, substantiver Baumwollfarbstoff . . . . .	1572
Schwarzer substantiver Baumwollfarbstoff; schwarzer Schwefelfarbstoff; schwarzer, direkt färbender Baumwollfarbstoff . . . . .	1573
Schwarzer substantiver Baumwollfarbstoff; schwarzer Farbstoff aus $\alpha_1, \alpha_4$ -Dinitronaphtalin . . . . .	1574
<b>Diazine.</b>	
Pyrimidin aus Barbitursäure; Kondensation von Acetylendicarbonsäureäthylester mit Basen und mit $\beta$ -Keton-säureestern . . . . .	1574
Neue Synthese in der Chinazolingruppe . . . . .	1575
Direkte Synthese von Ketodihydrochinazolin aus Orthoaminosäuren; Darstellung von Phenylidihydrochinazolin (Orexin) und einer Oxy-carbonsäure des Phenylidihydrochinazolins . . . . .	1576
Kondensation von Ketopinsäureester mit Äthylendiamin und Naphtylen-orthodiaminen . . . . .	1577
Darstellung von Naphtophenazoniumverbindungen . . . . .	1578
Beziehungen zwischen Farbe und Konstitution der Isomeren des Rosindulins; das 10. und 11. Isomere des Rosindulins . . . . .	1579
Das 12. und 13. Isomere des Rosindulins . . . . .	1580
Konstitution des Isorosindulins Nr. 9 . . . . .	1581
5-Acetamino- $\beta$ -naphtochinon und die daraus erhaltenen Isorosinduline; Einwirkung von Tetramethyldiamidobenzhydrol auf Rosindulin und Isorosindulin . . . . .	1582
Safranine und Rosinduline; Aposafraon . . . . .	1583
Rosindon, i-Rosindon- und Naphtindonchloride; Bildungsreaktionen der Safranine . . . . .	1584
Reaktion der Bildung der Safranine . . . . .	1585
Diazotierung des Safranins; Darstellung und Umwandlungen des Isophenosafranins . . . . .	1587
Darstellung blauer, basischer, wasserlöslicher Farbstoffe; elektrolytische Darstellung von Indulinfarbstoffen . . . . .	1588
Elektrolytische Darstellung neuer Farbstoffe; Abbau der Induline der Amidoazolschmelze . . . . .	1589
Nitro- und Aminoflavinduline . . . . .	1590
Über den Platzwechsel der orthochinoiden Doppelbindungen in den Azoniumkörpern und dessen Ursachen: Verhalten des 2-Nitrophenylnaphtophenazoniums und des entsprechenden Amins gegenüber der substituierenden Wirkung der Aminbasen . . . . .	1592
Nitro- und Aminoflavinduline . . . . .	1593

## Tri- und Tetrazine.

	Seite
Einwirkung von Bromcyan und Aluminiumchlorid auf Benzolkohlenwasserstoffe und Phenoläther . . . . .	1594
Über das benachbarte Dihydotetrazin (Osotetrazin); zur Chemie der Hydotetrazine und Triazole . . . . .	1595
Umwandlung von Tetrazin in Triazolderivate . . . . .	1596, 1597

## Diazo-, Diazoamido- und Triazanverbindungen.

Zur Nomenklatur der Diazoverbindungen; zur Kenntnis des Diazotierungsprozesses und der salpetrigen Säure . . . . .	1598
Ersatz einer Nitrogruppe während der Diazotierung; Isodiazotierung von Arylaminen . . . . .	1599
Diazoniumhydrate und Diazohydrate; über einige Syndiazotate . . . . .	1600
Antidiazonaphthalinsalze und Naphtylnitrosamin; die Natur der Diazohaloide . . . . .	1601
Umlagerung von Bromdiazoniumchloriden in Chlordiazoniumbromide . . . . .	1602
Diazobenzolnitrat aus Nitrosophenylhydrazin; Syndiazocyanide und Diazoniumcyanide . . . . .	1603
Syndiazotate aus p-Bromdiazobenzol-o-sulfonsäure; arylthiosulfonsäure und arylsulfonsäure Diazosalze . . . . .	1604. 1605.
Spaltung der Diazoniumsalze . . . . .	1607
Reaktion von Diazoniumsalzen mit Cuproverbindungen; Einwirkung von Diazobenzol auf Nitromethan . . . . .	1608
Einwirkung der acylierten Cyanessigsäureäthylester auf Diazobenzol- und Tetrazodiphenylchlorid . . . . .	1609
Darstellung von Farbstoffen aus Diazoverbindungen und Zuckerarten; Darstellung von Zwischenprodukten, welche bei der Farbstoffbildung aus aromatischen Diazokörpern und Zuckerarten bei Gegenwart von Alkali auftreten; Metallverbindungen des Diazoamidobenzols . . . . .	1610
Die zwei isomeren Formen der Diazoamidobenzol-p-disulfosäure; Phenylidiimid . . . . .	1611
Derivate des Triazans . . . . .	1612

## Azoverbindungen.

Einfluß der Stellung verschiedener Chromophore im Molekül auf die Nuance und übrigen Eigenschaften der Farbstoffe . . . . .	1612
Einwirkung von unterchlorigsauren Salzen auf primäre aromatische Amine; über fettaromatische Azo- und Disazokombinationen des Paraphenylendiamins . . . . .	1613
Elektrolytische Reduktion von Halogennitrobenzolen; Nitrobenzolsulfosäuren und Nitrobenzolcarbonsäuren zu Azo- und Hydrazokörpern; Beziehung zwischen Azoxy- und Diazobenzol . . . . .	1614
Umlagerung von Azoxybenzol; Darstellung von Azoxybenzylidenanilin und seinen Homologen; Oxydation des Hydrazobenzols in alkoholisch-alkalischer Lösung durch den Luftsauerstoff; Amidoazobenzoltrisulfosäure . . . . .	1615
Azoverbindungen aus m-Toluidin; über Bismarckbraun III . . . . .	1616
Konstitution der Oxyazokörper; schwefelhaltige Verbindungen aus p-Amidophenol und Oxyazobenzol . . . . .	1617
Dynamische Untersuchungen über die Bildung der Azofarbstoffe; Einwirkung von Diazobenzol auf Phenol und Synthese des o-Oxyazobenzols . . . . .	1618
Bromierung des Benzolazophenols . . . . .	1619
Darstellung von Benzolazo-o-nitrophenol . . . . .	1620
Benzolazosalicylaldehyd; Nitrierung der Benzolazosalicylsäure; instabile Isomere der Azoderivate des $\beta$ -Naphtols . . . . .	1621
Über J. Abels Dibenzolazo- $\beta$ -dinaphtolmethan u. Dinitroso- $\beta$ -dinaphtolmethan; Kondensation von Benzhydrolen mit Paraoxyazokörpern . . . . .	1622



	Seite
Azofarbstoffe aus $\beta$ -Naphthol und den Monosulfosäuren des $\alpha$ -Naphthylamins . . . . .	1623. 1624
Verhalten der aus $\beta$ -Naphthol und den Monosulfosäuren des $\alpha$ -Naphthylamins erzeugten Azofarbstoffe gegen Schafwolle; Darstellung von Azoderivaten des Orthochlor-p-nitranilins . . . . .	1625
Darstellung von Azofarbstoffen mit Hilfe des Orthochlorparanitranilins; Darstellung eines gelben Wollfarbstoffs; Darstellung von Polyazofarbstoffen aus Resorcin, von primären Azofarbstoffen unter Verwendung der Amidobenzylsulfosäuren, von basischen Diazofarbstoffen aus Amidoammoniumbasen und von Oxydationsprodukten sulfurierter Azofarbstoffe des $\beta$ -Naphthylamins und seiner Derivate . . . . .	1626
Darstellung roter Farblacke mittels des durch Kombination von $\beta$ -Naphthylamin- $\alpha_1$ -sulfosäure und $\beta$ -Naphthol erhaltenen Azofarbstoffes; Darstellung blauer Azofarbstoffe; zur Kenntnis des Brillant-echtrots G; Darstellung von Polyazofarbstoffen . . . . .	1627
Darstellung von Baumwollfarbstoffen; Darstellung violetter bis blauschwarzer substantiver Azofarbstoffe aus p-Diazobenzol-o-sulfosäureazo-m-phenylendiamin bzw. m-toluyldiamin; Darstellung von orangefarbenen substantiven Disazofarbstoffen mittels Nitro-m-phenylendiamin oder Nitro-m-toluyldiamin . . . . .	1628
Darstellung eines schwarzen substantiven Baumwollfarbstoffs; Darstellung von substantiven Polyazofarbstoffen aus Toluyldiamin-sulfosäure und von Disazofarbstoffen aus $\alpha_1\alpha_2$ -Naphthylendiamin- $\beta_1$ -sulfosäure . . . . .	1629
Die Ursache der Farbenänderung des Kongorots durch Säuren; Darstellung von substantiven Baumwollfarbstoffen aus p-Diamidodiphenylamin-o-monocarbonsäure; Darstellung schwarzer Disazofarbstoffe unter Verwendung von Amidophenyl- $\beta$ -naphthylaminsulfosäuren; Darstellung von primären Disazofarbstoffen unter Verwendung von Amidonaphtoldisulfosäure K und Pikaminsäure . . . . .	1630
Darstellung von Monoazofarbstoffen für Wolle; Darstellung beizenfärbender Azofarbstoffe aus Pikaminsäure; Darstellung beizenziehender sekundärer Disazofarbstoffe; Darstellung eines schwarzen Beizenfarbstoffs aus $\beta$ -Oxynaphtosäure; Darstellung schwarzer primärer Disazofarbstoffe aus $\alpha_1\alpha_2$ -Amidonaphtolsulfosäure . . . . .	1631
Darstellung schwarzer Dis- bzw. Trisazofarbstoffe aus $\alpha_1\alpha_2$ -Amidonaphtol- $\alpha_2$ -sulfosäure; Erzeugung schwarzer bis dunkelgrüner Färbungen auf Wolle mit Hilfe von Azofarbstoffen, welche sich von $\beta_1\beta_2$ -Diazonaphtolsulfosäure ableiten; Darstellung von Polyazofarbstoffen mit Amidonaphtolsulfosäuren . . . . .	1632
Darstellung beizenfärbender primärer Disazofarbstoffe aus $\alpha_1\alpha_2$ -Amidonaphtol- $\alpha_2$ -sulfosäure; Darstellung von Azofarbstoffen aus Nitro- $\beta$ -diazol- $\beta_2$ -naphthol- $\beta_2$ -sulfosäure; Darstellung violetter bis roter Disazofarbstoffe; Darstellung primärer Disazofarbstoffe aus $\alpha_1\alpha_2$ -Amidonaphtol- $\beta_2\alpha_2$ -disulfosäure . . . . .	1633
Darstellung substantiver Trisazofarbstoffe mittelst Dichloranilinen; Darstellung von substantiven braunen Polyazofarbstoffen und von primären Disazofarbstoffen; Darstellung von Trisazofarbstoffen aus Amidonaphtolsulfosäuren . . . . .	1634
Darstellung von Monoazofarbstoffen aus acetylierten Amidonaphtoldisulfosäuren; Einheitlichkeit des Chrompatentgrüns; über Kupplungsfähigkeit der Amidonaphtoldisulfosäure und über Chrompatentgrün; Herstellung von Azofarbstoffen aus $\alpha_1\alpha_2$ -Alkylamidonaphtol- $\beta_2\alpha_2$ -disulfosäure; Darstellung beizenfärbender Azofarbstoffe aus $\beta_1\beta_2\alpha_2$ -Trioxynaphtalin; Darstellung von Baumwolle direkt färbenden Azofarbstoffen aus Dioxynaphtylamindisulfosäure; Darstellung von Farbstoffen der Stilbengruppe . . . . .	1635
Darstellung chlorechter Baumwollfarbstoffe aus $\alpha_1\alpha_2$ -Naphacetol- $\beta_2\beta_2$ -disulfosäure; Erzeugung von Azofarbstoffen auf der Faser unter Anwendung von wolframsauren Salzen; Erzeugung von Bunteffekten mittels basischer Farbstoffe auf Azofarbangrund . . . . .	1637

Herstellung von weißen oder farbigen Reserven unter Paranitranilin- rot mittels kautistischer Alkalien; Erzeugung von Azofarben auf der Baumwollfaser unter Anwendung von Harzseife . . . . .	1638
---	------

### Formazylverbindungen. Hydrazine. Hydrazide. Hydrazone.

Einige Farbstoffe der Formazylreihe . . . . .	1638
Einwirkung von Phenylhydrazin und Hydroxylamin auf den Phenyl- cyanbrenztraubensäureester . . . . .	1639
Einwirkung von Aldol und Oronaldehyd auf Phenylhydrazin . . . . .	1640
Einwirkung von Nitrosobenzol auf aromatische Hydrazine; Reduk- tion der aromatischen Aldazine und Synthese der Benzylhydr- azine . . . . .	1641. 1642. 1643. 1644.
Reduktion von Benzalhydrazin zu Benzylhydrazin . . . . .	1646
Einwirkung von salpetriger Säure auf Benzylhydrazine; das Benzyl- hydrazin . . . . .	1647
Nitrobenzalhydrazine . . . . .	1648
Über as-Dibenzylhydrazine . . . . .	1649
Über das $\alpha$ -Chinolyldiazin und seine Derivate . . . . .	1650
Das $\alpha$ -Lepidylhydrazin und das $\gamma$ -Chinaldylhydrazin . . . . .	1651
Über ein Triazanderivat aus Nitrosoformylphenylhydrazin; unsymme- trische Phenylhydrazinderivate; einige Metallverbindungen des Dibenzoylhydrazins und die Überführung des Dibenzoylhydrazins in Azodibenzoyl . . . . .	1652
Das Diphenylcarbazon, ein sehr empfindliches Reagens auf einige Metallverbindungen: Cu, Hg, Fe, Cr . . . . .	1653
Über das symmetrische Diphenylcarbazon, organometallische Verbin- dungen des Diphenylcarbazon . . . . .	1654.
Färbeeigenschaften des Diphenylcarbazon . . . . .	1656
Die molekulare Umlagerung der Thioncarbaminsäure-, Thioncarbanil- säure- und Thioncarbazinsäureester: $\beta$ -Alkyl- $\alpha$ - $\mu$ -diketotetrahydro- thiazole . . . . .	1657
Alkyldiketotetrahydrothiazole . . . . .	1658. 1659
Phenylhydrazocarbo- und -dicarbodiimide (Anilguanidine und Bigu- anide), sowie über das Spaltungsprodukt der Wesselschen Di- carboboase . . . . .	1660
Hydrazone der Dithiokohlensäureester . . . . .	1661. 1662
Stereochemie des Stickstoffs: die stereoisomeren Hydrazone des Brenz- traubensäureäthylesters; über eine Anlagerungsreaktion bei Nitrilen; Hydrazone und Osazone aus p-Nitrophenylhydrazin; Phenylhydrazon des Diketobutylolactons . . . . .	1663
Verhalten der $\alpha$ -Methyltetronsäure gegen Diazobenzolchlorid; über die Tetrazone . . . . .	1664
Diazohydrazide und Biadiazotetrazone (Octazone) . . . . .	1665

### Organische Phosphor-, Arsen- und Siliciumverbindungen.

Einwirkung von Triäthylphosphin auf Orthoxylylenbromid; einige Kakodylverbindungen; über Siliciumverbindungen: Siliciumdi- phenyldiimid und Siliciumtriphenylguanidin . . . . .	1666
---	------

### Eiweißstoffe. Allgemeines.

Proteinstoffe . . . . .	1666
Zur Kenntnis der Eiweißkörper . . . . .	1667
Histidin, Arginin . . . . .	1668
Eiweißkörper der Kaltblütermuskeln und ihre Beziehung zur Wärme- starre . . . . .	1669
Verteilung des Stickstoffs im Eiweißmolekül; Untersuchung des Bence-Jonesschen Eiweißkörpers . . . . .	1670
Vorkommen von Cellulose in der Sepia-Schulpe; Eiweißbildung in der Pflanze . . . . .	1671

	Seite
Rückbildung der Eiweißstoffe aus deren Zerfallsprodukten; Eiweißzerfall und Eiweißbildung in der Pflanze; Umsatz der Eiweißstoffe in der lebenden Pflanze . . . . .	1672
Vorkommen von Albumin, Albumose und Pepton in den vegetativen Pflanzenteilen; Produktion im Magensaft unlöslicher Eiweißstoffe; Einwirkung von verdünnten Säuren, Alkohol und Erwärmen auf Columbinin (kristallinischer Eiweißkörper aus Taubeneiern) . . . . .	1673
Einwirkung der salpetrigen Säure auf Wolle; kritische Untersuchungen über die quantitativen Fällungsverhältnisse verschiedener Proteinfällungsmittel . . . . .	1674
Eiweißfällende Wirkung des Chloroforms . . . . .	1675
Einfluß des Trocknens von Eiweiß auf seine Koagulierbarkeit; Beeinflussung der Eiweißkoagulation durch stickstoffhaltige Substanzen; Verhalten der Eiweißkörper zu Alkaloidreagenzien, zugleich eine Bestimmung der gebundenen Salzsäure . . . . .	1676
Salicylsulfosäure als Eiweißreagens; Verwendung der Phosphorwolframsäure bei qualitativen Bestimmungen der Spaltungsprodukte des Eiweißes; Darstellung von Körpern, welche die allen Eiweißkörpern gemeinsamen Reaktionen zeigen; Modifikation des von Ritt-hausen vorgeschlagenen Verfahrens zur Eiweißbestimmung . .	1677
Bestimmung der resorbierbaren Eiweißstoffe in Futtermitteln; Proteinbestimmung in pflanzlichen Substanzen . . . . .	1678
Zusammensetzung der Sporen von <i>Aspergillus Oryzae</i> . . . . .	1679
 <b>Spaltung der Eiweißstoffe. Umwandlungsprodukte.</b>	
Bildung von Basen aus Eiweiß; Galactosamin, ein neuer Amidozucker als Spaltungsprodukt des Glycoproteids der Eiweißdrüse des Frosches . . . . .	1679
Über die ersten Spaltungsprodukte des Eiweißes bei Einwirkung von Alkali; fermentative Eiweißspaltung und Ammoniakbildung in der Leber; Untersuchungen über Fäulnis . . . . .	1680
Bildung von Alkohol bei der Fäulnis von Proteinsubstanzen, die von Kohlehydraten befreit sind; Vorkommen von proteolytischen und amylolytischen Fermenten im Inhalt des menschlichen Kotes; Nährwert der Heteroalbumose des Fibrins und der Protoalbumosen des Caseins; Darstellung von reinen Albumosen aus Pflanzeneiweiß . . . . .	1681
Überführung von Fleischfaser in Albumosen durch Kochen mit Calciumsulfitlösung oder wässriger schwefliger Säure; mikrochemische Untersuchungen über Aleuronkörper; über Fleisch-extrakt und Fleischpepton . . . . .	1682
Das Carnosin, eine neue organische Base des Fleischextrakts; über das Antipepton . . . . .	1683
Antipepton und Amphopepton; Glutipeptinbrom- und -jodhydrat . .	1684
 <b>Albumine. Globuline. Fibrin. Nucleoalbumine. Histone. Protamine.</b>	
Ein Unterscheidungsmerkmal des Eieralbumins, der Serine und der Serumglobuline; das Albumin aus Ochsen Serum . . . . .	1685
Die Eiweißbestandteile des Eiereiweiß . . . . .	1686
Proteide des Eidotters; Verteilung der Nährstoffe in den Hühnereiern; Konservierung von Eiern; Einwirkung von verdünnten Säuren, Alkohol und Erwärmen auf Albumin . . . . .	1687
Über ein kristallisiertes Fibrin; Fabrikation des Caseins zum technischen Gebrauch; das Casein der Frauenmilch . . . . .	1688
Herstellung wasserlöslicher Caseinverbindungen; Darstellung von Salzen einer phosphor- und stickstoffhaltigen organischen Säure aus Casein; Verfahren zum Unlöslichmachen von Casein, Albumosen und den flüssigen Umwandlungsprodukten des Leims und	

	Seite
der Gelatine; Herstellung von durchsichtigen Massen aus Casein; Herstellung eines Fixatifs; über das Nucleohiston . . . . .	1689
Stoffwechselversuche mit Edestin; Herstellung von Tuberkulose toxin durch fraktionierte Auslaugung von Tuberkelbazillen; Herstellung einer hochgiftigen und immunisierenden Substanz aus Tuberkel- bazillen bzw. Tuberkelbazillenkulturen . . . . .	1690

### Nucleoproteide. Hämoglobin. Blut.

Bereitung von Nucleinsäuren; Nucleinsäure des Weizenembryos und seine Proteinverbindungen . . . . .	1691
Über den Phosphor der Nucleinstoffe . . . . .	1692
Verbindung der Nucleine mit Metallverbindungen, Alkaloiden und Toxinen; Lösung der Harnsäure durch Nucleinsäure und Thymin- säure; Reinigung von aus Hefe hergestellter Rohnucleinsäure; über die Nucleinsäure aus unreifer Lachsmilch, aus Kalbathyms und aus Hefe; über ein neues Spaltungsprodukt des Hefenucleins . . . . .	1693
Über das Spermatocin; zur Bedeutung der Florenceschen Reaktion; Darstellung einer eisenhaltigen Nucleinverbindung aus Blut . . . . .	1694
Tierische Säfte und Gewebe in physikalisch-chemischer Beziehung; Alkalescenzbestimmungen kleiner Blutmengen; Gegenwart von Jod im Blut . . . . .	1695
Phosphometer, Apparat zur quantitativen Bestimmung des Phosphors im Blute; über eine durch Fütterung mit Ammonsulfat erzeugte chemische Veränderung des Blutes; Verhalten der in Äther lös- lichen Substanzen des Blutes bei der Digestion; der Eisengehalt des Pferdehämoglobins . . . . .	1696
Absorptionsfähigkeit des Hämoglobins für Sauerstoff und Kohlensäure; Beitrag zum spektralen Blutnachweis; über den Blutfarbstoff 1697. . . . .	1698
Unterscheidung von Rostflecken und Blutflecken und Nachweis dieser in jenen; Derivate des Blutfarbstoffs; gleichzeitige quantitative Bestimmung zweier Farbstoffe im Blute mit Hilfe des Spektro- photometers . . . . .	1699
Einwirkung von Chloroform und Chloralhydrat auf den Blutfarbstoff; Bindungsverhältnisse des Sauerstoffs im menschlichen Blute; Kri- stalle aus Taubenblut . . . . .	1700
Das neutrale Hämatinspektrum; der Wert der Hämatinprobe für den forensischen Blutnachweis; Spaltungsprodukte des Hämatins . . . . .	1701
Häminkristalle; Wertbestimmung der Blutpräparate; Fersan, ein neues phosphorhaltiges Nähr- und Kräftigungsmittel . . . . .	1702

### Eiweißpräparate.

Neue Eiweißpräparate . . . . .	1702
Plasmon, ein neues Eiweißpräparat; über den Keimgehalt der Eiweiß-, im besonderen der Milcheiweißpräparate; Gewinnung entfärbten Eiweißes aus Blut; Darstellung löslicher Eiweißpräparate aus Fleisch, Fleischmehl oder eiweißreichen Pflanzenstoffen; Herstel- lung eines hochprozentigen Eiweißstoffs aus Raps bzw. Raps- kuchen . . . . .	1703
Herstellung eines Nührexttrakts aus Hefe; Verwertung von Hefe für Nahrungs- und Genußzwecke; Gewinnung der Eiweißstoffe aus Hefe; Herstellung eines eiweißarmen Hefenextraktes mit dem charakteristischen Fleischextraktgeschmack; Gewinnung von Hefe- eiweiß mittels Äthers behufs Verwendung als Nährmittel; Her- stellung von Jodoleiweißverbindungen; eine neue aus Quecksilber- caseinat hergestellte medizinische Seife (Sapodermin) . . . . .	1704
Verfahren zur Beschwerung von Seide oder andern Fasern mit Eiweiß- körpern und Formaldehyd . . . . .	1705

## Glycoproteide. Albuminoide. Gallenstoffe.

	Seite
Zusammensetzung des Mucins; zur Chemie der Ovarialmucoide . . .	1705
Über umkehrbare Verflüssigung, neue physikalisch-chemische Eigenschaft der Albuminoide; Geschwindigkeit der Absorption und der Assimilation der Albuminoide und der Fette; Prüfung des Leimes	1706
Herstellung plastischer Massen aus Keratin enthaltenden Substanzen; neue Reaktion auf Gelatine und Hausenblase; die organischen Substanzen der Schalen von Mytilus und Pinna . . . . .	1707
Darstellung von Glycocholsäure aus Rindergalle; Nachweis von Gallenfarbstoff . . . . .	1708

## Enzyme. Allgemeines.

Über Fermente . . . . .	1708
Über die physiologische Funktion der chemischen Fermente oder Enzyme im Leben der Pflanzen; Empfindlichkeit der Enzyme und Beziehungen zum Protoplasma; neue Methode zur Bestimmung der Wirksamkeit von Fermentlösungen; Enzymbildung bei den Alkoholgärungspilzen als verwertbares Artmerkmal; lipolytisches Ferment in der Ascitesflüssigkeit eines Menschen und über die Fettresorption und die angebliche lipolytische Funktion des Blutes	1709

## Enzyme, welche Kohlehydrate spalten.

Die biologische Bedeutung der Zymase für die Hefe; Hefepreßsaft und Fällungsmittel . . . . .	1710
Zymase aus getöteter Hefe; über ausgepreßtes Hefezellplasma . . . . .	1711
Einfacher Versuch zur Veranschaulichung der Zymasewirkung; Gewinnung des Zellsaftes der Hefe; zur zellfreien Gärung . . . . .	1713
Unsere gegenwärtige Kenntnis von der Physiologie der Hefe . . . . .	1714
Zur intracellulären Ernährung der Hefe; Vermehrung der Hefen ohne Gärung in Gegenwart einer begrenzten Luftmenge; chemische Gärung mit Hefe in antiseptischem Medium . . . . .	1715
Gewinnung von Hefe in der Mais- und Getreidebrennerei unter Benutzung von Grünmalz; einige Hefen des Genfer Weinlandes; die chinesische Hefe und der sogenannte Amylomyces; Anwesenheit von Invertin oder Sucrase in den Trauben; Gegenwart von Invertase in einigen Pflanzen der Gramineen . . . . .	1716
Über das Invertin; Verteilung der diastatischen Enzyme in der Kartoffelpflanze . . . . .	1717
Über ein diastatisches Ferment; Löslichkeit der stickstoffhaltigen Substanzen des Malzes; chemische Vorgänge im zellfreien Gewebesaft von <i>Arum maculatum</i> . . . . .	1718
Einige Bedingungen der Ptyalinwirkung; über die Individualität der Seminase, des löslichen Ferments, das von den Samen der Leguminosen mit Horneiweiß während der Keimung ausgeschieden wird; Vorkommen von Seminase in den ruhenden Samen mit Horneiweiß . . . . .	1719

## Gärung. Brot.

Einfluß der Kohlensäure auf die Gärung; Spaltpilzgärungen; Kleberbestandteile von Weizen und Mehl und ihre Beziehung zu den brotbildenden Eigenschaften . . . . .	1720
Über fadenziehendes Brot; Beurteilung der Teigwaren des Handels, Nachweis der künstlichen Färbung und qualitative und quantitative Bestimmung von Eisubstanz in Mehlwaren . . . . .	1721
Herstellung eines Eiweiß- und stärkeemehlhaltigen Nahrungsmittels aus dem Samen der Roßkastanie . . . . .	1722

<b>Enzyme, welche Tannin, Glucoside und Glyceride spalten.</b>	<b>Seite</b>
Die Tannase, das Tannin spaltende Enzym . . . . .	1722
Die Lokalisation des Myrosins und des Gummis bei der Gattung Moringa; über Lypase, das fettspaltende Enzym und die Umkehrbarkeit seiner Wirkung . . . . .	1723
<b>Oxydierende und reduzierende Enzyme.</b>	
Über pflanzliche Oxydasen; über das Aldehyde oxydierende Ferment der Leber und der Nebenniere; einige Eigenschaften der Schin-oxydase . . . . .	1724
Über die Rolle, welche Eisen in der Schinooxydase spielt; über Tyrosinase . . . . .	1725
Zur Kenntnis der Labenzyme und ihrer Antikörper; Bestimmung des Labferments im Magensaft; Parachymosin, ein neues Labferment	1726
<b>Proteolytische Enzyme.</b>	
Über einige quantitative Verhältnisse bei der Pepsinverdauung . . .	1726
Zur quantitativen Pepsinwirkung; über die Endprodukte der Pepsinverdauung; über das durch Pepsinsalzsäure aus Oxyhämoglobin entstehende Hämatin und Hämochromogen . . . . .	1727
Prüfung von Pepsin und Anwendung des getrockneten und pulverisierten Fibrins für dieselbe; Einwirkung der Wärme auf Papaïn; über die Reaktion von Papaïn auf Pepsin und Pancreatin und seine Zerstörung durch diese Fermente; über das in der Milch vorhandene unorganisierte Ferment, die sogenannte Galactase . . .	1728
Galactase, das der Milch eigentümliche proteolytische Ferment, seine Eigenschaften und seine Wirkung auf die Proteide der Milch; über die Enzyme im Käse . . . . .	1729
Das eiweißspaltende Enzym der gekeimten Gerste . . . . .	1730
Das proteolytische und ein eiweißkoagulierendes Enzym in keimender Gerste (Malz) . . . . .	1731
Das proteolytische Ferment der keimenden Samen; Einfluß der Phosphate und einiger anderer organischer Stoffe auf das proteolytische Enzym des Malzes; Hefeendotrypsin . . . . .	1732
Protease des Aspergillus niger . . . . .	1733
<b>Tier- und Pflanzenchemie.</b>	
Darstellung der Eisenverbindung der blutdrucksteigernden Substanz der Nebennieren; zur Kenntnis der brenzkatechinähnlichen Substanz der Nebennieren; Herstellung eines Nährextraktes aus Pflanzen . . . . .	1733
<b>Über Fischkonserven</b> . . . . .	1734
<b>Autorenregister</b> . . . . .	1735
<b>Sachregister</b> . . . . .	1831
<b>Systematisches Register</b> . . . . .	1898
<b>Abkürzungen in den Literaturangaben</b> . . . . .	2015
<b>Verzeichnis der Abkürzungen</b> . . . . .	2020
<b>Verzeichnis der Herren Mitarbeiter</b> . . . . .	2021



# Organische Chemie.

## Allgemeines.

A. Michaelis. Einige Bemerkungen über das Verhältnis der anorganischen Chemie zur organischen<sup>1)</sup>. — Als Einleitung zu den Abhandlungen über organische Selen-, Tellur-, Bor- und Phosphorverbb. weist Vf. auf die Typentheorie hin, welche die organischen Verbb. auf wenige anorganische Verbb., die sogenannten Typen, zurückführt und welche gewissermaßen eine Verschmelzung der anorganischen mit der organischen Chemie fordert, soweit sich letztere nicht nur auf den Typus  $\text{CH}_4$  bezieht. *Frw.*

Ernst Erdmann. Über den Geruchssinn und die wichtigsten Riechstoffs<sup>2)</sup>. — Angesichts der erfreulichen Entwicklung der deutschen Riechstoffindustrie bringt Vf. interessante Ausführungen über das *Wesen* und die *Wirkung* der *riechenden Substanzen*. Ein Riechstoff muß flüchtig und reaktionsfähig sein, da die Geruchsempfindung nicht auf mechanischen, sondern auf chemischen Rkk. beruht. Qualität und Intensität des Geruches sind abhängig von der chemischen Konstitution des Riechstoffs. Die *spezifische Intensität eines Riechstoffs* gibt an, auf welches Vol. sein Dampf mit Luft verd. werden kann, um eben noch Geruchsempfindung hervorzurufen. Beschleunigte Verdunstung erhöht die Intensität der Geruchsempfindung. Die wichtigsten einheitlichen Riechstoffs werden in 7 Hauptgruppen eingeteilt: Aldehyde, Alkohole und Ester, Ketone, Phenole und Phenoläther, Säuren und Säureanhydride, N-haltige Substanzen, Kohlenwasserstoffe, und an Hand einer Tabelle einzeln besprochen. *Fa.*

H. Erdmann. Über das Verhalten der Geruchsstoffs gegen flüssige Luft<sup>3)</sup>. — Vf. nimmt an, daß das Verdampfungsvermögen der Riechstoffs nicht so sehr von ihrer Dampftension, als vielmehr von ihrer spez. Löslichkeit in Luft abhängig ist. Da nach Versuchen von Hannay und Hogarth<sup>4)</sup> das Lösungsvermögen einer Fl. für flüchtige und nicht-flüchtige Stoffe sich auch bei dem aus der Fl. entstehenden Gase wiederfindet, so hat Vf. die Löslichkeit von *Citral*, *Rosenöl* und *Ionon* in flüssiger Luft untersucht und gefunden, daß diese Stoffe sich im

<sup>1)</sup> Ann. Chem. 314, 276—280. — <sup>2)</sup> Zeitschr. angew. Chem. 1900, S. 103—116. — <sup>3)</sup> J. pr. Chem. [2] 61, 225—228. — <sup>4)</sup> Chem. News 41, 103; vgl. JB. f. 1880, S. 40.



Gegensatz zu ihrer sonstigen Unlöslichkeit in Ä., W. und A. in flüssiger Luft bei  $-190^{\circ}$  merklich lösen. *Bsch.*

Albert Hesse. Über den Geruchssinn und die wichtigsten Riechstoffe <sup>1)</sup>. — Vf. bestreitet, daß E. Erdmann <sup>2)</sup> *Pyrrolderivate* im *Pomeranzenöl* und *Anthranilsäuremethylester* im *Jasminöl* zuerst nachgewiesen habe. *Fa.*

Heinrich Walbaum. Über den Geruchssinn und die wichtigsten Riechstoffe <sup>3)</sup>. — Prioritätsansprüche gegenüber Erdmann <sup>4)</sup> in bezug auf die Entdeckung des *Anthranilsäuremethylesters* im *Neroliöl*. *Fa.*

Ernst Erdmann. Über den Geruchssinn und die wichtigsten Riechstoffe <sup>5)</sup>. — Die Prioritätsansprüche von Hesse <sup>6)</sup> und Walbaum <sup>6)</sup> werden zurückgewiesen. *Fa.*

S. G. Hedin. Über den Einfluß einer tierischen Membran auf die Diffusion verschiedener Körper <sup>7)</sup>. — Zu den Versuchen dienten sorgfältig gereinigte Stücke vom Dünndarm des Rindes. Eine Reihe von Lsgg. wurden daraufhin untersucht, in welchem Verhältnis ihre Diffusion in *Traubenzuckerlsg.* durch die eingeschaltete Membran verzögert wird. Die Verzögerung erwies sich als ebenso groß wie beim Traubenzucker selbst bei *Mannit*, *Adonit*, *Erythrit*, *Glycerin*, *Glycocol*, *Alanin*, als geringer bei *Äthylenglycol*, *Harnstoff*, *Urethan*, *Methyl-*, *Äthyl-*, *n-Propyl-*, *Isobutyl-*, *Allylalkohol*, *Amylenhydrat*, *KCl*, *KBr*, *KNO<sub>3</sub>*, *RbCl*, *NaCl*, *NaBr*, *NaNO<sub>3</sub>*, *LiCl*, *LiBr*, *K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>*, *Rb<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>*, *Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>*, *Li<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>*, *MgSO<sub>4</sub>*, *NH<sub>4</sub>Cl*, *NH<sub>4</sub>Br*, *NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>*, *(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>*, *BaCl<sub>2</sub>*, *SrCl<sub>2</sub>*, *CaCl<sub>2</sub>*. Bei den Salzen ist die Verzögerung um so größer, je stärker sie dissoziiert sind. *Fa.*

Paul Dutoit und Louis Friderich. Über die Oberflächenspannung einiger organischen Flüssigkeiten <sup>8)</sup>. — Von einer Reihe flüssiger organischer Verb. wurde der Temperaturkoeffizient *k* der mol. Oberflächenenergie bestimmt, und zwar aus der kapillaren Steighöhe bei Temperaturen zwischen der gewöhnlichen und dem Sdp., bzw. (bei über  $200^{\circ}$  sd. Fll.) zwischen dem Smp. und  $200^{\circ}$ . Neu untersucht wurden: *m-Xylol*, *Mesitylen*, *Durol*, *Pentamethylbenzol*, *Anilin*, *Mono-* und *Dimethylanilin*, *Mono-* und *Diäthylanilin*, *o-* und *p-Toluidin*, *Dimethyl-o-toluidin*, *Diphenylamin*, *Aceto-*, *Propio-*, *Butyro-*, *p-Tolunitril*, *Hexan*, *Diphenyl*, *Naphtalin*, *Acenaphten*, *Diphenylmethan*, *s-Diphenyläthan*, *Pyridin*, *Chinolin*, *Aceton*, *Methyläthyl-* und *Methylpropylketon*, *Acetophenon*, *Benzophenon*. Die für *k* gefundenen Zahlen nähern sich in vielen Fällen einem Mittelwert 2,12, schwanken aber immerhin innerhalb weiterer Grenzen, als man seither annahm. Anormal verhalten sich die Kohlenwasserstoffe mit mehreren kondensierten Benzolkernen, die substituierten Aniline, das Benzophenon usw., indem *k* mit der Temperatur schwankt. *Fa.*

W. Louginine. Untersuchungen über die latente Verdampfungswärme einiger Nitrile und anderer Substanzen <sup>9)</sup>. — Die Arbeit ist vor-

<sup>1)</sup> Zeitschr. angew. Chem. 1900, S. 240, 270. — <sup>2)</sup> Vgl. das vorletzte Referat. — <sup>3)</sup> Zeitschr. angew. Chem. 1900, S. 419, 937. — <sup>4)</sup> Vgl. die vorangehenden Referate. — <sup>5)</sup> Zeitschr. angew. Chem. 1900, S. 270, 345, 813, 1057. — <sup>6)</sup> Vgl. die vorangehenden Referate. — <sup>7)</sup> Pflügers Arch. 78, 205—261; Ref. Chem. Centr. 71, 1, 206—207. — <sup>8)</sup> Compt. rend. 130, 327—330. — <sup>9)</sup> Arch. ph. nat. [4] 9, 5—26.

**Verlag von Friedr. Vieweg & Sohn in Braunschweig.**

---

Soeben erschienen:

# CHEMIE DER EIWEISSKÖRPER

VON  
**DR. OTTO COHNHEIM**

A. O. PROFESSOR DER PHYSIOLOGIE AN DER UNIVERSITÄT HEIDELBERG

**Z W E I T E**

VOLLSTÄNDIG NEU BEARBEITETE AUFLAGE

Gr. 8°. XII u. 315 Seiten. Preis geh. Mk. 8.50, geb. Mk. 9.50.

---

## Vorwort des Verfassers.

In den wenigen Jahren seit Erscheinen der ersten Auflage haben sich unsere Kenntnisse auf dem Gebiete der Eiweißchemie außerordentlich vermehrt, auch ist vielfach die ganze Betrachtungsweise eine andere geworden. Es erwies sich daher als notwendig, den größeren Teil des Buches nicht umzuarbeiten, sondern neu zu schreiben. Es gilt das von dem allgemeinen Teil mit Ausnahme des Kapitels von den Halogeneiweißen, sowie einzelner Stücke aus dem physikalischen Verhalten der Eiweißkörper. Im speziellen Teil sind die Pflanzeneiweiße, die Nucleoproteide und das Hämatin neu, die anderen Abschnitte mehr oder weniger verändert.

Was die Auswahl der Literatur anlangt, so habe ich versucht, den derzeitigen Stand möglichst vollständig wiederzugeben, von älteren Arbeiten dagegen nur die historisch wichtigen berücksichtigt. Ich glaube damit dem Zweck des Buches am besten zu entsprechen: wer sich über irgend eine Frage der Eiweißchemie unterrichten will, soll die wirklich festgelegten Tatsachen und die heute geltenden Anschauungen finden.

Die Literatur ist bis Dezember 1903, in den letzten Bogen bis Anfang 1904 berücksichtigt.

# INHALTSVERZEICHNIS.

## A. Allgemeiner Teil.

	Seite
Einleitung . . . . .	1
I. Reaktionen der Eiweißkörper . . . . .	3
1. Farbenreaktionen . . . . .	3
2. Fällungsreaktionen . . . . .	7
II. Spaltungsprodukte . . . . .	9
Primäre Spaltungsprodukte . . . . .	9
Historische Entwicklung 10. — Methodik 13. — Glykokoll 16. — Alanin 17. — Aminovaleriansäure 17. — Leucin 18. — Asparaginsäure 20. — Glutaminsäure 20. — Phenylalanin 21. — Tyrosin 22. — Tryptophan 23. — Pyrrolidinkarbonsäure 25. — Oxytyrosin 26. — Serin 26. — Lysin 27. — Arginin 27. — Histidin 29. — Cystin 30. — Ammoniak 31. — Weitere, noch unsichere Spaltungsprodukte 32. — Melanoidine oder Huminsubstanzen 35.	
Quantitative Zusammensetzung . . . . .	37
Tabelle der Spaltungsprodukte der einzelnen Eiweißkörper 42 bis 47	
Sekundäre Abbauprodukte der Aminosäuren . . . . .	41
Alkalisplaltung 48. — Überhitzter Dampf 49. — Permanganat 49. — Wasserstoffsperoxyd 49. — Salpetrige Säure 50. — Salpetersäure 50. — Brom 51. — Fäulnis 51. — Stoffwechsel der Pflanzen 54. — Stoffwechsel der Tiere 55.	
III. Konstitution . . . . .	59
Die Eiweißkörper als Säureamide . . . . .	59
Biuretreaktion 61. — Doppelcharakter als Säuren und Basen 63.	
Andere Bindungen . . . . .	64
Arginin 64. — Amidstickstoff 64. — Hemi- und Antigruppe 66. — Trypsin 66. — Definition 71.	
Kohlehydratgruppe. Glukosamin . . . . .	72
Glykoproteide 72. — Andere Eiweißkörper 76.	
Schwefelgehalt und schwefelhaltige Spaltungsprodukte	78
IV. Albumosen und Peptone . . . . .	83
Begriff, Beschreibung, Reaktionen 83.	
1. Albumosen und Peptone der Pepsinverdauung . . . . .	87
Picks Einteilung 89. — Pepsin-Peptone 92. — Peptide 93. — Plasteine, Antialbumid 95.	
2. Peptone der Trypsinverdauung . . . . .	96
3. Sonstige Albumosen und Peptone . . . . .	99
Andere proteolytische Enzyme 99. — Physiologisches 100. — Fleischsäure 102. — Säurespaltung 102. — Alkalialbumosen 104. — Atmidalbumosen 104.	
V. Eiweißsalze . . . . .	106
1. Theoretisches . . . . .	106
Die Aminosäuren als amphotere Elektrolyte 106. — Eiweißkörper als amphotere Elektrolyte 108. — Hydrolytische Dissoziation 109. — Nicht dissoziierte Salze 112. — Eiweißkörper als Säuren und Basen 113.	
2. Die einzelnen Salze . . . . .	113
Salze mit Anilinfarben. Mikroskopische Färbungen 114.	

	Seite
<b>VI. Halogeneiweiße und Verwandtes</b> . . . . .	117
Jodeiweiße . . . . .	117
Natürliche Jodeiweiße, Jodothyrim, Jodospongim, Gorgonin 120.	
Brom-, Chlor-, Fluoreiweiße . . . . .	121
Nitrosstitutionsprodukte . . . . .	122
Oxyprot- oder Oxyprotosulfonsäure . . . . .	123
Oxyprotein . . . . .	126
Verbindungen mit Aldehyden . . . . .	126
Verbindungen mit Eisen . . . . .	127
<b>VII. Die physikalischen Eigenschaften der Eiweißkörper</b> . . . . .	129
1. Denaturierung . . . . .	130
Wärmeokoagulation 130. — Andere Methoden der Denaturierung 135. — Denaturiertes Eiweiß 137.	
Acidalbumine und Alkalialbuminate 138. — Gerinnende Eiweiße 141.	
2. Die kolloidalen Eiweißkörper . . . . .	142
Präzipitine 142. — Goldzahl 143.	
Aussalzen . . . . .	144
Eiweißkristalle . . . . .	148
Zusammensetzung, Molekulargewicht und verwandte Eigenschaften . . . . .	151
Verbrennungswärme 153. — Spezifische Drehung 153.	
<b>B. Spezieller Teil.</b>	
<b>Einteilung</b> . . . . .	154
Schema 156. — Spezifität 157.	
<b>I. Die eigentlichen Eiweiße</b> . . . . .	159
1. Die Albumine . . . . .	159
Serumalbumin 160. — Eieralbumin 162. — Milchalbumin 165. — Andere Albumine 165.	
2. Die Globuline . . . . .	166
Serumglobulin 167. — Zellglobuline, Thyreoglobulin 170. — Kristallin 171. — Eierglobulin 171. — Milchglobulin 172. — Harnoglobulin 172. — Bence-Jonessches Harnprotein 172.	
3. Die Eiweißkörper der Pflanzensamen. Phytoglobuline und Phytovitelline . . . . .	174
Gruppe des Edestins 175. — Pflanzenkasein, Phytovitelline, Legumin, Konglutin 177. — Alkohollösliche Eiweißkörper, Kleber, Zein 178.	
4. Fibrinogen und Fibrin . . . . .	179
5. Die Muskeleiweißkörper . . . . .	184
Myogen und Myosin 186. — Gerinnende Eiweiße in anderen Organen 189.	
6. Die Nucleoalbumine . . . . .	190
Kasein der Kuhmilch 192. — Labgerinnung 195. — Kasein anderer Milcharten 198. — Vitellin 198. — Ichthulin 199. — Zellnucleoalbumine 200. — Mucinähnliche Nucleoalbumine 200.	
7. Histone . . . . .	201
Histon aus den Leukocyten der Thymus 204. — Globin 204. — Histon aus den roten Blutkörperchen der Gans 205. — Histon aus Fischhoden 205.	
8. Protamine . . . . .	206
<b>II. Die Proteide</b> . . . . .	210
1. Nucleoproteide . . . . .	210
a) Nucleinsäure . . . . .	210
Spaltungsprodukte 210. — Phosphorsäure 210. — Pyrimidinderivate 211. — Purinderivate 212. — Pentosen 213.	

	Seite
— Lävulinsäure 213. — Zusammensetzung 214. — Eigenschaften 216. — Plasminsäure 219.	
b) Nucleoproteide . . . . .	219
Zusammenfügung 219. — Nucleine 222.	
c) Die einzelnen Nucleoproteide und Nucleinsäuren . . . . .	224
Sperma 224. — Thymus (Nucleohiston) 225. — Vogelblutkörperchen 227. — Pankreas 227. — Magensaft 228. — Schilddrüse 228. — Nebennieren 229. — Muskeln usw. 229. — Bakterien 230. — Pflanzen 230.	
2. Hämoglobin . . . . .	230
Hämoglobin . . . . .	231
Analysen 232. — Eigenschaften 234.	
Die Kristalle des Hämoglobins und Oxyhämoglobins . . . . .	236
Die Verbindungen des Hämoglobins mit Gasen und seine optischen Eigenschaften . . . . .	239
Oxyhämoglobin 239. — Methämoglobin 243. — Acidhämoglobin 247. — Kohlenoxydhämoglobin 248. — Stickoxydhämoglobin 250. — Sulfhämoglobin 251. — Karbohämoglobin 252. — Cyanmethämoglobin 252.	
Spaltungsprodukte . . . . .	253
Hämatin und seine Derivate . . . . .	254
Theoretisches 254. — Hämin 258. — Hämatin 259. — Hämochromogen 259. — Hämatoporphyrin 260. — Mesoporphyrin 262.	
Beziehungen des Hämatoporphyrins zu anderen natürlich vorkommenden Farbstoffen (Chlorophyll, Urobilin, Bilirubin) . . . . .	262
Anhang (Hämocyanin, Phykoerythrin und Phykocyan, Crenilabrus pavo) . . . . .	264
8. Die Glykoproteide . . . . .	265
A. Mucine . . . . .	267
Pseudo- und Paramucin 71.	
B. Mucoide . . . . .	273
Sehnen und Knochen 274. — Chondromucoid und Chondroitinschwefelsäure 274. — Glaskörper, Cornea, Nabelstrang 277. — Ovumucoid 278. — Serumucoid 279. — Harnmucoid 280. — Ascites 280. — Sepiaeier 280.	
C. Phosphoglykoproteide . . . . .	281
III. Die Albuminoide . . . . .	282
1. Kollagen, Leim . . . . .	285
Knorpel 292. — Ossein 293. — Avertebraten 293. — Glutolin 293.	
2. Keratin . . . . .	293
Neurokeratin 295. — Gorgonin 29 .	
3. Elastin . . . . .	295
4. Fibroin und Seidenleim . . . . .	297
5. Spongin, Konchiolin . . . . .	298
6. Amyloid . . . . .	299
7. Albumoide . . . . .	301
Sarkolemm, Membranin 301. — Knochen und Knorpel 302. — Linse 302. — Chorda dorsalis 303. — Fischschuppen (Ichthylepidin) 303. — Magen 303. — Darmschleimhaut (Retikulin) 304.	
8. Melanine . . . . .	304
Sachregister . . . . .	309

## Auszüge aus den Urteilen über die erste Auflage.

### Centralblatt für Physiologie:

Die Zusammenfassung eines großen wissenschaftlichen Gebietes zu einer Zeit, wo fast jeder Tag eine Fülle von interessanten Einzeltatsachen bringt, ohne daß es gelungen wäre, die maßgebenden Faktoren zu entdecken und Raum für eine deduktive Darstellung zu schaffen, bietet nicht geringe Schwierigkeiten.

Verfasser hat es verstanden, durch geschickte Anordnung des Stoffes (sowie durch ein ausreichendes Sachregister) dem Leser eine Orientierung über den heutigen unfertigen Stand der Eiweißchemie zu ermöglichen. Als ein besonderer Vorzug des Buches erscheint dem Ref., daß an verschiedenen Stellen auf Widersprüche in den Angaben der Autoren aufmerksam gemacht wird und daß auf diejenigen Punkte der Eiweißchemie hingewiesen wird, welche vor allem noch weiterer Klarlegung bedürfen. Bei den Zitaten ist vor allem die Literatur der letzten sieben Jahre im ausgedehntesten Maße berücksichtigt worden, wogegen die ältere Literatur mehr zurücktritt.

Dem besprochenen Werke des Verfassers ist ein großer Leserkreis gewiß, da jeder einzelne Zweig der Biologie an der Chemie der Eiweißkörper in hohem Maße interessiert sein muß, und es bisher noch kein Buch gab, welches eine ebenso gründliche und schnelle Orientierung über das große Gebiet der Eiweißkörper gestattet hätte. (H. Friedenthal-Berlin.)

### Chemiker-Zeitung:

Die letzten drei Jahrzehnte des nunmehr zur Rüste gehenden Jahrhunderts haben zahlreiche Arbeiten entstehen sehen, die auf das bisher noch wenig durchforschte Gebiet der Eiweißkörper etwas Licht zu werfen geeignet waren. Zwar sind hier noch immer recht viele dunkle Punkte vorhanden, doch scheint es, als ob in letzter Zeit die Forschung den richtigen Weg eingeschlagen hätte, um auch an den noch dunklen Stellen Klarheit zu verbreiten. Dieses eingehendere Studium der Chemie der Eiweißkörper hat naturgemäß auch ein Anwachsen der Publikationen zur Folge, so daß eine Sammlung und Zusammenstellung der vorliegenden Literatur von einem einheitlichen Standpunkte aus recht erwünscht war. Eine solche haben wir in dem Werke von Dr. Cohnheim vor uns. Das Buch Cohnheims kann von denjenigen, welche sich mit der Chemie der Eiweißkörper beschäftigen, mit Erfolg zu Rate gezogen werden.

### Pharmaceutische Zeitung:

Dieses Werk behandelt die Eiweißkörper im weitesten Sinne des Wortes sowohl in ihrem chemischen und physikalischen, als auch in ihrem physiologischen Verhalten und ihrer physiologischen Bedeutung. Für den forschenden Chemiker wird das Werk durch die zusammenfassende Art der Darstellung und die sehr zahlreichen Literaturangaben wertvoll sein, für den praktischen Chemiker nicht minder wegen der Sorgfalt, welche den Reaktionen, Spaltungsprodukten und Derivaten der einzelnen Körper gewidmet worden ist. Schließlich dürften auch die chemischen Ratgeber der modernen Nahrungsmittelindustrie manchen lehrreichen Hinweis dem Werk entnehmen können. Das selbe zerfällt in zwei Hauptteile. Im allgemeinen Teil werden behandelt die physikalischen, kolloidalen und chemischen Eigenschaften der Eiweißkörper, ihre Spaltungsprodukte, Einteilung und Umwandlungsprodukte. Der zweite spezielle Teil geht dann näher ein auf die eigentlichen Eiweiße, die Proteide und Albuminoide. Das Ganze bedeutet jedenfalls eine literarische Leistung von wissenschaftlichem und praktischem Wert.

### Deutsche Ärzte-Zeitung:

Das vorliegende Werk ist für medizinische Forscher als ausgezeichnet klare Übersicht über die Eiweißkörper von hohem Wert. Mit großem Geschick hat Cohnheim auf engem Raum die gesamte Literatur angeführt und deren Inhalt richtig wiedergegeben. Die recht weitschichtige und keineswegs leicht verständliche Literatur über den Blutfarbstoff und seine Derivate ist in einer Weise wiedergegeben, daß sowohl Chemiker als Mediziner damit zufrieden sein können. Der Unterzeichnete, welcher das Buch mit größtem Interesse studiert hat, empfiehlt es aufs wärmste. (Robert-Rostock.)

### Schmidts Jahrbücher der in- und ausländischen gesamten Medizin:

In Anbetracht der vielen Bereicherungen, die die Lehre von den Eiweißkörpern in neuerer Zeit erfahren hat, ist eine Arbeit wie die vorliegende mit Freude zu begrüßen. Das in vielen Zeitschriften zerstreute Material ist hier gesammelt und (soweit dies bis jetzt möglich ist) klar und übersichtlich dargestellt.

(V. Lehmann-Berlin.)

### Therapie der Gegenwart:

Vorliegendes Buch gibt einen Begriff von dem heißen Bemühen, mit dem die physiologische Chemie in den letzten Jahrzehnten dieses Gebiet bearbeitet hat. Auf Grund eines bienenhaft fleißigen Literaturstudiums und umsichtigen durch eigene Arbeit gefestigten Urteils hat Verfasser diese schwierige Aufgabe mit vielem Erfolg durchgeführt. Mit geschickter Kritik ist Cohnheim, bekanntlich Kühnescher Schüler, vor allem den Pionierarbeiten der Kühneschen, Hofmeisterschen und Kosselschen Schule auf diesem Gebiet gerecht geworden und zeigt uns ein treffendes getreues Spiegelbild von der Phase der Entwicklung, in der sich dieses wichtige, in ununterbrochenem Fluß befindliche Kapitel der Biochemie heute befindet oder vielmehr zu Anfang des Jahrhunderts befand.

In dem vorliegenden dankenswerten Werke finden wir im ersten Teil alles zusammengefaßt, was wir heute über die physikalischen und chemischen Eigenschaften der Eiweißkörper sowie ihre Spaltungs- und Umwandlungsprodukte wissen, während im zweiten speziellen Teil die eigentlichen Eiweiße, die Proteide und die Albuminoide erledigt werden.

Für jeden, der sich in diesem wichtigen Kapitel der Biochemie unterrichten will, sei es zu eigenem Studium oder zur Orientierung, ist dieses vorliegende Buch vor allen anderen ähnlichen als weitaus bestes zu empfehlen. (F. Ueber-Berlin.)

### Wiener klinische Rundschau:

Kein Teil der organischen Chemie hat wohl im Laufe der allerletzten Zeit einen so gewaltigen Aufschwung genommen, wie gerade die Chemie der Eiweißkörper, und kein Kapitel der Chemie greift wohl so intensiv in die medizinische Wissenschaft hinüber, wie gerade dieses. Es ist daher mit Freude zu begrüßen, daß sich ein bewährter Fachmann der ungeheuren Aufgabe unterzogen hat, diesen Stoff in zusammenhängender Weise zu bearbeiten. Es ist selbstverständlich nicht möglich, in einem Referate in einzelne Details einzugehen, und wir müssen uns darauf beschränken, zu erklären, daß die enormen Schwierigkeiten, welche gerade diese Materie bietet, in glücklicher Weise überwunden sind, und daß das vorliegende Buch, was Vollständigkeit, Übersichtlichkeit und Klarheit betrifft, allen Ansprüchen genügt. Ein ausführliches Sachregister erhöht die Brauchbarkeit des Buches, dessen Ausstattung eine vorzügliche ist.

### Prager medizinische Wochenschrift:

Es ist mit Freude zu begrüßen, daß Verfasser es unternommen hat, diesen für Mediziner und Chemiker so wichtigen Abschnitt der physiologischen Chemie zu bearbeiten. Wir stehen mitten in der fortschreitenden Erkenntnis des Aufbaues des Eiweißmoleküls, und so lohnt es sich wahrlich, einen Blick nach rückwärts zu werfen und das, was auf diesem ungeheuren Gebiete schon zusammengetragen worden ist, zu sichten und zu ordnen.

Das Buch ist übersichtlich in einen allgemeinen und speziellen Teil der Eiweißchemie geteilt. In ersterem sind die allgemeinen physikalischen und chemischen Eigenschaften der Proteinstoffe beschrieben. Hier verdient vor allem die besondere Berücksichtigung der so wichtigen Aussalzungsmethoden hervorgehoben zu werden.

Eine sehr sorgfältig zusammengestellte Literatur erhöht den Wert des Buches.  
(Dr. Karl Glaessner.)

### **New Yorker medizinische Monatsschrift:**

Man muß sagen, daß Verfasser seine schwierige Aufgabe, eine Chemie der Eiweißkörper zu schreiben, in vorzüglicher Weise erledigt hat. Die Darstellungsweise ist klar und übersichtlich, der Stoff ist mit erschöpfender Ausführlichkeit behandelt, alles Nebensächliche ist bei Seite gelassen. Zahlreiche eingestreute Literaturangaben geben Anhaltspunkte für ein weiteres Studium. Das Studium des Werkes ist nicht nur für den Chemiker, sondern auch für den wissenschaftlich gebildeten Arzt von großem Interesse.

### **Apotheker-Zeitung:**

Die außerordentliche Wichtigkeit der Eiweißkörper für alles pflanzliche und tierische Leben hat schon immer die Forscher gereizt, das Geheimnis ihres Baues zu ergründen und womöglich deren Aufbau zu erreichen. Die Schwierigkeiten, die sich diesen Bemühungen entgegenstellten, waren und sind außerordentliche, da meist unsere gewöhnlichen Methoden versagen. Die vielen vergeblichen Versuche haben uns aber manchen Lichtblick eröffnet und eine reiche wissenschaftliche Ausbeute zutage gefördert, die uns der Verfasser in vorliegendem Werke vollständig und übersichtlich darbietet.

Die einzelnen Abschnitte sind klar und verständlich geschrieben und mit reichen Literaturangaben versehen, so daß es für jeden, der als Forscher oder Liebhaber an diese Materie herantritt, ein zuverlässiger Führer sein wird.

In der richtigen Erkenntnis, daß dem kranken Organismus in den meisten Fällen eine zweckdienliche und intensive Ernährung in erster Linie nottut, hat die Medizin der Verwendung reiner Eiweißkörper immer größere Bedeutung beigelegt, so daß es auch für den Apotheker unerläßlich wird, sich mit diesen Stoffen inniger vertraut zu machen.

Das vorliegende Werk wird dazu recht gute Dienste leisten, und niemand wird es ohne bleibenden Gewinn aus der Hand legen.  
(E. Wörm.)

### **Pharmaceutische Centralhalle:**

Bei dem großen Interesse, welches die Eiweißkörper als wichtiger und sehr verbreiteter Bestandteil der lebenden Tiere und Pflanzen erwecken, ist es ein sehr dankenswertes und zeitgemäßes Unternehmen des Verfassers, in einer umfassenden Monographie alles chemisch wichtige über dieselben vorzuführen. Diese Monographie ist um so wertvoller, als sie außerordentlich klar und übersichtlich geschrieben ist.

Wir möchten das Buch den Lesern der Zeitschrift warm empfehlen.  
(Sc.)

### **Naturwissenschaftliche Rundschau:**

Zum ersten Male findet hier der sowohl für Chemiker als auch für Physiologen und Biologen so wichtige Gegenstand eine zusammenfassende, monographische Bearbeitung, die, bei der ungemein großen Zahl der hierher gehörigen Arbeiten, und auch wegen der vielen noch ungelösten Fragen auf diesem Gebiete, mit besonderen Schwierigkeiten verbunden war. Was Vollständigkeit wie Übersichtlichkeit und Klarheit betrifft, entspricht das Werk allen Anforderungen; es wird auch für jeden, der auf diesem Gebiete arbeitet, ein unentbehrliches Nachschlagebuch sein.  
(P. R.)

### **Nature:**

Dr. Cohnheims book is a very welcome addition to the literature of physiological chemistry, giving, as it does, a detailed account of the present state of knowledge with regard to the proteids. In reviewing the book as a whole, it is impossible to do



more than emphasise those features in which it shows a distinct advance as compared with its predecessors. In the order of treatment of the subject, Dr. Cohnheim has adopted a significant departure from the order of classification. In no other branch of chemistry is the literature scattered throughout so many journals of very diverse branches of science, and this makes the task of reviewing the literature a most arduous one. As a work of reference the book is indispensable to all workers in physiological chemistry. (J. A. Milroy.)

### Science:

In recent years no book dealing with the proteids and their derivatives has appeared which is so comprehensive and satisfactory as Cohnheims „Chemie der Eiweißkörper“. Cohnheims „Eiweißkörper“ is more than a mere compilation of the results of the chemical investigation of the proteids. The book is decidedly more suggestive than that of most recent writers. To the physiological chemist who has occasion to refer frequently to recent investigations on the nucleoproteids and their derivatives, the careful summary of research in this field of work will be found most helpful. (Lafayette B. Mendel.)

Das bereits bei seinem ersten Erscheinen in dem großen Kreise seiner Interessenten mit außergewöhnlichem Beifall aufgenommene Buch bedarf keiner weiteren Empfehlung.

**Die Verlagsbuchhandlung Friedr. Vieweg & Sohn  
in Braunschweig.**

## Bestell-Schein.

Der Unterzeichnete bestellt bei.....

..... Cohnheim, Professor Dr. Otto, Chemie der Eiweißkörper.

2. Aufl. Preis geh. Mk. 8.50\*, geb. in Lnwd. Mk. 9.50\*.

(\*Nichtgewünschtes zu durchstreichen.)

**Verlag von Friedr. Vieweg & Sohn in Braunschweig.**

Name und genaue Adresse: .....

wiegend physikalischen Inhalts. Die nötigen Apparate hat sich Vf. selbst konstruiert, sie weichen in verschiedener Beziehung von den seither gebrauchten ab. Die zu prüfenden Substanzen wurden durch wiederholtes Fraktionieren gereinigt und alsdann einer Verbrennung unterworfen. Die Sdpp., die spez. Wärmen und die latenten Verdampfungswärmen sind in der nachfolgenden Tabelle zusammengestellt. Von den daselbst angegebenen Substanzen scheint nur das m-Kresol im flüssigen Zustande etwas polymerisiert zu sein. Der für die latente Verdampfungswärme der Essigsäure gefundene Wert weicht von dem schon bekannten (84,9) ziemlich ab.

	Sdp. <sub>760</sub>	spez. Wärme	latente Verdampfungswärme
Acetonitril . . . . .	81,54°	0,5408	170,88
Propionitril . . . . .	97,16°	0,5378	184,40
Capronitril . . . . .	156,48°	0,5417	88,09
Benzonitril . . . . .	190,89°	0,4412	87,71
Pyridin . . . . .	115,51°	0,4315	101,39
Piperidin . . . . .	105,76°	0,5233	88,92
Acetophenon . . . . .	203,7°	0,4744	77,24
m-Kresol . . . . .	201,64°	0,5534	100,46
Essigsäure . . . . .	119,2°	0,5323	88,79

Fa.

Br. Pawlewski. Über die Änderung der Temperatur beim Erstarren geschmolzener organischer Körper<sup>1)</sup>. — Vf. untersuchte die bei der Erstarrung von Körpern auftretenden *Temperaturänderungen* mit einem in eine bestimmte Menge des geschmolzenen Körpers eingetauchten Thermometer in bestimmten, gleich großen Zeitintervallen. Die Resultate sind graphisch dargestellt. Es ergab sich, daß es für sämtliche untersuchte Körper, die sich nicht zers., nur 3 Kurven gibt, welche Vf. eingehend bespricht.

Bsch.

Wilhelm Vaubel. Über das Kohlenstoffmolekül und die vermeintliche negative Bildungswärme verschiedener Kohlenstoffverbindungen<sup>2)</sup>. — Vf. kommt durch Rechnung zu dem Schluß, daß das *Mol. der amorphen Kohle* aus 24 C-Atomen besteht, sowie daß *Acetylen, Allylen, Äthylen, Propylen, Trimethylen, Schwefelkohlenstoff, Cyan, Dipropargyl und der feste Kohlenwasserstoff*,  $C_6H_2$ ,  $(CH:C.CH_2.CH_2.C:CH)$ , welchen seither eine negative Bildungswärme zugeschrieben wurde, in Wirklichkeit eine positive haben.

Fa.

Berthelot. Über die Verbrennungs- und Bildungswärmen der Jodverbindungen<sup>3)</sup>. — Zur Verbrennung in der Bombe sind von manchen J-Verbb. wegen des geringen C-Gehalts bis zu 8 g notwendig. Das J wird so gut wie vollständig als solches abgeschieden,  $HNO_3$  wird nur eine sehr geringe Menge gebildet. Folgende Werte wurden gefunden ( $a$  = mol. Verbrennungswärme bei konstantem Vol.,  $b$  = bei konstantem Druck):

<sup>1)</sup> Ber. 33, 3727—2731. — <sup>2)</sup> Zeitschr. angew. Chem. 1900, S. 60—63. —

<sup>3)</sup> Ann. chim. phys. [7] 21, 296—307; Compt. rend. 130, 1094—1101.

	<i>a</i>	<i>b</i>	Bildungswärme <sup>1)</sup>
Jodmethyl, $\text{CH}_3\text{J}$ . . . . .	193,25 Cal.	194,7 Cal.	+ 3,1 Cal.
Methylenjodid, $\text{CH}_2\text{J}_2$ . . . . .	178,1 "	178,4 "	— 15,1 "
Jodoform, $\text{CHJ}_3$ . . . . .	161,8 "	161,9 "	— 33,0 "
Jodäthyl, $\text{C}_2\text{H}_5\text{J}$ . . . . .	355,4 "	356,0 "	+ 5,12 "
Propyljodid, $\text{C}_3\text{H}_7\text{J}$ . . . . .	512,3 "	514,3 "	+ 10,2 "
Isopropyljodid, $\text{C}_3\text{H}_7\text{J}$ . . . . .	507,4 "	509,1 "	+ 15,0 "
Allyljodid, $\text{C}_3\text{H}_5\text{J}$ . . . . .	476,85 "	478,33 "	— 22,9 "
Jodbenzol, $\text{C}_6\text{H}_5\text{J}$ . . . . .	770,0 "	770,7 "	— 32,3 "
o-Jodbenzoesäure, $\text{C}_7\text{H}_5\text{JO}_2$ . . . . .	769,4 "	769,6 "	+ 63,1 "
Jodsalicylsäure, $\text{C}_7\text{H}_5\text{JO}_2$ . . . . .	700,2 "	699,9 "	+ 98,3 "
Äthylenjodid, $\text{C}_2\text{H}_4\text{J}_2$ . . . . .	324,3 "	324,9 "	+ 1,7 "
Periodäthylen, $\text{C}_2\text{J}_4$ (Dijodoform) . . . . .	261,6 "	261,6 "	— 73,0 "

Fa.

Berthelot und Delépine. Über die Verbrennungswärme leichtflüchtiger Flüssigkeiten<sup>2)</sup>. — Die Substanz wird in einem zugeschmolzenen Glasröhrchen in die Bombe gebracht. Zur Zertrümmerung des Röhrchens dient eine genau abgewogene Menge Campher (0,3 bis 0,4 g), welcher durch eine Baumwollzündschnur mit einem Pt-Draht in Verb. steht. Letzterer wird durch einen elektrischen Strom ins Glühen gebracht. Durch einen blinden Versuch muß man sich davon überzeugen, ob das Röhrchen den Druck des komprimierten O (25 Atm.) aushält. Folgende *mol. Verbrennungswärmen* wurden in dieser Weise bestimmt (*a* bei konstantem Vol., *b* bei konstantem Druck):

	<i>a</i>	<i>b</i>
Äthylaldehyd, $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$ . . . . .	278,86 Cal.	279,15 Cal.
Methylal, $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$ . . . . .	461,9 "	462,5 "
Ameisensäure-Methylester, $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$ . . . . .	233,2 "	233,2 "
Ameisensäure-Äthylester, $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_2$ . . . . .	391,4 "	391,7 "
Propylaldehyd, $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$ . . . . .	433,8 "	434,35 "
Isopropylaldehyd (Aceton), $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$ . . . . .	426,3 "	426,9 "

Fa.

Berthelot. Untersuchungen über die Isomerie der Sulfoeyanverbindungen<sup>3)</sup>. — Die Arbeit ist thermochemischen Inhalts. Die gefundenen *mol. Verbrennungswärmen* (*a* bei konstantem Vol., *b* bei konstantem Druck) sind nachstehend zusammengestellt:

	<i>a</i>	<i>b</i>
Sulfoeyanmethyl, $\text{C}_2\text{H}_5\text{NS}$ , Sdp. <sub>770</sub> 130° . . . . .	+ 452,1 Cal.	+ 453,1 Cal.
Isosulfoeyanmethyl, $\text{C}_2\text{H}_5\text{NS}$ , Smp. 35° . . . . .	+ 441,6 "	+ 442,6 "
Sulfoeyanäthyl, $\text{C}_3\text{H}_7\text{NS}$ , Sdp. 143° . . . . .	+ 612,5 "	+ 613,8 "
Isosulfoeyanäthyl, $\text{C}_3\text{H}_7\text{NS}$ , Sdp. <sub>765</sub> 131,5 bis 132° . . . . .	+ 602,8 "	+ 604,1 "
Isosulfoeyanphenyl, $\text{C}_7\text{H}_7\text{NS}$ , Sdp. 221,5° (unkorr.) . . . . .	+ 1019,0 "	+ 1020,8 "
Isosulfoeyanallyl, $\text{C}_4\text{H}_7\text{NS}$ , Sdp. 151° . . . . .	+ 731,2 "	+ 732,6 "
Thiosinamin, $\text{C}_4\text{H}_8\text{N}_2\text{S}$ . . . . .	+ 790,4 "	+ 781,8 "

Fa.

<sup>1)</sup> Auf festes J berechnet. — <sup>2)</sup> Ann. chim. phys. [7] 21, 289—296; Compt. rend. 130, 1045—1049. — <sup>3)</sup> Ann. chim. phys. [7] 20, 197—205; Compt. rend. 130, 441—447.

Walter Noël Hartley und James J. Dobbie. Die Absorptionsspektren von Ammoniak, Methylamin, Hydroxylamin, Aldoxim und Acetoxim<sup>1)</sup>. — Das Absorptionsband, welches käufliches *Ammoniak* zeigt, ist auf die Ggw. geringer Mengen *Pyridin* (0,00014 Proz. in der 35%igen Lsg.) zurückzuführen. Es verschwindet, wenn das  $\text{NH}_3$  in ein Salz übergeführt und nach wiederholtem Umkristallisieren desselben wieder frei gemacht wird. Auch die übrigen, oben erwähnten Verbb. — Methylamin und Hydroxylamin wurden in Form der Chlorhydrate untersucht — zeigen im reinen Zustand so gut wie gar keine spez. Absorption. Die allgemeine Absorption ist beim *Acetaldoxim*,  $\text{CH}_3\cdot\text{CH}:\text{N}\cdot\text{OH}$ , beträchtlich größer als beim *Hydroxylamin*, beim *Acetoxim*,  $(\text{CH}_3)_2\text{C}:\text{N}\cdot\text{OH}$ , nur wenig größer als beim *Acetaldoxim*, was erklärlich wird, wenn man die beiden Oxime als Derivate des Hydroxylamins betrachtet. Die experimentellen Resultate sind in Tabellen zusammengestellt. Fa.

J. W. Brühl. Antwort an Herrn Hantzsch<sup>2)</sup>. — Vf. verteidigt die spektrochemische Methode der Konstitutionsbestimmung, unter wiederholter Berufung auf Bamberger, gegen die von Hantzsch<sup>3)</sup> erhobenen Einwände. Fa.

C. Ulpiani und S. Condelli. Asymmetrie und Vitalismus<sup>4)</sup>. — Die Vff. bieten zunächst einen historischen Rückblick auf die Kämpfe zwischen den „Vitalisten“, welche zur Erklärung der Lebensvorgänge eine besondere Kraft annehmen, und denjenigen, welche jene Vorgänge rein mechanisch erklären. Außer eingehenden theoretischen Erörterungen über die obige Frage enthält die Abhandlung auch eine Anzahl experimenteller Versuche. Durch diese wurde festgestellt, daß bei der Zers. wäss. Lsgg. von *milchsaurem Ca* und *mandelsaurem K* durch den Einfluß des Sonnenlichts eine Spaltung der Säuren in die optisch-aktiven Komponenten und eine vorzugsweise Zers. des einen oder anderen nicht eintritt. Ferner wurde eine Reihe von Mikroorganismen auf ihr Verhalten gegen *Weinsäure*, *Milchsäure* und *Alanin* geprüft, wobei als Nährsalze  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ ,  $\text{K}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{MgSO}_4$ ,  $\text{NaCl}$  dienten. Die meisten Organismen entwickelten sich in den obigen Medien nicht weiter, einige verzehren die enantiomorphen Formen gleichmäßig, dagegen verzehrt *Penicillium glaucum* l-Milchsäure, d-Alanin, d-Weinsäure, der *Bazillus* der *Hühnercholera*  $\alpha$ -Milchsäure, l-Alanin, d-Weinsäure. Auf Grund dieses Befundes halten die Vff. es nicht für wahrscheinlich, daß das Leben lediglich in einer der beiden asymmetrischen Richtungen zustande kommt, wie von anderer Seite behauptet wurde. Fa.

C. Ulpiani und S. Condelli. Gang der Spaltung eines Racemkörpers durch Schimmelpilze<sup>5)</sup>. — Durch eine Reihe systematischer Versuche wurde folgendes festgestellt. Bei Abwesenheit von O ist das Spaltungsvermögen des *Aspergillus niger* größer, dagegen der ökonomische Koeffizient (d. h. das Verhältnis zwischen der Menge des verbrauchten Materials und des neu gebildeten Körpers) geringer als in Ggw. von O. Das Sonnenlicht verhindert das Leben und die Aktivität

<sup>1)</sup> Chem. Soc. J. 77, 318—327. — <sup>2)</sup> Ber. 33, 122—124. — <sup>3)</sup> Ber. 32, 3148; JB. f. 1899, S. 1380. — <sup>4)</sup> Gazz. chim. ital. 30, I, 344—382. — <sup>5)</sup> Dasselbst, S. 382—394.

der Schimmelpilze so gut wie vollständig, die Geschwindigkeit der Zersetzung wächst mit der Abnahme der Lichtenergie. Ebenso wächst sie mit der Temperatur, das Optimum ist aber bei verschiedenen Schimmelpilzen verschieden. Dasselbe gilt für die Konz. und die Acidität. *Penicillium glaucum* bevorzugt eine stärkere Konz. und eine geringere Acidität als *Sterigmatocystis niger*. Die zeitliche Verfolgung eines Versuches mit *r*-Weinsäure und *Sterigmatocystis niger* ergab folgendes: In einer ersten Periode wird ausschließlich die d-Säure verzehrt, in einer zweiten der Rest der d- und eine beträchtliche Menge l-Säure, in einer dritten die letzten Spuren d- und eine weitere Menge l-Säure. Der Rest (im vorliegenden Falle 65 Proz.) der l-Säure wird dann überhaupt nicht mehr angegriffen, trotzdem der Pilz noch lebensfähig ist. Fa.

J. A. Le Bel. Asymmetrischer Stickstoff<sup>1)</sup>. — Gegenüber den Zweifeln Marckwalds<sup>2)</sup> hält Vf. seine früheren Angaben über den asymmetrischen N aufrecht. Bei der Synthese des *Isobutyläthylmethylpropylammoniumchlorids* hat Marckwald die Radikale nicht in der richtigen Reihenfolge eingeführt und daher nur das  $\beta$ -Isomere erhalten, bei welchem die Pilzkultur viel schwieriger gelingt. Über die Einzelheiten der Kulturmethode (mit *Penicillium*) werden genaue Angaben gemacht. Fa.

Arthur Lachmann. Über das fünfwertige Stickstoffatom<sup>3)</sup>. — Veranlaßt durch eine von E. Wedekind herrührende Broschüre „Zur Stereochemie des fünfwertigen Stickstoffs“, in welcher sich der genannte Autor bei seinen Schlußfolgerungen zum Teil auf einige Versuche des Vfs. stützt, berichtet Vf. im Zusammenhang über die ihn leitenden theoretischen Betrachtungen. Berücksichtigt werden vom Vf. die Umstände, welche für die Fünfwertigkeit des N maßgebend sind. Er hält zur Erlangung von fünfwertigem N es unbedingt für nötig, daß N sich mit 1 oder 2 Radikalen verbinden kann, die im Gegensatz zu den übrigenbleibenden von chemisch entgegengesetztem Charakter sind. Dieser Gegensatz darf weder zu stark noch zu ungenügend sein, da sonst Verminderung der Valenz eintritt. Temperaturerhöhung wirkt der Fünfwertigkeit entgegen. Verbb. mit 2 negativen Radikalen sind äußerst reaktionsfähig. Aminoxyde sind für die Valenzfrage wichtig. Ferner gibt es Nitroverbb., z. B. Nitroäthan, welche fünfwertigen N enthalten. Tr.

W. Vaubel. Über das fünfwertige Stickstoffatom<sup>4)</sup>. — Vf. konstatiert, daß er ähnliche Ansichten über die Verschiedenheit der N-Valenzen, wie sie Arthur Lachmann<sup>5)</sup> äußerte, schon früher<sup>6)</sup> publiziert hat. Fa.

Emil Erlenmeyer jun. Über die Analogie von O, N und C in analoger Bindung<sup>7)</sup>. — Theoretische Betrachtungen über den Einfluß der benachbarten Radikale auf die Funktion von OH-, NH<sub>2</sub>-, NH-, CH<sub>3</sub>-, CH<sub>2</sub>- und CH-Gruppen, sowie auf die Säurenatur der  $\alpha$ -Amidosäuren. Es handelt sich bis jetzt nur um Regeln, welche unter be-

<sup>1)</sup> Ber. 33, 1003—1006. — <sup>2)</sup> Ber. 32, 560, 3508; JB. f. 1899, S. 1332 u. 1334. — <sup>3)</sup> Ber. 33, 1035—1040. — <sup>4)</sup> Dasselbst, S. 1713—1714. — <sup>5)</sup> Dasselbst, S. 1035; vgl. das vorangehende Referat. — <sup>6)</sup> Stereochemische Forschungen, Bd. I, Heft 2, 1899. — <sup>7)</sup> J. pr. Chem. [2] 62, 145—165.

stimmten Verhältnissen merkwürdige Ausnahmen zeigen. Zur Aufstellung einer Theorie genügt das experimentelle Material noch nicht. *Fa.*

P. Petrenko-Kritschenko. Die Konfiguration der fetten gesättigten Verbindungen<sup>1)</sup>. — Bamberger und v. Baeyer haben wiederholt auf die merkwürdige Ähnlichkeit in den Eigenschaften der fetten und der entsprechenden *hydroaromatischen* (*alicyklischen*) Verbb. hingewiesen. Krafft erklärt diese Tatsache dadurch, daß das Mol. der ersteren die Form eines an einer Stelle noch offenen Ringes hat. Nach Ansicht des Vf. stimmt das bekannte experimentelle Material mit der Krafftschen Anschauung nicht überein, z. B. fallen die Dissoziationskonstanten der zweibasischen fetten Säuren, sowie die Geschwindigkeitskonstanten der Umsetzung primärer Amine mit Bromallyl mit steigendem Mol.-Gew. *Der Unterschied der Konfiguration von fetten und cyclischen Verbb. bleibt bestehen.* *Fa.*

F. Krafft. Über Konfiguration und Systematik der aliphatischen Verbindungen<sup>2)</sup>. — Petrenko-Kritschenko<sup>3)</sup> hat bei seinen Ausführungen außer acht gelassen, daß die Atome des C zueinander eine stärkere Anziehung besitzen als die gleichartigen Atome irgend eines anderen Grundstoffs. Diese Anziehung beeinflusst die Konfiguration des Mol. Bei den von Petrenko-Kritschenko angeführten Beispielen wird der wechselseitige Einfluß der Substituenten durch die Zwischenglieder der Kette (intramolekular) vermittelt, so daß die Abnahme der Dissoziationskonstanten verständlich ist. Die Endglieder der Kette dagegen können, da der Ring nicht geschlossen ist, nur eine Fernwirkung aufeinander ausüben. *Durch genetische Beziehungen, chemisches Verhalten und physikalische Eigenschaften werden die Grenzglieder der fetten und der cyclischen Reihe so innig miteinander verknüpft, als befänden sie sich in derselben Klasse; unvermittelte Abstände im System der C-Verbb. gibt es heutzutage nicht mehr.* *Fa.*

P. Petrenko-Kritschenko. Zur Frage über die Konfiguration der fetten Verbindungen<sup>4)</sup>. — Vf. bestreitet wiederholt die Richtigkeit der Krafftschen Hypothese. Die Ähnlichkeit der fetten mit den entsprechenden hydroaromatischen Verbb. fehlt oft fast ganz (Beispiel: Inosit und Dulcit). Der Einfluß der räumlichen Annäherung der COOH-Gruppe auf die Dissoziationskonstante ist beträchtlich (Beispiel: Fumar- und Maleinsäure), derjenige der Vergrößerung der normalen Kette nur gering. *Fa.*

Ferdinand Henrich. Über die negative Natur ungesättigter Atomgruppen<sup>5)</sup>. — Vf. weist nach, daß seine über das obige Thema geäußerten Anschauungen<sup>6)</sup> mit den neueren, hauptsächlich von Nef vertretenen Theorien nicht im Widerspruch stehen. *Fa.*

E. Knoevenagel. Thieles Theorie der Partialvalenzen im Lichte der Stereochemie<sup>7)</sup>. — In längeren, rein theoretischen Ausführungen sucht Vf. nachzuweisen, daß die von Thiele<sup>8)</sup> auf Grund der Annahme

<sup>1)</sup> J. pr. Chem. [2] 61, 431—439. — <sup>2)</sup> Daselbst [2] 62, 75—82. —

<sup>3)</sup> Vgl. das vorangehende Referat. — <sup>4)</sup> J. pr. Chem. [2] 62, 315—320; vgl. die vorangehenden Referate. — <sup>5)</sup> Ber. 33, 1435—1438. — <sup>6)</sup> Ber. 32, 668; JB. f. 1899, S. 1061. — <sup>7)</sup> Ann. Chem. 311, 194—240. — <sup>8)</sup> Zur Kenntnis der ungesättigten Verbindungen, Ann. Chem. 306, 87; JB. f. 1899, S. 1469.

von *Partialvalenzen* zusammengefaßt und erklären die Erscheinungen sich auf rein mechanischem Wege ergeben, wenn man die räumliche Anschauungen über das C-Atom zugrunde legt und zugleich einfache Annahmen über die Bewegungen der Atome innerhalb der Moll. macht. Die Theorie des Vfs. lehnt sich eng an die Spekulationen von Wunderlich<sup>1)</sup>, teilweise auch an diejenigen von Vaubel<sup>2)</sup> an. Zum Zweck der stereochemischen Betrachtung werden die C-Atome durch sphärische Tetraëder dargestellt. (Als Material dient ein Gemisch von 1 Tl. Schellack, 1 Tl. Terpentin und 1 bis 1½ Tln. gefällttem CaCO<sub>3</sub>. Dieses Gemisch ist in der Kälte fest, beim Erwärmen wird es teigig und läßt sich alsdann mit Hilfe einer besonderen Hohlzange formen.) Die Abhandlung läßt sich im Auszug nicht wiedergeben; es sei nur erwähnt, daß Vf. verschiedene von Thiele<sup>3)</sup> vorgebrachte Einwände nicht für stichhaltig erachtet.

Fa.

Johannes Thiele. Über die räumliche Deutung der Partialvalenzen<sup>4)</sup>. — Vf. betont, daß er seine Theorie der *Partialvalenzen* nicht für unfehlbar und unwandelbar hält, er glaubt aber, daß sie zurzeit das Verhalten der ungesättigten und aromatischen Verbb. am einfachsten erklärt. Es wäre zu begrüßen, wenn sie sich auch auf die Stereochemie übertragen ließe. Aber die Knoevenagel-Wunderlichsche Theorie kann nicht vollständig befriedigen, weil die Voraussetzungen des Tetraëdermodells nicht haltbar sind (die Doppelbindung wäre überhaupt nicht dauernd existenzfähig) und weil dasselbe ferner den Charakter der aromatischen Verbb. nicht ausreichend wiedergibt.

Fa.

Octave Dony Hénault. Über die Synthese von organischen Substanzen auf elektrischem Wege<sup>5)</sup>. — Wenn man bei einer solchen Synthese die günstigsten Bedingungen ermitteln will, bei denen ein entladenes Ion auf ein nicht ionisiertes Prod. noch wirken kann, so muß man feststellen, welches minimale Potential diese Wirkung verlangt. Will man z. B. durch Elektrolyse einer salzsauren Lag. Chlorderivate des Phenols in guter Ausbeute herstellen, so ermittelt man die Zersetzungsspannung des Cl-Ions gegen H in reiner HCl-Lag. und hierauf den Zersetzungsp. des Cl-Ions in einer Lag. derselben HCl-Konz. und der Phenolkonz. C. ph. Diese Verminderung der erforderlichen Zersetzungsspannung ist ein Kennzeichen einer glatten Rk. zwischen dem Cl und C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>OH. Zwischen 0,9 und 1,3 Volt als anodischer Spannung kann man eine quantitative Darst. der Chlorderivate des Phenols erwarten. Bei der genannten Rk. wird die Pt-Anode allerdings sehr bald mit der Schicht eines Cl-haltigen Rk.-Prod. überzogen, wodurch die Stromstärke sehr bald bis auf 0 herabgedrückt wird. Vf. hat dann die Wirkung des elektrolytischen O auf CH<sub>3</sub>OH bzw. C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH in Ggw. von H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> studiert. Zu diesem Zwecke wurden die Zersetzungsspannungen der OH-Ionen in verd. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, sowie diejenigen in verd. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> nach Zusatz von CH<sub>3</sub>OH bzw. C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH gemessen. Diese Messungen sind durch Diagramme veranschaulicht. Auch die Zer-

<sup>1)</sup> Konfiguration organischer Moleküle, Würzburg 1886. — <sup>2)</sup> Stereochemische Forschungen, München 1898. — <sup>3)</sup> Vgl. das folgende Referat. — <sup>4)</sup> Ann. Chem. 311, 241—255; vgl. das vorangehende Referat. — <sup>5)</sup> Zeitschr. Elektrochem. 6, 533—543.

setzungsspannung der OH-Ionen in verd.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  nach Zusatz von Acetaldehyd wurde gemessen. Ein Vergleich der erhaltenen Kurven lehrt, daß die Entladung der OH-Ionen in verd.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  bei niedrigem Potential stattfindet, wenn der anodische Raum  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  oder  $\text{CH}_3\text{OH}$  enthält. Durch Ggw. von  $\text{CH}_3\text{COH}$  in der Nähe der Anode wird die Entladung der OH-Ionen nicht erleichtert. Bleibt das anodische Potential während der ganzen Elektrolyse unter 1,66 Volt, so verläuft die Oxydation des A. zu Aldehyd quantitativ nach Faradays Gesetz, Essigsäure und Äthylschwefelsäure treten dann nicht auf. Die letztgenannten Prodd. bilden sich bei höherem anodischen Potential. Bei Anwendung von Methylalkohol wurde kein Formaldehyd erhalten, vermutlich entsteht Methylal. Es müßte nun auf chemischem Wege eine stufenweise Oxydation des A. bis zum Aldehyd ohne Essigsäurebildung möglich sein, wenn man chemische Oxydationsmittel von gleichem Potential anwendet.  $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$  oxydierte den A. in neutraler und saurer Lsg. nicht, in alkalischer Fl. entstand  $\text{CH}_3\text{COOH}$ . In schwach alkalischer Fl. wird aber  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  sowohl durch  $\text{PbO}_2$  als auch durch  $\text{CuO}$  zu Aldehyd oxydiert, wodurch die Analogie zwischen chemischen und elektrochemischen Oxydationsmitteln bestätigt wird. Tr.

W. Autenrieth. Die chemischen Synthesen im Tierkörper<sup>1)</sup>. — Die chemischen Vorgänge im lebenden Organismus sind in der Hauptsache Oxydationen, Reduktionen, hydrolytische Spaltungen (Verseifungen) oder Synthesen. Von den „Tiersynthesen“ wird eine größere Anzahl von Beispielen angeführt. Diese Beispiele setzen uns in vielen Fällen in den Stand, vorauszusagen, wie eine organische Substanz von bekannter Konstitution im Tierkörper verändert, in welcher Form sie zur Ausscheidung gelangen wird. Dagegen finden die Nachahmungen der Tiersynthesen, z. B. die künstliche Darst. des Harnstoffs, unter ganz anderen Verhältnissen statt, als sie im Tierkörper in Frage kommen. Der letztere muß also für seine Synthesen Mittel und Wege besitzen, die uns noch zum großen Teil unbekannt sind. Fa.

C. Wehmer. Chemische Leistungen der Mikroorganismen im Gewerbe<sup>2)</sup>. — Die hierher gehörigen Prozesse lassen sich in 3 Hauptgruppen einteilen: 1. Umbildung von Stärke oder Zucker in A. und organische Säuren; 2. Umformung von N-Verbb. (Bildung von  $\text{NH}_3$  aus Harnstoff, Fixierung des atmosphärischen N durch Bakterien, Denitrifikation des Salpeters im Ackerboden); 3. Substanzzerstörende Wirkung der Mikroorganismen (Käseereifung, Röttungsprozesse, Tabakfermentation usw.). Vf. plädiert für eine größere Berücksichtigung der obigen Prozesse beim Studiengang, besonders an technischen Hochschulen. Fa.

Mary Engle Pennington und George C. Küsel. Eine experimentelle Studie über die gaserzeugende Kraft des *Bacillus coli communis* unter verschiedenen Lebensbedingungen<sup>3)</sup>. — Zu den Versuchen wurde ein besonderer, aber einfacher App. konstruiert, welcher auch durch Zeichnung erläutert ist. Die Analyse des produzierten Gases ergab

<sup>1)</sup> Chemikerzeit. 24, 187—191. — <sup>2)</sup> Zeitschr. angew. Chem. 1900, S. 788—789. — <sup>3)</sup> Amer. Chem. Soc. J. 22, 556—567.



durchweg außer  $\text{CO}_2$  und  $\text{H}$  auch die Ggw. nicht unbeträchtlicher Mengen  $\text{N}$  und, solange die Luft nicht ausgeschlossen wurde, auch das  $\text{CH}_4$  bzw. leichte Kohlenwasserstoffe. Schwere Kohlenwasserstoffe wurden nie gefunden. Die Anwendung verschiedener Peptone als Nährflüssigkeit ergab auch verschiedene Resultate. Auch bei einem und demselben Versuch zeigte das Gas zu verschiedenen Zeiten eine stark schwankende Zus. Die Bildung des  $\text{N}$  scheint mit derjenigen des  $\text{H}$  in einem gewissen Zusammenhang zu stehen, weitere Schlüsse können nicht gezogen werden, solange nicht bessere Untersuchungsmethoden zur Verfügung stehen.

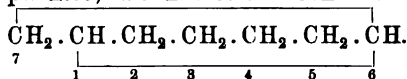
Fa.

Adolf Baeyer. Systematik und Nomenklatur bicyklischer Kohlenwasserstoffe<sup>1)</sup>. — *Biscyklane* heißen Kohlenwasserstoffe, die *kein* beiden Ringen gemeinschaftliches C-Atom enthalten, z. B. Diphenyl. *Spirocyclane* enthalten *ein* beiden Ringen gemeinschaftliches quaternäres C-Atom, und als eigentlich „bicyklisch“ sollen diejenigen Kohlenwasserstoffe bezeichnet werden, welche *zwei* oder mehr beiden Ringen gemeinschaftliche C-Atome enthalten. Jeder bicyklische Kohlenwasserstoff enthält zwei tertiäre C-Atome, die dreimal entweder direkt oder durch zwischengelagerte Atome miteinander verbunden sind. Diese Verbb. heißen *Brücken* und werden durch die Anzahl der C-Atome, aus denen sie bestehen, bezeichnet. Diese drei Zahlen heißen die „Charakteristik“ des Kohlenwasserstoffs, sie werden in eine eckige Klammer gesetzt und in den Namen eingefügt, z. B. heißt das *Norcaran*,

$\text{CH}_2 \cdot \text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}$ , *Bicyklo-(0, 1, 4]-heptan*. Es läßt

sich auf mathematischem Wege leicht zeigen, daß die Zahl 0 in der Charakteristik nur einmal vorkommen kann (zwei Nullen würden eine Doppelbindung bedeuten), daß die höchste Zahl der Charakteristik  $n - 3$  ( $n$  = Anzahl der C-Atome), daß ihre Quersumme  $n - 2$  ist und daß ihre größte Zahl nicht kleiner als  $\frac{n-2}{3}$  bzw. die nächst höhere ganze

Zahl sein kann. In bezug auf die Numerierung wird empfohlen, eines der tertiären C-Atome mit 1 zu bezeichnen und dann zuerst die längste, dann die mittlere und endlich, unter Überspringung des Anfangspunktes, die kürzeste Brücke zu durchlaufen, z. B. beim *Norcaran*:



Fa.

Adolf Baeyer und Victor Villiger. Über die Nomenklatur der Superoxyde und die Superoxyde der Aldehyde<sup>2)</sup>. — Folgende Bezeichnungen werden vorgeschlagen.  $\text{H}_2\text{O}_2$ : *Hydroperoxyd*;  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO} \cdot \text{O}_2\text{H}$  (*Benzoylwasserstoffsuperoxyd*): *Benzopersäure*;  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO} \cdot \text{O}_2 \cdot \text{COC}_6\text{H}_5$  (*Benzoylsuperoxyd*): *Benzopersäure*;  $\text{HO} \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{O}_2\text{H}$  (*Carosche Säure*): *Sulfomonopersäure*;  $\text{HO} \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{O}_2 \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{OH}$ : *Perschwefelsäure*;  $\text{HO} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CO} \cdot \text{O}_2\text{H}$ : *Phthalmonopersäure*;  $\text{HOOC} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CO} \cdot \text{O}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{COOH}$ : *Peroxyphthalsäure*;  $\text{CCl}_3 \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{O}_2\text{H}$ : *Chloralhydroperoxyd*;  $\text{CCl}_3 \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{O}_2 \cdot (\text{OH}) \cdot \text{CH} \cdot \text{CCl}_3$ : *Dichloralperoxydhydrat*;  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{O}_2 \cdot (\text{OH}) \cdot \text{CH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$  (*Diphenylformalsuperoxydhydrat*, *Nef*): *Dibenzal-*

<sup>1)</sup> Ber. 33, 3771—3775. — <sup>2)</sup> Daselbst, S. 2479—2487.

*peroxydhydrat*;  $C_6H_5 \cdot CH \begin{smallmatrix} O_2 \\ \diagup \diagdown \end{smallmatrix} CH \cdot C_6H_5$ : *Dibenzaldiperoxyd*;  $CH_3(OH) \cdot O_2 \cdot CH_3(OH)$  (*Formalsuperoxydhydrat*): *Diformalperoxydhydrat*;  $(CH_3)_2C \begin{smallmatrix} O_2 \\ \diagup \diagdown \end{smallmatrix} C(CH_3)_2$  (*polymeres Acetonsuperoxyd*): *Diacetondiperoxyd*;

$[(CH_3)_2C \cdot O_2]_3$  (*Tricykloacetonsuperoxyd*, *Wolffenstein*): *Triacetontriperoxyd*. Allgemein entsprechen den Hydroxyden die Hydroperoxyde, den Oxyden die Peroxyde. Die Säure des Kaliumpersulfats gehört in die Klasse der Peroxydsäuren, die des Caroschen Reagens in die der Persäuren. — Die *Aldehyde* verhalten sich gegen  $H_2O_2$  und das Carosche Reagens ähnlich wie die Ketone. *Dichloralperoxydhydrat*,  $CCl_3 \cdot CH(OH) \cdot O \cdot O \cdot CH(OH) \cdot CCl_3$ , entsteht aus Chloral und  $H_2O_2$  (in äth. Lsg.), sowie aus Chloral und K-Persulfat +  $H_2SO_4$ . Sechsstellige Blätter oder Tafeln, Smp.  $122^\circ$  (Zers.), ll. in A., Ä., Essigester, Eisessig, weniger in Bzl. und Chlf., unl. in W. *Kristallätherverb.*,  $C_4H_4Cl_6O_4 + C_4H_{10}O$ , lange, an der Luft rasch verwitternde Prismen. Übergießt man trockenes Dichloralperoxydhydrat mit KJ-Lsg., so entwickelt sich stürmisch O unter Abscheidung von wenig J. *Acetaldehyd* liefert mit  $H_2O_2$  ein kristallisierbares *Diacetaldehyddiperoxyd*, Smp. unter  $100^\circ$ , das aber wegen seiner explosiven Eigenschaften nicht weiter untersucht wurde. *Benzaldehyd* gibt mit  $H_2O_2 + A. + H_2SO_4$  *Dibenzaldiperoxyd*,  $C_{14}H_{12}O_4$  (s. o.), Prismen oder Nadeln, Smp.  $202^\circ$  (Gasentw.), l. in Chlf. und Ä., wl. in A. und P.Ä., unl. in W. Als Zwischenprod. entsteht jedenfalls *Dibenzalperoxydhydrat* (s. o.). — Aus  $(NH_4)_2SO_4$ ,  $H_2O_2$  und Formaldehyd

läßt sich direkt *Hexamethylentriperoxyddiamin*,  $N \begin{smallmatrix} CH_2 \cdot O \cdot O \cdot CH_2 \\ \diagup \diagdown \\ CH_2 \cdot O \cdot O \cdot CH_2 \\ \diagup \diagdown \\ CH_2 \cdot O \cdot O \cdot CH_2 \end{smallmatrix} N$ ,

erhalten, identisch mit dem *Hexaoxymethylendiamin* von Legler<sup>1)</sup>. Weiße Täfelchen, wl. in allen Lösungsmitteln, sehr explosiv, durch Kochen mit verd.  $H_2SO_4$  gespalten in  $NH_3$ ,  $H_2O_2$ ,  $CH_2O$ . *Fa.*

Friedrich Darmstädter. Verfahren zur Oxydation organischer Substanzen mit Chromsäure im elektrolytischen Bade<sup>2)</sup>. — Für obigen Zweck sehr geeignet ist eine Lsg. mit 4 bis 5 Proz.  $Cr_2O_3$  und 20 bis 25 Proz.  $H_2SO_4$ . Wahrscheinlich entsteht intermediär  $CrO_3$ , welche aber in größerer Menge nicht nachweisbar war. *Anilin* läßt sich in obiger Lsg. zu *Chinon*, *Äthylalkohol* zu *Aldehyd*, *Anthracen* zu *Anthrachinon*, *Naphtalin* zu *Phtalsäure* oxydieren. *Fa.*

George Druce Lander. Alkylierung mit Hilfe von trockenem Silberoxyd und Alkyljodiden<sup>3)</sup>. — *l-Menthol*, 6 Stunden mit 3 Moll.  $C_2H_5J$  und  $1\frac{1}{2}$  Moll.  $Ag_2O$  gekocht, gibt *Menthyläthyläther*,  $C_{12}H_{24}O$ , Öl vom Sdp.  $207,5$  bis  $209,5^\circ$ ,  $D_4^{20}$  0,8537,  $[\alpha]_D^{20} - 98,32^\circ$ . Analog läßt sich aus *Benzoin* darstellen *Benzoinäthyläther*,  $C_6H_5 \cdot CH(OC_2H_5) \cdot CO \cdot C_6H_5$ , aus Ligroin feine Nadeln vom Smp. 58 bis  $58,5^\circ$ , Sdp. 184 bis  $186^\circ$ . Als Nebenprodd. entstehen Benzaldehyd und Benzoësäureäthylester. *Benzoinisopropyläther*,  $C_{17}H_{18}O_2$ , aus Ligroin Nadelchen vom Smp. 72 bis  $75^\circ$ , Sdp. 175 bis  $180^\circ$ . *Benzamid* läßt sich durch Kochen mit

<sup>1)</sup> Ber. 14, 802; 18, 3343; Ann. Chem. 217, 383; JB. f. 1881, S. 665; f. 1885, S. 1163. — <sup>2)</sup> Elektrochem. Zeitschr. 7, 131—133; Ref. Chem. Centr. 71, II, 782. — <sup>3)</sup> Chem. Soc. J. 77, 729—753.

$C_2H_5J$  und  $Ag_2O$  in *Äthylbenzamid* überführen, ebenso *Acetessigester* in *Äthylacetessigester*. Bei der letzteren Rk. entstehen als Zwischenprod. die Ag-Salze  $CH_3.C(OAg):CH.COOC_2H_5$  bzw.  $CH_3.CO.CHAg.COOC_2H_5$ , als Nebenprod.  $\beta$ -*Äthoxycrotonsäureester*. Die weitere Behandlung des *Äthylacetessigesters* mit  $C_2H_5J + Ag_2O$  liefert nur wenig *Diäthylacetessigester*. *Jodessigester* und *Acetessigester* geben beim gemeinsamen Erhitzen mit  $Ag_2O$  *Acetbernsteinsäureester*. *Malonester* läßt sich normal äthyliren. *Salicylsäure* liefert beim Erhitzen mit  $CH_3J + Ag_2O$  *Methoxybenzoesäure*. Zuweilen ist die Alkylierung von einer Oxydation begleitet, z. B. liefert *Benzaldehyd* mit  $C_2H_5J + Ag_2O$  *Benzoësäureäthylester*. Den Schluß der Abhandlung bilden theoretische Erörterungen über den Verlauf der Alkylierungsrkk. Fa.

George Druce Lander. Alkylierung durch trockenes Silberoxyd und Alkyljodide<sup>1)</sup>. — *Acetanilid* gibt mit  $Ag_2O$  und  $C_2H_5J$  *Äthyl-i-acetanilid*,  $C_6H_5.N:C(OC_2H_5)(CH_3)$ , farblose, leicht bewegliche Fl., Sdp. 207 bis 208°. Wird durch Mineralsäuren leicht verseift zu Anilin, Essigsäure und A., gibt beim Erwärmen mit Anilin *Diphenyläthenylamidin*,  $C_6H_5.N:C(NH.C_6H_5)(CH_3)$ , Smp. 131 bis 132°. *Malonsäure-Äthylester* wird durch langes Kochen mit  $Ag_2O$  und  $C_2H_5J$  teilweise übergeführt in *Äthylmalonsäure-Äthylester*. *Salicylsäure* liefert mit  $Ag_2O$  und  $CH_3J$  *Methoxybenzoesäure-Methylester*, Sdp. 245°, Smp. der freien Säure 99°. *Benzoin* wird bei der Alkylierung mittels  $Ag_2O$  teilweise oxydiert zu Benzaldehyd und Benzoësäure, welch letztere dann alkyliert wird. Auch *Acetessigester* liefert eine geringe Menge eines hoch sd. Oxydationsprod., wahrscheinlich *Diacetylformarsäure-Äthylester*, aus Ä. feine Nadeln vom Smp. 102 bis 105°. Fa.

Joh. Pinnow. Acetylierung mit Essigsäureanhydrid in wässriger Lösung<sup>2)</sup>. — Bei der *Acetylierung mit Essigsäureanhydrid in wäss. Lsg. oder Suspension* ist es nicht nötig, wie Hinsberg<sup>3)</sup> vorschreibt, mit Eis zu kühlen und die anderthalbfache bis doppelte Menge Essigsäureanhydrid anzuwenden, es genügt ein Überschuß von etwa 5 Proz., da die Ausnutzung nahezu quantitativ ist. Auch die Isolierung der freien Base läßt sich umgehen, wofern man der Lsg. des Chlorhydrats die zur Bindung der HCl nötige Menge Natriumacetat beimischt. Auffallenderweise wird auch *Anilinchlorhydrat* unter Freiwerden von HCl acetyliert, und selbst ein erheblicher HCl-Überschuß verhindert die Acetylierung nicht vollständig. Die Ausnutzung des Essigsäureanhydrids ist in diesem Falle von der Konz. der Anilinchlorhydratlsg. unabhängig. Fa.

Alfred Tingle. Einwirkung von Anilin und Hydroxylamin auf Hydroxyl- und ungesättigte Verbindungen<sup>4)</sup>. — *Weinsäure-Diäthylester* (1 Mol.) gibt beim Kochen mit Anilin (6 Moll.) das schon bekannte *Tartranilid*<sup>5)</sup>,  $C_{16}H_{16}N_2O_4$ , Smp. 255 bis 256°, sowie *Phenyltartraminsäure-Äthylester*,  $C_6H_5.NH.CO.CH(OH).CH(OH).COOC_2H_5$ , weiße Platten, Smp. 151 bis 152°, l. in heißem W., ll. in kalter KOH-Lauge, unl. in kalter, wl. in heißer  $Na_2CO_3$ -Lsg. Mit  $NH_2OH$  reagiert der Weinsäureester nicht. *Zimtsäure-Äthylester* reagiert nicht mit Anilin,

<sup>1)</sup> Chem. News 81, 201—202; vgl. das vorangehende Referat. — <sup>2)</sup> Ber. 33, 417—420. — <sup>3)</sup> Ber. 23, 2962; JB. f. 1890, S. 1760. — <sup>4)</sup> Amer. Chem. J. 24, 45—59. — <sup>5)</sup> Vgl. Arppe, Ann. Chem. 93, 352; JB. f. 1855, S. 476.

mit  $\text{NH}_2\text{OH}$  liefert er (in wäss.-alkoh. Lsg.) bei Zimmertemperatur

*Phenylisoxazol*<sup>1)</sup>,  $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{C}:\text{N}:\text{O}:\text{CO}\cdot\text{CH}_2$ , goldgelbe Nadeln, Smp. 144,5° (Zers.), sowie ein Öl, das noch nicht vollständig untersucht ist. Die Einw. von  $\text{NH}_2\text{OH}$  auf *Salicylsäure-Methylester* in alkalischer Lsg. (6,9 g  $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$ , 14 g KOH, 7,6 g Ester, A. bis zur völligen Lsg.) bei gewöhnlicher Temperatur ergab, in Bestätigung der Angaben von Jeanrenaud<sup>2)</sup>, *Salicylhydroxaminsäure*,  $\text{C}_7\text{H}_7\text{NO}_3$ , Smp. 171° (Zers.). Abänderungen der obigen Reaktionsbedingungen lassen unter Umständen nur Salicylsäure finden. *Salicylsaures Na* liefert mit  $\text{NH}_2\text{OH}$  kein Additionsprod., auch mit Anilin reagiert es nicht. Salicylsäuremethylester liefert beim Kochen mit Anilin *Methylanilin* und Phenol, wenn Feuchtigkeit zugegen ist, außerdem auch eine geringe Menge *Salicylanilid*<sup>3)</sup>,  $\text{C}_{13}\text{H}_{11}\text{O}_2\text{N}$ , Smp. 132°. *o-Nitrophenol* gibt beim vierstündigen Kochen mit Anilin (4 Moll.) eine in rotbraunen Platten kristallisierende, bei 200 bis 201° schm. Verb., welche bei sehr langem Kochen wieder zers. wird. *p-Nitrophenol* liefert bei derselben Behandlung nur ein amorphes schwarzes Pulver. Die Untersuchung wird fortgesetzt, sie soll über die durch die Aktivität der Gruppe  $-\text{CH}=\text{C}(\text{OH})-$  bedingten Rkk. Aufklärung bringen.

Fa.

Oechsner de Coninck und Servant. Über den spezifischen Unterschied zwischen Ketonen und Aldehyden vom experimentellen Standpunkt aus<sup>4)</sup>. — Leitet man durch wäss. oder wäss.-alkoh. Lsgg. von *Aceton*, *Acetophenon* und *Benzophenon* bei gewöhnlicher Temperatur längere Zeit Luft hindurch, oder läßt die Ketone lange Zeit in Berührung mit  $\text{O}$ , so bleibt ihre Rk. vollkommen neutral, während *Acetaldehyd* bei derselben Behandlung beträchtliche Mengen von Essigsäure liefert. Somit sind die Ketone in der Kälte nicht oxydierbar, wohl aber die *Aldehyde*.

Fa.

A. Astruc und H. Murco. Acidimetrie der Aldehyde und Ketone<sup>5)</sup>. — Als Indicatoren dienten *Helianthin A*, *Phenolphthaleïn* und *Poirriers Blau*. Die einfachen *Aldehyde* der fetten und aromatischen Reihe sind gegen alle drei neutral. *Glyoxal* verhält sich wie eine einbasische Säure, die Aufnahme des Alkalis ist aber eine sehr langsame, und beim Helianthin tritt der Umschlag etwas zu früh ein. *Chloralhydrat*, *Chloralalkoholat* und *Tribromaldehyd (Bromal)* erwiesen sich gegenüber Poirriers Blau als einbasisch. *Oxybutyraldehyd (Aldol)* ist gegen alle drei Indicatoren neutral; *Salicylaldehyd*, *p-Oxybenzaldehyd*, *Vanillin*, *Piperonal* sind gegen Helianthin neutral, gegen Phenolphthaleïn und Poirriers Blau einbasisch. — Die einfachen fetten und aromatischen *Ketone* sind neutral. Daß die  $\beta$ -Diketone sich wie einbasische Säuren verhalten, ist bekannt, in der Tat läßt sich *Acetylaceton* mit Poirriers Blau genau titrieren, mit Phenolphthaleïn tritt der Umschlag zu früh ein. Dagegen erwies sich das *Acetonylaceton* als neutral. *Monochloraceton* und *Monobromacetophenon* sind gegenüber Helianthin neutral, gegenüber Phenolphthaleïn und Poirriers Blau einbasisch. Die Absättigung

<sup>1)</sup> Vgl. Claisen und Zedel, Ber. 24, 140; JB. f. 1891, S. 1220. Der Smp. wird dort zu 147° angegeben. — <sup>2)</sup> Ber. 22, 1273; JB. f. 1889, S. 1646. — <sup>3)</sup> Vgl. Limpricht, Ber. 22, 2907; JB. f. 1889, S. 1685. — <sup>4)</sup> Belg. Acad. Bull. 1900, S. 313—316. — <sup>5)</sup> Compt. rend. 131, 943—945.

ist aber, ähnlich wie beim Glyoxal, eine sehr langsame. *Brenswinsäure* und *Lävulinsäure* sind gegen Phenolphthalein und Poirriers Blau genau einbasisch. Den Farbumschlag mit Helianthin gibt erstere bei einer Aufnahme von 0,91 Mol. Alkali, letztere schon viel früher, während bekanntlich Propion- und Valeriansäure gegen Helianthin neutral sind. Die vorstehenden Resultate sollen noch thermochemisch bestätigt werden. *Fa.*

J. Tafel. Über die elektrolytische Reduktion schwer reduzierbarer Substanzen in schwefelsaurer Lsg.<sup>1)</sup>. — Nachdem dem Vf. die elektrolytische Reduktion zuerst beim Strychnin<sup>2)</sup> gute Resultate geliefert hatte, stellte er eingehende Untersuchungen an über die besten Bedingungen und die Grenze der Anwendbarkeit der Methode. Das Eintreten oder Nichteintreten der Reduktion beim Stromdurchgang kann dadurch erkannt werden, daß man die H-Menge, welche aus der Kathodenzelle entweicht, mit derjenigen vergleicht, welche in einem nur mit  $H_2SO_4$  gefüllten App. entwickelt wird, durch welchen derselbe Strom fließt. Die Differenz der H-Voll. bedeutet die Menge des zur Reduktion verbrauchten H. Vf. beschreibt den Gang der Methode ausführlich. Ganz allgemein ist die Reduktion schwer angreifbarer Substanzen nur mit Hilfe solcher Kathoden möglich, welche besonders hohe „*kathodische Überspannung*“ besitzen<sup>3)</sup>, weshalb nur Kathoden aus Hg und Pb verwendbar sind. Die Ggw. selbst minimaler Mengen fremder Metalle in der Kathodenflüssigkeit oder als Niederschlag auf der Kathode vermag schon den Eintritt der Rk. zu verzögern bzw. ganz zu verhindern. Besonders trifft dies für Pt zu, dann folgen Ag, Sn, Cu, Hg, Zn und Fe. Der Zeitbedarf der Rk. bleibt in verschiedenen App. dann annähernd der gleiche, wenn die Anfangskonz. der Substanz, die Stromstärke pro Liter Kathodenflüssigkeit (die *Stromkonz.*) und das Verhältnis zwischen dem Vol. der Kathodenflüssigkeit und der Oberfläche der Kathode gleich bleiben. Die Abkürzung der Reaktionsdauer, die, abgesehen von Zeitersparnis, besonders zur Vermeidung von sekundären Veränderungen der Rk.-Prodd. wünschenswert erscheint, wird bei gleicher Stromkonz. um so größer sein, je größer die Kathode im Vergleich zum Vol. der Kathodenflüssigkeit ist, mit anderen Worten: je kleiner die Stromdichte wird. Der gleiche Effekt wäre durch Erhöhung der Reaktionstemperatur zu erzielen, doch ist letztere zu vermeiden, um den Eintritt von Nebenrkk. zu verhüten. Am geeignetsten ist das Verhältnis von Kathodenoberfläche in qcm : Kathodenraum in ccm = 1 : 1 oder 1 : 2. Da die Stromausbeute etwa proportional ist der Stromstärke, so wählt man am besten letztere so hoch, als gegebenenfalls möglich ist. Will man die Reaktionstemperatur von 15° nicht überschreiten, so muß man sich mit einer Stromkonz. von 120 Amp. pro Liter Fl. begnügen. Die Konz. der  $H_2SO_4$ , welche für das Gelingen der Rk. von Wichtigkeit ist, muß so gering wie möglich gewählt werden; wenn die Löslichkeit einer Substanz es zuläßt, gehe man über 50%ige  $H_2SO_4$  nicht hinaus. Auch im Anodenraum betrage die Konz. der Säure nicht über 70 Proz. Als Anoden benutzte Vf. mit  $PbO_2$  überzogene Bleielektroden. Um sich ein

<sup>1)</sup> Ber. 33, 2209—2224. — <sup>2)</sup> Ann. Chem. 301, 285; vgl. JB. f. 1897, S. 2257. — <sup>3)</sup> Caspari, Zeitschr. physik. Chem. 30, 89; vgl. JB. f. 1899, S. 218.

Bild zu machen von dem Eintritt bzw. Verlauf der Rk., führt man den Versuch am besten in folgendem geschlossenen App. aus: Als Kathodenraum dient eine poröse Ton- oder Porzellanzeile von lichter Durchmesser 30 mm und 70 bis 75 mm Höhe, die mit dreifach durchbohrtem Gummistopfen hermetisch verschließbar ist. Durch die mittlere Bohrung führt der zur Stromleitung dienende Stiel der walzenförmigen Bleikathode. Durch die zweite Bohrung geht ein Thermometer mit möglichst kleiner Quecksilberkugel und durch die dritte das Gasableitungsrohr. Die poröse Zelle ist in einer Entfernung von etwa 5 mm mit einer 60 mm hohen hohlzylindrischen Bleianode umgeben, die in einem Glasbecher von 60 mm lichter Weite und 90 mm Höhe steht. Das Auffangen des entweichenden Gases aus der Versuchszelle geschieht in Büretten, welche in einer pneumatischen Wanne stehen. Die Firma Dr. R. Haase in Hannover liefert den fertigen App. Die Anordnung des App. ermöglicht es, alle 2 Minuten das Vol. des entwickelten H zu messen. Aus den gewonnenen Zahlen lassen sich nach Vf. Kurven konstruieren, die ein genaues Bild von dem Verlauf der Rk. geben. Bsch.

C. Täuber. Kristallographische Untersuchungen organischer Verbindungen<sup>1)</sup>. — *Cinchonin*,  $C_{19}H_{22}ON_2$ , monosymmetrische Kristalle (aus A. und wenig  $HCOH$ ),  $a:b = 1,4833:1$ ,  $\beta = 107^\circ 53'$ . *l-mandelsaures Cinchonin*,  $C_{19}H_{22}N_2O \cdot C_8H_8O_8$ , rhombisch, hemiëdrisch,  $a:b:c = 0,7123:1:1,8252$ . *d- und l-mandelsaures Strychnin*,  $C_{21}H_{22}O_2N_2 \cdot C_8H_8O_8$ , monosymmetrisch,  $a:b:c = 1,6485:1:0,4080$ ,  $\beta = 91^\circ 23'$ . *Neutrales traubensaures Strychnin*,  $2 C_{21}H_{22}O_2N_2 \cdot C_4H_6O_6 \cdot 6\frac{1}{2}H_2O$ , monosymmetrisch,  $a:b:c = 1,7174:1:0,7946$ ,  $\beta = 93^\circ 10'$ . *Neutrales d-weinsaures Strychnin*,  $2 C_{21}H_{22}O_2N_2 \cdot C_4H_6O_6 \cdot 7 H_2O$ , monosymmetrisch,  $a:b:c = 2,7769:1:1,0897$ ,  $\beta = 92^\circ 49'$ . *Jodmethylat des N-Äthyl-dihydroisoidols*, asymmetrisch,  $a:b = 0,8920:1$ . *Benzsulfhydroxamsäure*,  $C_6H_5SO_2 \cdot NHOH$ , rhombisch,  $a:b:c = 0,9696:1:0,5665$ . *Tri-benzsulfhydroxylamin*,  $(C_6H_5SO_2)_3NO$ , asymmetrisch,  $a:b:c = 0,6897:1:0,5183$ . *Jodhydrat des tertiären Isobutylglycerylamins*,  $(CH_2OH)_3C \cdot NH_2 \cdot HJ$ , regulär, tafelig nach einer Dodekaëderkante. *Chlorhydrat des tertiären Isobutylglycerylamins*,  $(CH_2OH)_3 \cdot CNH_2 \cdot HCl$ , hexagonal, rhomboëdrisch,  $a:c = 1:1,6231$ . *Dicyanmethyllacetessigester*, monosymmetrisch,  $a:b:c = 1,6221:1:1,5650$ ,  $\beta = 91^\circ 50'$ . *Cyanimido-benzoylpropionsäureester*,  $CN \cdot C(NH)CH \cdot COC_6H_5$ , monosymmetrisch,  $a:b:c = 0,6942:1:1,0175$ ,  $\beta = 100^\circ 17'$ .  *$\alpha$ -Chlor- $\beta$ -o-tolylisochinolin*, monosymmetrisch,  $a:b:c = 1,3586:1:1,0507$ ,  $\beta = 119^\circ 45'$ . *3-o-Tolylisocumarin*, rhombisch,  $a:b:c = 0,7526:1:0,5499$ . *o-Xyllylphthalid*, monosymmetrisch,  $a:c = 1:0,7880$ ,  $\beta = 113\frac{1}{2}^\circ$ . Tr.

Edmond Fiquet. Über die physiologischen Eigenschaften der Nitrile<sup>2)</sup>. — Es wurden Tierversuche angestellt mit *Acetonitril* und *cyanessigsäurem Na*, sowie mit *Zimtsäurenitril* und  *$\alpha$ -cyanzimtsäurem Na*. Es zeigte sich, daß das Acetonitril viel weniger giftig ist, als man seither annahm. Dagegen sind die höheren Nitrile stark giftig, die Erscheinungen sind ungefähr dieselben wie bei der Harnvergiftung. Durch Eintritt der Gruppe  $COONa$  wird die Giftigkeit beträchtlich vermindert. Fa.

<sup>1)</sup> Zeitschr. Krist. 33, 78—90. — <sup>2)</sup> Compt. rend. 130, 942—945.

## Organische Analyse.

E. A. Hanike. Ein Apparat zur Selbstregulierung des Verbrennungsprozesses in der organischen Analyse<sup>1)</sup>. — Vf. beschreibt seinen App. unter Beifügung von Zeichnungen. *Lw.*

Francis Gano Benedict. Absorptionsapparat für die organische Elementaranalyse<sup>2)</sup>. — Der App. besteht aus 3 U-Röhren, von denen die erste, zur Aufnahme des W. dienende in einer bestimmten Weise mit konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  beschickt ist. Als Vorzüge der letzteren gegenüber dem  $\text{CaCl}_2$  wird die größere Absorptionskraft, sowie der Umstand angeführt, daß  $\text{CO}_2$  gar nicht absorbiert wird und daß unvollständige Verbrennungen sich durch eine Dunkelfärbung der  $\text{H}_2\text{SO}_4$  bemerklich machen. Die zweite U-Röhre ist zur Absorption der  $\text{CO}_2$  mit dem schon früher beschriebenen Natronkalk<sup>3)</sup> gefüllt, die dritte enthält in ihrem ersten Drittel ebenfalls Natronkalk, im übrigen mit  $\text{H}_2\text{SO}_4$  getränkte Bimssteinstücke zum Zurückhalten der geringen Menge Feuchtigkeit aus der zweiten (in der Regel nicht mehr als 7 mg). Der App. ist durch Zeichnung erläutert, seine Füllung, Handhabung und Wägung werden ausführlich beschrieben, ebenso ein App. zur Reinigung der Luft bzw. des O. *Fa.*

Charles F. Mabery und William R. Clymer. Über die Bestimmung von Kohlenstoff und Wasserstoff bei der Verbrennung im Sauerstoffstrom mittels Kupferoxyd<sup>4)</sup>. — Auch die Vff. ziehen zur Absorption des W. konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  dem  $\text{CaCl}_2$  vor<sup>5)</sup>. Sie absorbiert zwar minimale Mengen  $\text{CO}_2$ , welche aber vernachlässigt werden können, wenn nicht mehr als 3 ccm verwendet werden. Am schwierigsten sind Petroleumkohlenwasserstoffe zu verbrennen, besonders die hoch siedenden erfordern große Aufmerksamkeit und die größte zulässige Hitze. Unerlässlich sind bei jeder neuen Verbrennungsröhre einige blinde Versuche zu Anfang, dann sollte sie 50 bis 100 Analysen aushalten. *Fa.*

Francis Gano Benedict. Elementaranalyse stickstoffhaltiger organischer Substanzen<sup>6)</sup>. — Um auch N-haltige Substanzen in dem gewöhnlichen, lediglich mit  $\text{CuO}$  beschickten Rohr verbrennen zu können, empfiehlt Vf., gewogene Mengen bekannter N-freier Substanzen im vorderen Teile des Schiffchens mit zu verbrennen und die entsprechenden Mengen  $\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{CO}_2$  von den Gesamtergebnissen in Abzug zu bringen. Zu empfehlen sind in erster Linie reinster *Rohrzucker* und *Benzoëssäure*. Sie wirken in der Weise, daß die bei der Verbrennung von Nitroverb. usw. entstehenden N-Oxyde red. werden. Als sehr vorteilhaft erwies sich ferner, besonders bei explosiven Nitroverb., das fein gepulverte Material mit der drei- bis vierfachen Menge reinsten Quarzes zu mischen. *Fa.*

F. Baucher. Die Bestimmung des Stickstoffs, besonders in Nitrocellulosen<sup>7)</sup>. — Die Methoden von Schlösing und Kjeldahl erfordern

<sup>1)</sup> J. russ. phys.-chem. Ges. 32, 817—825. — <sup>2)</sup> Amer. Chem. J. 23, 323—334. — <sup>3)</sup> Amer. Chem. Soc. J. 21, 389; JB. f. 1899, S. 825. — <sup>4)</sup> Amer. Chem. Soc. J. 22, 213—218. — <sup>5)</sup> Vgl. das vorangehende Referat. — <sup>6)</sup> Amer. Chem. J. 23, 334—352. — <sup>7)</sup> Ann. Chim. anal. appl. 5, 373—376; Ref. Chem. Centr. 71, II, 1161.

bei den *Nitrocellulosen* besondere Vorsichtsmaßregeln, welche samt dem Analysengang beschrieben werden. *Fa.*

Amand Valeur. Über die Bestimmung der Halogene in organischen Verbindungen<sup>1)</sup>. — Die Substanzen werden in der Berthelot'schen Bombe mit O verbrannt, Cl- und Br-haltige in Ggw. von konz.  $\text{NH}_3$ -Lsg., J-haltige in Ggw. von 2 n-KOH. Im ersteren Falle erhält man das gesamte Halogen in Form von  $\text{NH}_4\text{Cl}$  bzw.  $\text{NH}_4\text{Br}$ , welche in bekannter Weise maßanalytisch bestimmt werden. Das J wird in der Hauptsache als KJ, in geringer Menge als  $\text{KJO}_3$  erhalten. Man säuert die Lsg. mit verd.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  schwach an und destilliert das J in vorgelegte KJ-Lsg. Hierauf wird die Lsg. stark angesäuert, mit konz.  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ -Lsg. versetzt und wiederum destilliert, wobei auch das als  $\text{HJO}_3$  vorhanden gewesene J übergeht. Das Gesamt-J wird dann in bekannter Weise durch Titrieren mit  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Lsg. ermittelt. Die obigen Methoden erfordern nur wenig Zeit und sind für Massenbestimmungen sehr geeignet. *Fa.*

Ch. Marie. Phosphorbestimmung in organischen Verbindungen<sup>2)</sup>. — Etwa 1 g Substanz wird in 15 bis 20 ccm konz.  $\text{HNO}_3$  gelöst und zu dieser Lsg. unter Erwärmen in kleinen Portionen fein gepulvertes  $\text{KMnO}_4$  zugegeben, bis die Fl. einige Minuten rot bleibt. Das ausgeschiedene  $\text{MnO}_2$  wird durch  $\text{KNO}_3$  oder  $\text{NaNO}_3$  in Lsg. gebracht und alsdann die  $\text{P}_2\text{O}_5$  in üblicher Weise durch Mo-Lsg. gefällt. Beim Auswaschen ist darauf zu achten, daß das Mn vollständig entfernt wird. *Fa.*

Vg. Zum Nachweis von Phosphor in organischen Substanzen<sup>3)</sup>. — Die Substanz wird in  $\text{HNO}_3$  gelöst und die Lsg. unter zeitweisem Zusatz von gepulvertem  $\text{KMnO}_4$  auf dem Wasserbade erhitzt, bis eine Rotfärbung bestehen bleibt. Um Manganoxyd zu lösen, setzt man tropfenweise eine 10%ige Lsg. von Alkalinitrit hinzu, fällt  $\text{H}_3\text{PO}_4$  mit molybdänsaurem  $\text{NH}_4$  und befreit den Phosphormolybdätniederschlag durch sorgfältiges Auswaschen von Mn. *Tr.*

A. Schneider. Aschenbestimmung nach dem Arzneibuche<sup>4)</sup>. — Das Arzneibuch verlangt bei einer Anzahl von organischen Substanzen, daß sie beim Erhitzen keinen wägbaren Rückstand hinterlassen, und schreibt in den einzelnen Fällen die zur Aschenbestimmung nötige Menge des Stoffes vor. Vf. beschreibt, wie man am besten auf dem Platintiegeldeckel eine solche Bestimmung ausführt. Vf. betont ferner, daß bei solchen Bestimmungen dieselben Gewichtsstücke zu verwenden sind, da sonst bei der erlaubten Abweichung für Präzisionsgewichte, wie sie in Apotheken üblich sind, zu große Schwankungen auftreten. In den meisten Fällen wird man sogar von einer Wägung absehen können, zumal wenn man sich durch einige Vorversuche überzeugt, wie zu welchem Verbrennungsgrade bei Salzen auf der glatten Fläche eines Platindeckels nach dem Abdunsten der Fl. noch ein sichtbarer Anflug entsteht. *Tr.*

<sup>1)</sup> Bull. soc. chim. [3] 23, 82—87. — <sup>2)</sup> Daselbst, S. 44—45. — <sup>3)</sup> Pharm. Centr.-H. 41, 356. — <sup>4)</sup> Daselbst, S. 454—456.



## Verbindungen der Fettreihe.

### Kohlenwasserstoffe.

Thomas Bayley. Die Beziehung zwischen Siedepunkt und Schmelzpunkt der Kohlenwasserstoffe <sup>1)</sup>. — In einer Tabelle werden die Smp. und Sdpp.<sub>760</sub> bzw. <sub>15</sub> (bei den höheren Gliedern) der *Paraffine*, *Olefine* und *Acetylene*, ausgedrückt in absoluten Temperaturgraden, zusammengestellt und darauf hingewiesen, daß das Verhältnis Sdp./Smp. durchweg zwischen 1 und 2 liegt. Es wird versucht, den Einfluß der molekularen Konstitution auf obiges Verhältnis zu erklären, und es werden zu diesen Versuchen auch noch eine Reihe weiterer Kohlenwasserstoffe herangezogen. Fa.

Robert Pauli. Vergleichende Bestimmung der Paraffine verschiedener Schmelzpunkte im Braunkohlenteer <sup>2)</sup>. — 10 g Teer werden mit 100 ccm eines bestimmten Gemisches von Ä. und A. bzw. A. und W. heiß behandelt, auf 14° abkühlen gelassen und das ausgeschiedene *Paraffin* gewogen. Aus den so gefundenen Prozentgehalten als Ordinaten und den Smp. als Abscissen konstruiert man sich eine Kurve, mit deren Hilfe man alsdann (durch Interpolation) feststellen kann, wieviel Proz. Paraffin von einem verlangten Smp. in dem betreffenden Teer vorhanden sind. Fa.

M. Elfstrand. Beobachtungen über die Wirkung einiger aliphatischer Kohlenwasserstoffe, verglichen mit derjenigen des Äthers, und über das Verhalten der Vaguserregbarkeit während der Narkose <sup>3)</sup>. — Versuche mit Fröschen ergaben, daß *Pentan*, *Pental* und *Cyklopentadien* ganz ähnlich wie *Äther*, nur schwächer narkotisierend wirken. Auch Säugetiere können durch Einatmen oder durch subcutane Injektion der obigen Kohlenwasserstoffe betäubt werden. Der Effekt der elektrischen Vagusreizung wird dabei gegenüber der Norm mehr oder weniger herabgesetzt, die Reizung ruft keinen Herzstillstand mehr hervor. Fa.

J. Meunier. Über die explosiven Gemische der Luft mit den Dämpfen der Kohlenwasserstoffe der hauptsächlichsten organischen Reihen <sup>4)</sup>. — Durch Rechnung wurde gefunden, daß die Menge Kohlenwasserstoff, welche man der Luft beimischen muß, um eine exakte Verbrennung zu erzielen, beim *Methan* 5,40, *Äthan* 5,88, *Propan* 6,03, *Butan* 6,10, *Pentan* 6,15, *Hexan* 6,18, *Heptan* 6,21, *Octan* 6,23, *Nonan* 6,24, *Decan* 6,25 Proz. beträgt. Beim *Petroläther* kann man 6,20 Proz. annehmen, für einen Kohlenwasserstoff  $C_nH_{2n+2}$  mit  $n = \infty$ , d. h. für reinen C berechnen sich 6,36 Proz. Zu derselben Zahl gelangt man für alle Glieder der *Äthylenreihe*, für das *Acetylen* berechnen sich 7,03, für das *Benzol* 7,04, für das *Toluol* 6,93 Proz. Das Experiment bestätigt die für die gesättigten Kohlenwasserstoffe gefundenen Zahlen,

<sup>1)</sup> Chem. News 81, 1—3. — <sup>2)</sup> Chemikerzeit. 24, 754—755. — <sup>3)</sup> Arch. experim. Pathol. u. Pharmakol. 43, 435—455; Ref. Chem. Centr. 71, I, 560. — <sup>4)</sup> Compt. rend. 131, 611—613.

dagegen entzündet sich bekanntlich ein Gemisch von 93 Proz. Luft und 7 Proz. Bzl. nicht bei gewöhnlicher, sondern erst bei höherer Temperatur.

Fa.

R. Nasini und R. Salvadori. Bericht über die Analyse der brennbaren Gase von Salsomaggiore<sup>1)</sup>. — Die betreffenden Gase kommen zusammen mit Salzwasser und *Erdöl* vor und dienen als Leuchtgas sowie als Heizmittel. Der Geruch erinnert an leichtes Erdöl, die Flamme ist mindestens ebenso hell wie diejenige des Leuchtgases. Die angewandten Untersuchungsmethoden werden eingehend beschrieben, sie ergeben für zwei aus verschiedenen Schächten stammende Gase: D. 0,642 bzw. 0,659; *Methan* 77,39 bzw. 73,85 Proz.; *Äthylen* 15,60 bzw. 14,78 Proz., schwere Kohlenwasserstoffe 1,80 bzw. 1,30 Proz.; O 0 bzw. 0,41 Proz., N 5,21 bzw. 9,66 Proz.

Fa.

Sidney Young und Emily C. Fortey. Dampfdruck, spezifisches Volumen und kritische Konstanten des Diisopropyls und Diisobutyls<sup>2)</sup>. — Beide Kohlenwasserstoffe wurden sowohl durch Einw. von Na auf die ätherische Lsg. der Jodide bzw. Bromide, als auch durch Elektrolyse der *K-Salze* der *Isobutter-* bzw. *Isovaleriansäure* dargestellt. Dabei ergab in allen Fällen die Darst. des *Diisopropyls* viel mehr Schwierigkeiten und eine viel geringere Ausbeute als diejenige des *Diisobutyls*. Als Mittel öfters wiederholter Bestimmungen wurden folgende Werte gefunden: Diisopropyl, Sdp.<sub>760</sub> 58,08°, D.<sub>4</sub><sup>0</sup> 0,67948, kritische Temperatur 227,40°, kritischer Druck 23,345 mm. Diisobutyl, Sdp.<sub>760</sub> 109,2°, D.<sub>4</sub><sup>0</sup> 0,71021, D.<sub>4</sub><sup>11,9</sup> 0,69996, kritische Temperatur 276,8°. Die Dampfdrucke bei verschiedenen Temperaturen, die Volumina von 1 g und die Molekularvolumina sowohl der Fl. als des gesättigten Dampfes sind in Tabellen zusammengestellt.

Fa.

W. Markownikoff. Über die quaternären Paraffine. Zweite vorläufige Mitteilung<sup>3)</sup>. — Analog dem Trimethyläthylmethan<sup>4)</sup> läßt sich *Trimethylpropylmethan* (*Isoheptan*),  $(\text{CH}_3)_3\text{C} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_3$ , aus tertiärem Butyljodid und Zinkpropyl, allerdings in geringer Ausbeute gewinnen. Sdp.<sub>748</sub> 78°, D.<sub>0</sub><sup>0</sup> 0,6910, D.<sub>0</sub><sup>20</sup> 0,6743. Wird durch konz.  $\text{HNO}_3$  nicht angegriffen. Die Nitrierung erfolgt am besten bei 110 bis 115° mit einer  $\text{HNO}_3$  vom spez. Gew. 1,235. *Nitroisoheptan*,  $(\text{CH}_3)_3\text{C} \cdot \text{CH}(\text{NO}_2) \cdot \text{C}_2\text{H}_5$ , Sdp.<sub>40</sub> 89 bis 90°, D.<sub>0</sub><sup>0</sup> 0,9520, D.<sub>20</sub><sup>20</sup> 0,9401. Gibt mit KOH und  $\text{SnCl}_2 + \text{HCl}$  *Äthylbutylpinakolin*, Sdp.<sub>765</sub> 125 bis 126°, D.<sub>0</sub><sup>0</sup> 0,8258, D.<sub>0</sub><sup>20</sup> 0,8106, welches, wie das gewöhnliche Pinakolin, mit  $\text{KHSO}_8$  nicht reagiert. *Semibarbazon*, lange, feine Nadeln, Smp. 173 bis 174° (bei raschem Erhitzen). *Amidoisoheptan*,  $\text{C}_7\text{H}_{15} \cdot \text{NH}_2$ . Das *Chloraurat* bildet kleine, wasserfreie Nadeln, die sich in wäss. Lsg. allmählich zers. Dasselbe Trimethylpropylmethan, Sdp.<sub>767</sub> 78,5 bis 79°, D.<sub>0</sub><sup>0</sup> 0,7083, D.<sub>0</sub><sup>20</sup> 0,6921, ließ sich aus einer Fraktion 78 bis 90° der kaukasischen Naphta durch Ausfrieren des Hexanaphtens mittels flüssiger Luft, Entfernung der tertiären Kohlenwasserstoffe durch rauchende  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , Nitrieren mit  $\text{HNO}_3$  vom spez. Gew. 1,15 und Dest. des Rückstandes über Na isolieren.

Fa.

<sup>1)</sup> Gazz. chim. ital. 30, I, 281—296. — <sup>2)</sup> Chem. Soc. J. 77, 1126—1144.

— <sup>3)</sup> Ber. 33, 1905—1908. — <sup>4)</sup> Ber. 32, 1445; JB. f. 1899, S. 831.

Sydney Young. Dampfdruck, spezifisches Volumen und kritische Konstanten des normalen Octans<sup>1)</sup>. — Für das *normale Octan* (aus Octyljodid) wurden folgende Werte gefunden: Sdp.<sub>760</sub> 125,8°, D.<sub>4</sub><sup>0</sup> 0,71848, kritische Temperatur 296,2°, kritischer Druck 18730 mm, kritische Dichte 0,2327, Volumen von 1 g 4,297 ccm, Molekularvolumen 488,9 ccm. *Fa.*

D. R. Steuart. Paraffinöl und Petroleum<sup>2)</sup>. — Vergleichende Betrachtungen über die Zus. des schottischen Paraffinöls und der verschiedenen Erdöle, sowie über die verschiedenen Theorien der Erdölbildung. Vf. zweifelt nicht daran, daß bei der Entstehung des Erdöls auch chemische Einw. anorganischer Körper stattfindet, und denkt hierbei hauptsächlich an eine fraktionierende Kraft gewisser Erdschichten (ähnlich derjenigen der bekannten Fullererde), sowie an die reduzierenden Eigenschaften der Erdgase. *Fa.*

G. Krämer. Über das Diatomeenwachs und seinen Zusammenhang mit dem Erdöl<sup>3)</sup>. — Der wesentliche Inhalt des Vortrages ist schon in einer früheren Veröffentlichung<sup>4)</sup> niedergelegt. *Fa.*

C. Engler. Zur Geschichte der Bildung des Erdöls<sup>5)</sup>. — Vf. wendet sich gegen die von Stahl<sup>6)</sup>, sowie Krämer und Spilker<sup>7)</sup> entwickelten Ansichten, wonach *Diatomeen* das Rohmaterial für die Bildung des Erdöls abgegeben haben sollen. Er gibt zu, daß in einzelnen Fällen Diatomeenfett mitgewirkt haben mag, bestreitet aber entschieden eine Erdölbildung aus Pflanzenresten im gewöhnlichen Sinne. Er hält vielmehr an seiner bekannten Theorie der Erdölbildung aus mariner Fauna fest und legt eingehend dar, wie die Massenansammlungen derselben zustande kommen können. *Fa.*

M. Petroleum am Petschorafluß<sup>8)</sup>. — Das betreffende Erdölvorkommen war schon zu Peters des Großen Zeiten bekannt, wiederholt wurden auch Versuche zur Ausbeutung gemacht. Diese Versuche sollen jetzt von neuem aufgenommen werden. *Fa.*

Charles F. Mabery. Über die Zusammensetzung des Erdöls<sup>9)</sup>. — I. Die über 216° siedenden Kohlenwasserstoffe des *pennsylvanischen Erdöls*. 701 Erdöl wurden unter 50 mm Druck sehr häufig fraktioniert. Die hochsiedenden Anteile ergaben bei der Verbrennung und Mol.-Gew.-Bestimmung Werte, welche zu folgenden Formeln führten: C<sub>13</sub>H<sub>30</sub>, Sdp. 225 bis 226°. C<sub>14</sub>H<sub>32</sub>, Sdp. 237 bis 238°. C<sub>15</sub>H<sub>32</sub>, Sdp. 256 bis 257°. C<sub>16</sub>H<sub>34</sub>, Sdp. 274 bis 275°. C<sub>17</sub>H<sub>36</sub>, Sdp. 288 bis 289°. C<sub>18</sub>H<sub>38</sub>, Sdp. 300 bis 301°. C<sub>19</sub>H<sub>40</sub>, Sdp. 316°. Ferner C<sub>21</sub>H<sub>44</sub>, C<sub>23</sub>H<sub>48</sub>, C<sub>24</sub>H<sub>50</sub>, C<sub>25</sub>H<sub>52</sub>, C<sub>26</sub>H<sub>54</sub>. — II. Über die Zusammensetzung des *kalifornischen Erdöls*, gemeinsam mit Edward J. Hudson. Proben von verschiedenen Ölfeldern enthielten dieselben Kohlenwasserstoffe, aber in sehr verschiedenen Mengenverhältnissen. Die Fraktion 80° enthält 35 Proz. *Benzol*, die Fraktion 109 bis 110° 70 Proz. *Toluol*, die Fraktion 135

<sup>1)</sup> Chem. Soc. J. 77, 1145—1151. — <sup>2)</sup> Chem. Soc. Ind. J. 19, 989—992. — <sup>3)</sup> Verh. d. Vers. Deutsch. Naturf. u. Ärzte 1899, S. 90—94; Ref. Chem. Centr. 71, II, 601. — <sup>4)</sup> Krämer und Spilker, Ber. 32, 2940; JB. f. 1899, S. 836. — <sup>5)</sup> Ber. 33, 7—21. — <sup>6)</sup> Chemikerzeit. 23, 144. — <sup>7)</sup> Vgl. das vorangehende Referat. — <sup>8)</sup> Chem. Ind. 23, 241—242. — <sup>9)</sup> Chem. Soc. Ind. J. 19, 502—508.

bis 140° 75 Proz. *Xylole*. Die niedrigsiedenden Anteile wurden bei gewöhnlichem Druck fraktioniert, bis die Hauptmengen bei 68 bis 70°, bzw. 98 bis 100°, bzw. 118 bis 119° übergingen. Die erste Fraktion erwies sich als ein Gemisch von *Hexan* und *Hexamethylen*, die zweite als *Hexahydrotoluol*,  $C_7H_{14}$ . Von diesem Kohlenwasserstoff wurden zwei Chloride,  $C_7H_{13}Cl$  und  $C_7H_{13}Cl_2$ , dargestellt. Das Monochlorid gibt mit Na einen ungesättigten *Kohlenwasserstoff*,  $C_{17}H_{12}$ , Sdp. 96 bis 97°, sowie einen *Kohlenwasserstoff* vom Sdp. 230 bis 240°, wahrscheinlich  $C_{14}H_{26}$ . Die Fraktion 118 bis 119° zeigte die Zus.  $C_9H_{18}$ , ferner wurden isoliert:  $C_9H_{18}$ , Sdp. 135°,  $C_{10}H_{20}$ , Sdp. 162°,  $C_{11}H_{22}$ , Sdp. 196°<sup>1)</sup>,  $C_{12}H_{24}$ , Sdp. 216°<sup>1)</sup>. Alle diese Kohlenwasserstoffe wurden in die Chloride übergeführt und samt diesen analysiert und auf ihr Mol.-Gew. geprüft. Aus den höhersiedenden Anteilen wurden ferner abgeschieden:  $C_{13}H_{26}$ ,  $C_{14}H_{28}$ ,  $C_{15}H_{30}$ ,  $C_{16}H_{32}$ ,  $C_{17}H_{34}$ ,  $C_{18}H_{36}$ ,  $C_{19}H_{38}$ ,  $C_{21}H_{42}$ . — III. *Zusammensetzung des japanischen Erdöls*, gemeinsam mit S. Takano. Die japanischen Rohöle sind in ihrer Zus. sehr verschieden. Sieben verschiedene Sorten wurden auf Dichte, Jodzahl, Gehalt an S und N untersucht, sowie auch der Dest.-Probe unterworfen. Die Menge der aromatischen Kohlenwasserstoffe ist höher als im pennsylvanischen, aber niedriger als im californischen Öl. Isoliert wurden *Kohlenwasserstoffe* der Reihe  $C_nH_{2n}$  mit den Sdpp. 98°, 118°, 135°, 162°, 196°, 216° und den Dichten 0,7454, 0,7621, 0,7787, 0,7902, 0,8061, 0,8165. Die Fraktion 196° hat die Zus.  $C_{11}H_{22}$ <sup>1)</sup>, 216°  $C_{12}H_{24}$ <sup>1)</sup>. — IV. *Über die Stickstoffverbindungen im californischen Erdöl*. Der N-Gehalt des Erdöls läßt sich nur durch Verbrennen und Messen bestimmen, die Kjeldahlsche Methode gibt viel zu niedrige Resultate. 16 Proben californischer Rohöle ergaben als höchsten Gehalt 2,39, als niedrigsten 0,91 Proz. N, was mindestens einem Gehalt von 10 bis 20 Proz. an N-Basen entspricht. Diese Basen lassen sich den Destillaten durch verd.  $H_2SO_4$  entziehen und aus letzterer durch Alkali wieder ausfällen. Es sind schwere Öle von durchdringendem, an Nicotin erinnerndem Geruch. Bei gewöhnlichem Druck lassen sie sich nicht unzersetzt destillieren, wohl aber im Vakuum<sup>2)</sup>. — Die Analyse der einzelnen Fraktionen und die Bestimmung des Mol.-Gew. führte zu folgenden Formeln:  $C_{13}H_{17}N$ , Sdp. 130 bis 140°;  $C_{13}H_{18}N$ , Sdp. 197 bis 199°;  $C_{14}H_{19}N$ , Sdp. 215 bis 217°;  $C_{15}H_{19}N$ , Sdp. 223 bis 225°;  $C_{16}H_{19}N$ , Sdp. 243 bis 245°;  $C_{17}H_{21}N$ , Sdp. 270 bis 275°. Keines der Öle wird beim Abkühlen fest, wohldefinierte Salze waren nicht zu erhalten, die Oxydation mit  $CrO_3$  liefert nur Essigsäure, diejenige mit  $KMnO_4$  gab  $NH_3$  bzw. N. Erhitzen mit  $C_2H_5J$  im Rohr führt zu Additionsverbb. Jedenfalls enthalten die Basen einen Tetrahydrochinolin- und außerdem wahrscheinlich noch einen Benzolring. — V. *Schwefelverbindungen im kanadischen Erdöl*. Zur Abscheidung der S-Verbb. wurden die Destillate mit  $H_2SO_4$  behandelt und letztere mit W. verd. Die so abgeschiedenen Öle enthalten auch ungesättigte Kohlenwasserstoffe und noch andere Körper. Beim Schütteln mit alkoholischer  $HgCl_2$ -Lsg. werden nur die S-Verbb.

<sup>1)</sup> Markownikoff fand im russischen Erdöl einen Kohlenwasserstoff  $C_{11}H_{22}$  vom Sdp. 182°,  $C_{12}H_{24}$  vom Sdp. 196°. — <sup>2)</sup> Der Druck ist nicht angegeben.

gefällt, welche sich nur im Vakuum unz. destillieren lassen. Folgende Verbb. wurden herausfraktioniert:  $C_7H_{14}S$ , Sdp.<sub>50</sub> 71 bis 73°;  $C_8H_{16}S$ , Sdp.<sub>50</sub> 79 bis 81°;  $C_9H_{18}S$ , Sdp.<sub>50</sub> 97 bis 98°;  $C_{10}H_{20}S$ , Sdp.<sub>50</sub> 110 bis 112°;  $C_{11}H_{22}S$ , Sdp.<sub>50</sub> 114 bis 116°;  $C_{12}H_{24}S$ , Sdp.<sub>50</sub> 129 bis 131°;  $C_{14}H_{28}S$ , Sdp.<sub>50</sub> 168 bis 170°;  $C_{18}H_{36}S$ , Sdp.<sub>50</sub> 198 bis 200°. Durch  $KMnO_4$  werden die Sulfide in alkalischer oder saurer Lsg. zu Sulfonen oxydiert, von welchen die folgenden analysiert wurden:  $C_7H_{14}SO_2$ ,  $C_8H_{16}SO_2$ ,  $C_9H_{18}SO_2$ ,  $C_{11}H_{22}SO_2$ ,  $C_{12}H_{24}SO_2$ . Die ungesättigten Kohlenwasserstoffe (s. o.) nehmen begierig Br. auf. Die Analyse der Bromide, welche, wie die Kohlenwasserstoffe selbst, sehr unbeständig sind, wies auf die Formeln  $C_6H_{12}$ ,  $C_7H_{14}$ ,  $C_8H_{16}$ ,  $C_9H_{18}$  hin, Äthylenderivate liegen aber augenscheinlich nicht vor. Fa.

Charles F. Mabery und D. M. Buck. Über die Kohlenwasserstoffe im schweren Texaspetroleum<sup>1)</sup>. — Das untersuchte Öl war sehr dick und dunkel, D.<sup>20</sup> 0,9600, 0,94 Proz. S. Es wurde durch längeres Stehen mit  $CaCl_2$  entwässert und wiederholt im Vakuum fraktioniert. Die einzelnen Fraktionen wurden durch Behandlung mit konz.  $H_2SO_4$  (wenn Zers. befürchtet wurde, nach vorheriger Verdünnung mit Gasolin) von den Benzolkohlenwasserstoffen befreit, auf spez. Gew. und Refraktion untersucht und außerdem der Verbrennung unterworfen. Folgende Kohlenwasserstoffe wurden gefunden:

	Sdp. <sub>25</sub> Grad	D.	Refrak- tions- koeffizient	Molekular-Refraktion	
				berechnet	gefunden
$C_{14}H_{26}$ . . . . .	125 bis 130	0,8711	1,4713	62,34	62,39
$C_{16}H_{32}$ . . . . .	140 " 145	0,8788	1,4746	66,94	66,70
$C_{18}H_{38}$ . . . . .	160 " 165	0,8894	1,4672	71,55	69,40
$C_{17}H_{34}$ . . . . .	175 " 180	0,8966	1,4721	76,14	73,85
$C_{18}H_{36}$ . . . . .	195 " 200	0,9020	1,4928	85,35	84,70
$C_{21}H_{42}$ . . . . .	215 " 220	0,9163	1,4979	92,46	92,91
$C_{25}H_{50}$ . . . . .	270 " 275	0,9410	1,5152	110,87	111,00
					Fa.

Clifford Richardson. Bemerkungen über Texas-Petroleum<sup>2)</sup>. — Zwei Erdölvorkommen in Texas, Corsicana und Sour Lake, werden eingehend beschrieben. Von Interesse ist, daß die ölhaltigen Sande Reste von Foraminiferen enthalten. Die chemische Untersuchung ergab, daß beide Öle verhältnismäßig schwer und frei von Paraffin sind. Ursprung und Charakter dürften bei beiden gleich sein, von den östlicheren und westlicheren Ölen sind sie durchaus verschieden. Fa.

Clifford Richardson. Petroleum vom Olinda-feld in Californien<sup>3)</sup>. — Das betreffende Rohöl ist von brauner Farbe, D.<sub>20</sub><sup>20</sup> 0,9393. Es enthält Phenole und viel Pyridinbasen. Infolgedessen tritt der Crackingprozeß schon bei verhältnismäßig niedriger Temperatur ein, und das Öl dürfte sich lediglich für Heizzwecke, nicht zur Raffination

<sup>1)</sup> Amer. Chem. Soc. J. 22, 553—556. — <sup>2)</sup> Chem. Soc. Ind. J. 19, 121—123. — <sup>3)</sup> Daselbst, S. 123—124.

eignen. Dagegen bietet es vom wissenschaftlichen Standpunkte aus hohes Interesse. Fa.

Rudolf Wischin. Die russische Erdölindustrie am Anfang unseres Jahrhunderts<sup>1)</sup>. — Aus dem interessanten Aufsatz, welcher ein übersichtliches Bild von der Gewinnung und Verarbeitung des *russischen Erdöls* gibt, sei hier nur erwähnt, daß die russische Produktion die amerikanische bereits überflügelt hat und daß das *Bakuer Erdöl* in folgenden Fraktionen in den Handel kommt: *Benzin*, D.<sup>15</sup> 0,715 bis 0,730. *Kerosin* (Leuchtöl), D.<sup>15</sup> 0,826 bis 0,828, Flammpunkt nicht unter 28°. *Solaröl*, D.<sup>15</sup> 0,881 bis 0,892, Flammpunkt über 125°. *Gasöl* (zur Leuchtgaserzeugung), D.<sup>15</sup> 0,878 bis 0,895, Flammpunkt mindestens 75°. *Spindelöl*, D.<sup>15</sup> 0,896 bis 0,900, bei — 15° noch flüssig, Flammpunkt über 150°. *Maschinenöl*, D.<sup>15</sup> 0,905 bis 0,912, Flammpunkt über 180°, Stockpunkt unter — 10°. *Zylinderöl*, D.<sup>15</sup> 0,911 bis 0,917, Flammpunkt über 210°, Stockpunkt mindestens + 5°. *Masut* (dunkle Destillationsrückstände), D.<sup>15</sup> 0,912 bis 0,915, als Heizmaterial dienend, Flammpunkt über 80°. *Goudron*, ganz schwere Destillationsrückstände, D.<sup>15</sup> 0,930 bis 0,940. Fa.

Carl Dziewonski. Ergebnisse der Untersuchung einiger galizischer Erdöle<sup>2)</sup>. — Zehn Rohöle verschiedener Provenienz wurden in üblicher Weise der fraktionierten Dest. unterworfen. Menge und spez. Gew. der einzelnen Fraktionen sind in Tabellen zusammengestellt. Fa.

L. Edeleanu und G. A. Filiti. Beiträge zur Kenntnis der rumänischen Erdöle<sup>3)</sup>. — Die angewandten Untersuchungsmethoden bieten nichts Neues. Die *rumänischen Erdöle* sind durchweg arm an O-haltigen Verbb. Auch S und N enthalten sie nur teilweise und nur in sehr geringer Menge, ersteren wahrscheinlich in Form von *thiophenartigen* Körpern. Die Menge der aromatischen Kohlenwasserstoffe ist meist beträchtlich, aus dem Erdöl von *Berka* wurden *Benzol*, *Toluol*, *Xylol*, *Mesitylen* in Form ihrer Nitroderivate abgeschieden. Paraffin ist in wechselnden Mengen vorhanden. Die Farbe der Rohöle schwankt zwischen hellgelb und schwarz, das spez. Gew. im allgemeinen zwischen 0,79 und 0,87. Der Geruch ist meist angenehm ätherisch, die meisten sieden zwischen 25 und 62°. Eine große Anzahl von Einzelvorkommen wurde eingehend auf ihre physikalischen Eigenschaften, die einzelnen Fraktionen auf Menge und D., sowie die betreffenden Leuchtöle auf ihren Flammpunkt geprüft. Die Resultate sind in Tabellen zusammengestellt. Fa.

A. O. Saligny. Beiträge zur Kenntnis der Erdöle Rumäniens<sup>4)</sup>. — Zwölf verschiedene Sorten *rumänischer Erdöle* wurden eingehend untersucht, hauptsächlich auch auf die Verwendbarkeit von Gemischen höher und niedriger siedender Fraktionen als Leuchtöle. Die Resultate sind in Tabellen zusammengestellt. Von chemischen Individuen wurden isoliert *Äthylisobutan* und *Isopropan*. Fa.

P. Poni. Über die Zusammensetzung des rumänischen Petroleums<sup>5)</sup>. — Die bis 100° siedenden Anteile des Erdöls von *Colibari* wurden

<sup>1)</sup> Zeitschr. angew. Chem. 1900, S. 313—318. — <sup>2)</sup> Dasselbst, S. 343—345.

— <sup>3)</sup> Bull. soc. chim. [3] 23, 382—403. — <sup>4)</sup> Bul. Roumanie 8, 351—365; Ref. Chem. Centr. 71, I, 60. — <sup>5)</sup> Analele Academiei romane 23, 3—4; Ref. Chem. Centr. 71, II, 452.

nach weitgehender Fraktionierung in üblicher Weise untersucht. Acetylen- und Äthylenkohlenwasserstoffe waren nicht vorhanden, dagegen wurden gefunden: *tertiäres Pentan*, geringe Mengen *Äthan*, *Propan*, *Butan*, *n-Pentan* (Sdp. 37°), *Isopentan* (Sdp. 29°, gibt bei der Oxydation mit rauchender  $\text{HNO}_3$ , Essigsäure,  $\text{CO}_2$  und zwei feste, noch nicht näher untersuchte Körper), *Pentanmethylen* (?), *tertiäres Hexan* (?), *n-Hexan*, *Methylpentanmethylen* (Sdp. 70 bis 72°, gibt bei der Oxydation mit rauchender  $\text{HNO}_3$ , Essigsäure, Oxalsäure, Bernsteinsäure, Glutarsäuren und  $\text{CO}_2$ ), *Benzol*, *Hexamethylen*, *Heptane*, *Toluol*, *Methylhexamethylen* (? Sdp. 102°).  
Fa.

A. A. Shukoff und N. S. Pantjuchoff. Über Paraffin in russischer Naphta<sup>1)</sup>. — Zur Bestimmung diente die Methode von Zaloziecki mit der Abänderung, daß das Verhältnis Amylalkohol zu Äthylalkohol nicht wie 1:1, sondern wie 3:1 und sogar 4:1 und als Stärke des Äthylalkohols nicht 75, sondern 90 Proz. gewählt wurde. Die Holdesche Methode scheint den Vff. mehr für raffinierte Öle geeignet zu sein. Sie fanden im kaukasischen Erdöl bis 0,76, im transkaspischen dagegen bis zu 5,80 Proz., in russischen Maschinenölen bis 0,43, in Zylinderölen bis 1,52, in Crackdestillaten bis 3,7 Proz. Paraffin, dessen Smp. zwischen 53 und 58° schwankte.  
Fa.

Ferdinand Ulzer. Neuerungen und Fortschritte auf dem Gebiete der Fette und Naphtaprodukte<sup>2)</sup>. — Ein zusammenfassender Bericht über das Jahr 1899, vom analytischen und technischen Standpunkte aus.  
Fa.

Wilh. Stelzer in Deutsch-Wilmersdorf und Paul Opitz in Berlin. Verfahren zur Reinigung von Petroleum. [D. R.-P. Nr. 106516]<sup>3)</sup>. — Man versetzt *Petroleum* mit Terpentinöl oder anderen ätherischen Ölen, welche an der Luft O aufnehmen und denselben an andere Körper wieder abgeben, und leitet in dieses Gemisch Luft ein. Dadurch werden die im Petroleum enthaltenen Verunreinigungen verharzt. Die gebildeten Harze werden durch Ausschütteln mit NaOH oder konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  entfernt.  
Oett.

Charles Henry in Paris. Verfahren zur Reinigung von Petroleum. [D. R. P. Nr. 107239]<sup>4)</sup>. — Man behandelt *Petroleum* mit Kaliumplumbit.  
Oett.

Sigmund Stransky und Alexander Gurwitsch. Das Ragasin-Destillationsverfahren<sup>5)</sup>. — Die Vff. besprechen sehr ausführlich zunächst die theoretischen Überlegungen, welche Ragasin dazu brachten, seinen neuen (patentierten) Dest.-App. zu konstruieren. Der App. besteht im wesentlichen aus einer Blase zur kontinuierlichen Dest. des Rohöls und einem als Dephlegmator fungierenden Oberkessel. Zur Unterstützung der Dest. dienen überhitzter W.-Dampf und Benzin. Entgegen anderweitigen günstigen Angaben fanden die Vff. durch praktische Versuche, daß dem Ragasin-Verfahren, trotzdem es als ein großer Fortschritt anzuerkennen ist, auch noch große Mängel anhaften, und zeichnen

<sup>1)</sup> Chem. Rev. Fett- u. Harzind. 7, 94—97; Ref. Chem. Centr. 71, II, 224—225. — <sup>2)</sup> Chemikerzeit. 24, 755—757. — <sup>3)</sup> Patentbl. 21, 61. — <sup>4)</sup> Dasselbst, S. 161. — <sup>5)</sup> Chem. Rev. Fett- u. Harzind. 7, 68—73, 89—94, 109—113; Ref. Chem. Centr. 71, I, 1048 und 71, II, 221 u. 222.

gleichzeitig den Weg vor, auf welchem jene Mängel vielleicht zu beseitigen sind. Fa.

Ernst Eckstein aus Fulda, zurzeit in Würzburg. Verfahren zur Erhöhung der Leuchtkraft von Brennölen. [D. R. P. Nr. 108781 <sup>1)</sup>.] — Man setzt *Petroleum* oder einer Mischung von Petroleum und Rüböl nach erfolgter Klärung in CS<sub>2</sub> gelösten P zu. Oett.

Basil Steuart. Beitrag zur Zusammensetzung des Schieferöls <sup>2)</sup>. — Eine größere Menge leichten *schottischen Schieferöls* wurde in der üblichen Weise fraktioniert, die einzelnen Fraktionen durch H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> von den Olefinen, durch H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-HNO<sub>3</sub> von den aromatischen Kohlenwasserstoffen befreit und die verbleibenden Paraffine wiederum fraktioniert. Durch Sdp. und D. konnten mit ziemlicher Sicherheit nachgewiesen werden: *n-Pentan*, *Isopentan*, *Methyltetramethylen* (?), *n- und Isohexan*, *Methylpentamethylen* (?), *Hexamethylen* (?), *n- und Isoheptan*, *Methylhexamethylen* (?). Von aromatischen Kohlenwasserstoffen wurden *Benzol* und *Toluol* in Form ihrer Nitroderivate isoliert. Fa.

R. Zaloziecki und L. Gans. Über hochschmelzende feste Kohlenwasserstoffe aus den letzten Destillationsprodukten des Erdöls <sup>3)</sup>. — Derartige Kohlenwasserstoffe wurden unter verschiedenen Namen, wie *Petrocen*, *Picen*, *Thallen*, *Cracken*, schon öfters untersucht, und die Vff. haben zunächst die betreffende Literatur vollständig zusammengestellt. Sie untersuchten ihrerseits das sogenannte *Erdölharz*, welches ganz am Schluß des Crackingprozesses in Form von gelbbraunen und grünbraunen, leicht erstarrenden Dämpfen übergeht, seiner Menge nach aber nur 0,04 Proz. des Rohpetroleums ausmacht. Es erwies sich als ein sehr kompliziertes Gemenge, welches zunächst durch Benzin vom Paraffin befreit und dann einer sehr großen Anzahl fraktionierender Kristallisationen aus verschiedenen Lösungsmitteln: A., CS<sub>2</sub>, Benzin, Bzl., Essigäther, Aceton, Eisessig, unterworfen wurde. So konnten nach mühsamer Arbeit schließlich folgende Verb. isoliert werden: weiße, seidenglänzende Blättchen, Smp. 250,5°; kristallinisches, lichtgelbes Pulver, Smp. 228°; licht kanariengelbe Schüppchen, Smp. 221,5°; große, weiße, perlmutterglänzende Blättchen mit grünlichem Schimmer, Smp. 205°; ebensolche Blättchen mit grüner Fluoreszenz, Smp. 191,5°; Blättchen mit Ag-Glanz, Smp. 168°; ebensolche, Smp. 155,5°; hellgelbe Blättchen mit grünlichem Stich, Smp. 153°; lichtgraue, silberglänzende Schüppchen, Smp. 147°; graue, perlmutterglänzende Schüppchen, Smp. 140°. Die Löslichkeit nimmt allgemein mit fallendem Smp. zu. Am eingehendsten wurde der höchst schmelzende *Kohlenwasserstoff* untersucht. Sehr wahrscheinlich kommt ihm die Formel C<sub>15</sub>H<sub>10</sub> zu. *Pikrat*: amaranthfarbige Nadelchen, Smp. 178°. *Bromderivat*, lange, weiße Nadeln, Smp. 276°. *Reduktionsprodukt* (mit Na und Amylalkohol): Smp. 177°. Auch die übrigen Kohlenwasserstoffe gehören wahrscheinlich sämtlich einer Reihe C<sub>n</sub>H<sub>2n-20</sub> an. Die Vff. schlagen für diese Reihe den Namen *Petrocene* vor und führen als allgemeine Eigenschaften der hierhergehörigen Kohlenwasserstoffe folgende an: Sie lösen sich in konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, geben keine Chinone, verbrennen mit CrO<sub>3</sub> voll-

<sup>1)</sup> Patentbl. 21, 449. — <sup>2)</sup> Chem. Soc. Ind. J. 19, 986—989. — <sup>3)</sup> Chemikerzeit. 24, 535—536, 553—557.



ständig, werden nicht zu aromatischen Carbonsäuren oxydiert, bilden Pikrate nur in Chlf.-Lsg. und werden leicht hydrogenisiert. Über ihre Konstitution läßt sich vorläufig nichts aussagen. *Fa.*

R. A. Wischin. Verwertung der Abfallprodukte in der Mineralöl-industrie<sup>1)</sup>. — Zur Raffinierung des Leuchterdöls und der Schmieröle werden Jahr für Jahr Schwefelsäure und Ätznatron im Werte von Millionen verbraucht. Zur Verwertung der Abfallsäuren und Abfall-laugen sind schon eine große Anzahl von (zumeist patentierten) Methoden vorgeschlagen worden, welche Vf. im Zusammenhange bespricht. Im allgemeinen wird die Abfallsäure von der Benzin- und Petroleumreinigung durch Verdünnen mit W. und Absitzenlassen gereinigt und dann wieder auf 60° Bé konzentriert. Die in den Abfall-laugen in großen Mengen enthaltenen *Naphtensäuren* sollen auf *Türkisch-rotöl* und *Seifen* verarbeitet werden, die letzteren zeigen aber einen sehr unangenehmen Geruch, außerdem lassen sich nur Schmierseifen darstellen, da auch die Natronsalze nicht fest sind. *Fa.*

Ferdinand Ulzer. Verwertung der Abfallprodukte in der Mineral-ölindustrie<sup>2)</sup>. — Im Anschluß an den gleichnamigen Artikel von Wischin<sup>3)</sup> wird bemerkt, daß die aus *Naphtensäuren* gewonnenen *Türkischrotöle* minderwertig sind. Durch Vakuumdest. lassen sich zwar die Naphtensäuren nahezu farblos erhalten und in fast weiße *Natron-seifen* überführen, welche aber schmierseifenähnlich sind und denen immer noch ein schwacher, aber sehr unangenehmer Geruch anhaftet. *Fa.*

C. Reuß. Über die alkalischen Abfalllaugen der Petroleumfabriken und deren Verwendung bei der Fabrikation antiseptischer Mittel zum Tränken von Eisenbahnschwellen und Bauholz<sup>4)</sup>. — Vf. berichtet über Versuche, welche K. W. Charitschkoff in der angedeuteten Richtung ausgeführt hat. Naphta an sich und Naphtarückstände (Masut) sind für den obigen Zweck nicht verwendbar, weil sie nicht antiseptisch wirken. Wohl aber tun dies die in den Abfalllaugen der Petroleum-raffinerien enthaltenen *Naphtasäuren*, sowohl für sich, als in Form ihrer Salze. Es wird vorgeschlagen, diese Säuren in die *Cu-Salze* über-zuführen und eine 2%ige Lsg. dieser Salze in *Ligroin* bzw. *Gasolin* als Holzimprägnierungsmittel anzuwenden. *Fa.*

L. Spiegel und Max Naphtali. Untersuchungen über Naphtalan<sup>5)</sup>. — Das *Naphtalan*, ein als Salbengrundlage empfohlenes Produkt der *Mineralölindustrie*, wurde auf seine physikalischen und chemischen Eigenschaften eingehend geprüft. D. 0,92 bis 0,94, Smp. 110 bis 114°. Beginn des Siedens bei 340°. Farbe braunschwarz, Geruch schwach teerartig. Das Präparat nimmt bis zu 25,5 Proz W. auf. Außer Kohlenwasserstoffen enthält es 0,56 Proz. Fettsäuren in Form von Seifen, ferner 0,19 Proz. S, 0,82 Proz. Asche, hauptsächlich Na<sub>2</sub>O. In-folge seiner Unveränderlichkeit und desinfizierenden Wirkung ist es als Salbengrundlage und zu Verbandmitteln hervorragend geeignet. *Fa.*

<sup>1)</sup> Zeitschr. angew. Chem. 1900, S. 507—511. — <sup>2)</sup> Dasselbat, S. 1273. —

<sup>3)</sup> Vgl. das vorangehende Ref. — <sup>4)</sup> Chem. Ind. 23, 197—200. — <sup>5)</sup> Chemiker-zeit. 24, 2—3.

Otto Helmers in Hamburg. — Verfahren zur Darstellung von wasserlöslichen Erdalkali- und Schwermetallsalzen der bei der Einwirkung von Schwefelsäure auf Mineralöle und ähnliche Kohlenwasserstoffe entstehenden Säuren, sowie der diesen löslichen Salzen entsprechenden freien Säuren. [D. R.-P. Nr. 112630]<sup>1)</sup>. — Ein kleiner Tl. der in der sogenannten *Ichthyolsulfosäure* enthaltenen Säuren bildet in W. l. Erdalkali- und Schwermetallsalze, die beim Neutralisieren des Säuregemisches mit dem betreffenden Oxyd, Hydroxyd oder Carbonat in Lsg. bleiben. Die unlösl. Salze werden abfiltriert und das Filtrat eingedampft. Die entsprechenden Säuren werden durch Ausfällen der Base und Eindampfen der abfiltrierten Lsg. dargestellt. Oett.

Otto Helmers in Hamburg. Verfahren zur Darstellung von wasserlöslichen Erdalkali- und Schwermetallsalzen der bei der Einwirkung von Schwefelsäure auf schwefelfreie Mineralöle, Harzöle und ähnliche Kohlenwasserstoffe entstehenden Säuren, sowie der diesen Salzen entsprechenden Säuren. [D. R.-P. Nr. 114393]<sup>2)</sup>. — Man behandelt die durch Einwirkung von  $H_2SO_4$  auf schwefelfreie Mineralöle bzw. Kohlenwasserstoffe erhaltenen Sulfosäuren, z. B. des Tumenols und der Harzöle, nach dem Verfahren des Patentes Nr. 112630<sup>3)</sup>. Die erhaltenen Prodd. sind von den bisher bekannten Sulfosäuren des Tumenols und der Harzöle, abgesehen von der Löslichkeit der Erdalkali- und der Schwermetallsalze, durch ihren höheren S-Gehalt ausgezeichnet. Die erhaltenen Säuren und Salze eignen sich zum Lösl. machen von Kohlenwasserstoffen, ätherischen Ölen und anderen Substanzen in W. Oett.

Otto Helmers in Hamburg. Verfahren zur Herstellung von Oxydationsprodukten aus den gemäß Patent Nr. 112630 erhaltenen Säuren. [D. R.-P. Nr. 114394]<sup>4)</sup>. — Die nach dem Verfahren des Patentes Nr. 112630<sup>5)</sup> darstellbaren Säuren und Salze zeichnen sich durch ihre stark reduzierenden Eigenschaften aus; es ist somit nicht möglich, Salze, welche eine leicht zu reduzierende Basis enthalten, darzustellen. Hingegen kann man durch Behandlung der Säuren und Salze des erwähnten Patents mit Oxydationsmitteln ( $H_2O_2$ ,  $CrO_3$ ) dieselben so weit umwandeln, daß auch die Salze mit leicht reduzierbarer Basis (Hg, Ag usw.) haltbare wäss. Lsgg. geben. Die Prodd. finden als Desinfektionsmittel Verwendung. Nach einem weiteren Patent desselben: „Verfahren zur Herstellung von Oxydationsprodukten aus den gemäß Patent Nr. 114393 dargestellten Säuren“ [D. R.-P. Nr. 114395]<sup>6)</sup> werden die nach dem Verfahren des Patents Nr. 114393<sup>7)</sup> erhaltenen Säuren und Salze in gleicher Weise behandelt. Die erhaltenen oxydierten Sulfosäuren und Salze sind in W. ll. und sollen sich besonders als Desinfektionsmittel eignen. Oett.

Otto Helmers in Hamburg. Verfahren zur Darstellung geruch- und geschmackloser Präparate aus den durch Einwirkung von Schwefelsäure auf Mineralöle und ähnliche Kohlenwasserstoffe gewonnenen Sub-

<sup>1)</sup> Patentbl. 21, 1105. — <sup>2)</sup> Daselbst, S. 1474. — <sup>3)</sup> Daselbst, S. 1105; vgl. das vorangehende Referat. — <sup>4)</sup> Patentbl. 21, 1474. — <sup>5)</sup> Daselbst, S. 1105; vgl. die vorangehenden Referate. — <sup>6)</sup> Patentbl. 21, 1474; vgl. die vorangehenden Referate. — <sup>7)</sup> Patentbl. 21, 1474; vgl. die vorangehenden Referate.

stanzen. [D. R.-P. Nr. 107233]<sup>1)</sup>. — Formaldehyd wirkt auf die durch  $H_2SO_4$  und *Mineralöle* oder ähnliche Kohlenwasserstoffe erhaltenen Prodd. beim Erhitzen unter Bildung eines breiigen Niederschlages ein. Nach dem Auswaschen mit W. erhält man geruch- und geschmacklose, in der Therapie zu verwendende Prodd. *Oett.*

S. F. Peckham. Was ist Parianit?<sup>2)</sup>. — Vf. untersucht die Frage, wie *Trinidadasphalt* zu behandeln ist, um seine wesentlichen Bestandteile abzuschneiden, ohne sie zu zers., und so seine chemische Struktur zu ergründen. Er beschreibt nochmals ausführlich die von ihm eingehaltene Analysenmethode, welche wesentlich in einer successiven Extraktion des Asphalts mit verschiedenen Lösungsmitteln besteht, und verteidigt sie gegen verschiedene Einwände. Er kommt zu dem Resultat, daß wir über die Zus. des „*Parianits*“ (d. h. einer chemischen Verb., welche den wesentlichen Bestandteil des obigen Asphalts bilden soll) noch sehr wenig wissen. In der Diskussion erläutert H. Endemann seine ebenfalls schon publizierten, von denen Peckhams abweichenden Ansichten über die Asphaltanalyse. Seine Methode gründet sich nicht auf eine successive Extraktion, sondern auf die Flüchtigkeit einzelner Bestandteile und Ermittlung der elementaren Zus. des nicht flüchtigen Anteils. *Fa.*

H. Endemann. Was ist Parianit?<sup>3)</sup>. — Um ein Mißverständnis aufzuklären, konstatiert Vf., daß er, wenn auch keine kristallisierten, doch anderweitige chemische Verb. aus den festen Bestandteilen des Asphalts isoliert hat. *Fa.*

Vereinigte Elektrizitäts-Aktien-Gesellschaft in Wien. Verfahren zur Herstellung einer schwer schmelzbaren Masse aus Asphalt. [D. R.-P. Nr. 110302]<sup>4)</sup>. — Durch trockene Dest. von natürlichem Asphalt bis zu dem Punkte, wo noch keine Abscheidung von Kohle erfolgt, erhält man eine Masse von hohem Smp., so z. B. aus gewöhnlichen Sorten von Trinidadasphalt durch Abtreiben von 10 Proz. flüchtiger Stoffe ein Prod. mit dem Smp. 180°. *Oett.*

J. P. Gomes. Bitumen aus Libollo<sup>5)</sup>. — Vf. beschreibt unter dem Namen *Libollit* ein aus Angola stammendes neues, asphaltähnliches Mineral, das als Verunreinigungen  $SiO_2$ , Fe und vorwiegend kiesel-saure Tonerde enthält. *Tr.*

A. C. Langmuir. Die Bestimmung des Schwefels in Bitumina<sup>6)</sup>. — Vf. weist die von S. F. und H. E. Peckham<sup>7)</sup> gegenüber E. H. Hodgson<sup>8)</sup> geübte Kritik zurück und macht auf eine Reihe von Fehlerquellen bei der Methode Peckham aufmerksam. Er zieht zur S-Bestimmung in Asphalten die Methode Eschka in der von Heath<sup>9)</sup> vorgeschlagenen Modifikation vor und bestimmt die Mineralbestandteile gesondert durch vorsichtige Veraschung, Ausziehen der Asche mit HCl und Schmelzen des unl. Rückstandes mit  $K_2CO_3 + Na_2CO_3$ . *Fa.*

<sup>1)</sup> Patentbl. 21, 156. — <sup>2)</sup> J. Frankl. Inst. 149, 161—193, 314. — <sup>3)</sup> Dasselb., S. 314. — <sup>4)</sup> Patentbl. 21, 725. — <sup>5)</sup> Comm. da dir. dos. trabalh. geol. de Portugal 3, II, 244—250, 290—291; Ref. Neues Jahr. Mineral. 1900, S. 18. — <sup>6)</sup> Amer. Chem. Soc. J. 22, 99—102. — <sup>7)</sup> Dasselb. 21, 772—776; JB. f. 1899, S. 841. — <sup>8)</sup> JB. f. 1898, S. 855. — <sup>9)</sup> Amer. Chem. Soc. J. 20, 630; JB. f. 1898, S. 391.

Jenő Kovács und Sam Sötét. Analytisches Verfahren zur Unterscheidung des natürlichen Asphaltbitumens von Petroleumpech (Naphthasatz) oder sogenanntem Petroleumasphalt und von Steinkohlenteerpech<sup>1)</sup>. — *Petroleum-* und *Steinkohlenteerpech* werden neuerdings als Surrogate für natürlichen *Asphalt* zu Trottoirbelägen usw. verwendet, trotzdem sie dafür ungeeignet sind. Das von den Vf. angegebene Unterscheidungsverfahren ist ein rein empirisches: CS<sub>2</sub>-Auszüge der zu untersuchenden und bekannten Materialien werden nebeneinander auf ihr Verhalten gegen Terpentinöl und A., die entstandenen Niederschläge auf ihr Verhalten beim Trocknen geprüft. *Fa.*

D. Holde. Die bei der Destillation der flüssigen Bitumina und der Fettstoffe erhaltenen Pechrückstände<sup>2)</sup>. — Vf. tritt für größere Einheitlichkeit in der Benennung und Klassifizierung der obigen Körper ein. *Teere* sind dunkelbraune bis tief schwarze, bei Zimmertemperatur dickflüssige bis salbenartig feste organische Stoffe, D. 0,85 bis 1,2, in Bzl. ganz oder bis auf Spuren l., entstanden bei der trockenen Dest. fester oder flüssiger Bitumina. Bei mäßiger Erhitzung werden sie leichtflüssiger. Unterabteilungen: Rohteer, Naturteer, teerartiger Rückstand. *Pech*e sind bei Zimmerwärme zähe bis ganz harte (muscheliger, glänzender Bruch), nicht fettige oder ölige, dunkelbraun bis schwarz gefärbte Destillationsrückstände. Sie erweichen schon bei schwacher Erwärmung und werden noch unterhalb 100° ganz flüssig. In Bzl. sind sie vollständig oder nahezu vollständig l. Die *Asphalte* sind bedeutend härter als die *Pech*e, in der Regel zeigen sie eine schwarze Farbe und einen glänzenden, glasigen Bruch. Beim Zerkleinern geben sie ein braunes Pulver. Sie erweichen über 100° und werden erst weit über 100° flüssig. In Bzl. sind sie völlig oder zum größten Teil l. D. > 1. *Kokes* heißt der letzte aschenreichste und ganz verkohlte Rückstand der Dest. Die (zollamtliche) Untersuchung beschränkt sich in der Regel auf die Bestimmung der Dichte und der Zähigkeit (nach Engler). Vf. hat (gemeinsam mit J. Marcusson) Versuche darüber angestellt, wie die Untersuchung eventuell zu erweitern wäre. Diese noch nicht abgeschlossenen Versuche ergaben bis jetzt folgendes: Weiche und mittelweiche *Pech*e der Fettdest. lassen sich durch den beim Erhitzen entstehenden Acroleingeruch, sowie durch ihren Gehalt an Fettsäuren und Estern von den Pechen der Erdöl- und Braunkohlenteerdest. unterscheiden. Bei harten Fettpechen ist diese Unterscheidung nicht sicher. Die Bestimmung der Zähigkeit ist zeitraubend und leidet an verschiedenen Fehlerquellen. Sie wird wahrscheinlich durch die sehr einfache Destillationsprobe mit anschließender Prüfung der Destillate (auf ihren Gehalt an Säuren, an O, auf die Löslichkeit in A., Essigsäureanhydrid usw.) vorteilhaft ersetzt werden. *Fa.*

D. Holde und J. Marcusson. Quantitative Reaktionen zur Unterscheidung der Petroleum- und Braunkohlenteerpeche von den pechartigen Rückständen der Fettdestillation<sup>3)</sup>. — 20 g des fein gepulverten Pechs werden, eventuell am Rückflußkühler, mit 80 ccm Ä. extrahiert, die

<sup>1)</sup> Chem. Rev. Fett- u. Harzind. 7, 8—10; Ref. Chem. Centr. 71, I, 442.

— <sup>2)</sup> Chem. Rev. Fett- u. Harzind. 7, 2—8; Ref. Chem. Centr. 71, I, 440—442.

— <sup>3)</sup> Ber. 33, 3171—3175; vgl. das vorangehende Referat.

äth. Lsg. mit absolutem oder 96%igem A. gefällt, das Filtrat eingedampft und im Rückstand Säure- und Verseifungszahl bestimmt (Indicator Alkaliblau). Fünf harte *Fettpeche* lieferten Säurezahlen von 0,2 bis 4,0, Verseifungszahlen von 2,2 bis 8,3, ihre A.-Ä.-Extrakte, in denen sich die Ester angereichert haben, Säurezahlen von 1,9 bis 23,5, Verseifungszahlen von 18,2 bis 28,3. Dagegen ergaben vier *Erdölrückstände* Säurezahlen von 0,1 bis 1,2, Verseifungszahlen von 4,3 bis 6,5. Ein weiteres Unterscheidungsmerkmal liefert die Dest. über freier Flamme oder mit überhitztem Wasserdampf (300°). Das erste Viertel des Destillats ließ bei *Erdöl-* und *Braunkohlenteerpech* als höchste Säurezahl 0,4, bei *Fett-* und *Wollpechen* wesentlich höhere Werte, bis zu 34,8, finden. Zu erwähnen ist noch, daß alle Fettpeche geringe Mengen Cu-Seifen enthielten, die Erdölpeche nicht, sowie, daß die aus den Fettpechen abgeschiedenen Fettsäuren in P.Ä. teilweise unl. waren. *Fa.*

D. Holde und J. Marcussen. Die Unterscheidung und chemische Natur von dunklen pechartigen Rückständen der Destillation von Erdölen, Fetten und Fettsäuren<sup>1)</sup>. — Der wesentliche Inhalt der Abhandlung wurde auch anderweitig veröffentlicht<sup>2)</sup>. *Fa.*

S. Brussow. Versuch der Untersuchung der Geschwindigkeit der Bildung der Olefine<sup>3)</sup>. — Die Einw. von alkoh. KOH auf die Jodalkyle der Grenzkohlenwasserstoffe ist eine der gebräuchlichsten Rkk. zur Darst. der Olefine. Vf. untersuchte, auf Vorschlag des Professors Menschutkin, die Bildungsgeschwindigkeit der Olefine, hauptsächlich den Einfluß der Struktur der C-Kette auf dieselbe. Die Rk. verläuft bekanntlich nach zwei Richtungen: 1. Bildung von Olefin unter HJ-Abspaltung, also  $C_nH_{2n+1}J + KOH = KJ + C_nH_{2n} + H_2O$  und 2. Ersatz des Halogens durch Oxyalkyl unter Ätherbildung, also  $2 C_nH_{2n+1}J + 2 KOH = H_2O + 2 KJ + (C_nH_{2n+1})_2O$ . Um den Verlauf dieser Rkk. quantitativ verfolgen zu können, wurden nur solche Jodalkyle verwendet, welche flüchtige Olefine liefern, die also aufgefangen und gemessen werden konnten. Der gebildete Äther wurde so bestimmt, daß die Menge des für die ganze Rk. verbrauchten KOH titriert wurde, von der die Menge KOH, welche zur Olefinbildung notwendig war, abgezogen wurde. Die Rk. wurde bei der Temperatur des siedenden Bzls., d. h. bei etwa 80°, studiert. Es wurde die Zeit abgelesen, welche notwendig war, um je 20 ccm Olefin-gas abzuschneiden, so daß die Geschwindigkeitskonstante =  $20 \text{ ccm}/t$ , wo  $t$  die Sekundenzahl ist. Aus Versuchen der Verseifung von Jodäthyl,  $CH_3 \cdot CH_2 \cdot J$ , Jodpropyl,  $CH_3CH_2 \cdot CH_2 \cdot J$ , Isopropyljodid,  $(CH_3)_2CHJ$ , Butyljodid,  $CH_3(CH_2)_3 \cdot J$ , Isobutyljodid,  $(CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot J$ , sekundärem Butyljodid,  $CH_3CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot J$ , und tertiärem Butyljodid,  $(CH_3)_3CJ$ , ergab es sich, daß die geringste Menge Olefin aus den Jodalkylen mit normaler Kette entsteht; Jodäthyl gibt nur  $\frac{1}{8}$  der theoretisch möglichen Äthylenmenge, Propyl- und Butyljodid nur  $\frac{1}{3}$  des Propylens und Butylens; die Verlängerung der Kette hat hier eine Erhöhung der Olefinmenge zur Folge, scheint aber dabei stehen zu bleiben. Natürlich ist in diesen Fällen die entstehende Äthermenge am größten. Das tertiäre Butyl-

<sup>1)</sup> Mitt. Techn. Vers.-A. Berlin 18, 147—156; Ref. Chem. Centr. 71, II, 1185—1136. — <sup>2)</sup> Vgl. das vorangehende Referat. — <sup>3)</sup> J. russ. phys.-chem. Ges. 32, 7—28.

jodid gibt  $\frac{1}{6}$  Olefin und  $\frac{5}{6}$  Äther, während die übrigen Jodalkyle, von denen eines ein primäres ist und zwei sekundäre sind, fast gar keinen Äther, sondern fast nur Olefin liefern. In dieser Rk. unterscheiden sich also die Alkohole nicht so sehr durch die primäre, sekundäre oder tertiäre Lage des Halogenatoms in ihren Jodalkylen, sondern die Resultate der Rk. sind durch die Anzahl der Seitenketten und der mehr oder weniger geringen Entfernung der Seitenkette vom Halogenatom bedingt. Die geringste Geschwindigkeit der HJ-Abspaltung zeigt das Jodalkyl mit normaler Kette. Tritt eine Seitenkette ein, wie z. B. beim Isobutyljodid, so verdreifacht sich die Geschwindigkeit. Tritt die Seitenkette an dasselbe C-Atom, an dem das Halogen sitzt, so wird sie fünfmal so groß und verachtfacht sich, wenn zwei Seitenketten an das Atom treten. Die maximale Geschwindigkeit des Isobutyljodids, also eines primären Jodalkyls, ist derjenigen des Isopropyljodids, also eines sekundären Jodhydrins, gleich, mithin ist auch hier die Geschwindigkeit nicht ausschließlich durch die primäre oder sekundäre Natur des Alkohols bedingt. Was den Einfluß des Halogens anbetrifft, so ist die Verwendung der Bromide zur Darst. der Olefine weniger gut als die der Jodide, die Chloride sind dazu ganz untauglich, denn bei ihnen überwiegt ganz die Bildung des Äthers, so daß zur Darst. der Äther die Chloride genommen werden müssen. Das stimmt auch mit den Bildungswärmen dieser Verbb. überein; die Chloride haben die größten, die Jodide die geringsten Wärmemengen. — Der Gang der Rk. wird nicht wesentlich verändert, wenn man statt Äthylalkohol Methylalkohol als Lösungsmittel oder KOH statt NaOH verwendet. Nur die maximalen Geschwindigkeiten werden geändert, sonst bleiben oben die Zahlenreihen vollständig parallel. *Lw.*

S. Brushoff. Über die Geschwindigkeit der Bildung der Olefine aus den aliphatischen Jodüren<sup>1)</sup>. — Der Inhalt dieser Arbeit ist unter ähnlichem Titel an anderem Orte<sup>2)</sup> besprochen. *Tr.*

Paul Sabatier und J.-B. Senderens. Reduktion des Äthylens in Gegenwart verschiedener reduzierter Metalle<sup>3)</sup>. — Bei der Reduktion des  $C_2H_4$  (+  $H_2$ ) zu  $C_2H_6$  läßt sich das Ni<sup>4)</sup> auch durch andere, frisch red. Metalle ersetzen. Während aber das Ni schon in der Kälte und beliebig lange wirkt, bleibt das *Kobalt* in der Kälte nur kurze Zeit wirksam, beim Erwärmen wird es wieder wirksam, doch läßt die Wirkung in dem Maße nach, als das Metall C aufnimmt. Das *Kupfer* wirkt noch weniger und erst über 180°, es ändert sich aber nicht und kann daher lange verwendet werden. Das *Eisen* wirkt auch über 180° nur schwach, und seine Wirksamkeit nimmt allmählich noch mehr ab. *Fa.*

Paul Sabatier und J.-B. Senderens. Reduktion des Acetylens und des Äthylens in Gegenwart von fein verteiltem Platin<sup>5)</sup>. — Daß *Acetylen* und H sich rasch, *Äthylen* und H langsam vereinigen, wenn man *Platinmohr* in das Gasgemisch bringt, hat schon P. de Wilde<sup>6)</sup> gezeigt. Die Vff. haben die Versuche in der Art wiederholt, daß sie das

<sup>1)</sup> Zeitschr. physik. Chem. 34, 129—148. — <sup>2)</sup> J. russ. phys.-chem. Ges. 32, 7—28; vgl. vorstehendes Referat. — <sup>3)</sup> Compt. rend. 130, 1781—1784. — <sup>4)</sup> Vgl. Sabatier und Senderens, JB. f. 1887, S. 1088, und Compt. rend. 130, 1559, 1628, und diesen JB., S. 292. — <sup>5)</sup> Compt. rend. 131, 40—42. — <sup>6)</sup> JB. f. 1886, S. 508; Ber. 7, 352; JB. f. 1874, S. 319.

Gasgemisch über Pt-Mohr (aus  $\text{PtCl}_4$  und Zn) leiteten. Sie fanden die Resultate de Wildes bestätigt:  $\text{C}_2\text{H}_2$  und H verbinden sich schon bei gewöhnlicher Temperatur unter beträchtlicher Erwärmung des Pt-Mohrs. Wenn genügend H vorhanden ist, entsteht ausschließlich Äthan,  $\text{C}_2\text{H}_6$ , anderenfalls ein Gemisch von Äthan und Äthylen,  $\text{C}_2\text{H}_4$ . Auch wenn  $\text{C}_2\text{H}_2$  im Überschuß vorhanden ist, bildet sich  $\text{C}_2\text{H}_6$  neben  $\text{C}_2\text{H}_4$ . Höhere Nebenprodd. entstehen nicht. Arbeitet man aber bei Temperaturen über  $180^\circ$ , so bilden sich, auch in Ggw. von überschüssigem H, höhere Acetylen- bzw. Äthylenderivate, welche sich an den kälteren Stellen des Rohrs zum Teil verdichten. Überhaupt wirkt Pt-Mohr bei  $180^\circ$  ähnlich wie frisch red. Ni bei gewöhnlicher Temperatur<sup>1)</sup>: je mehr  $\text{C}_2\text{H}_2$  vorhanden ist, desto beträchtlicher ist dessen kohlige Zers. unter Feuererscheinung und Bildung aromatischer Carbide. Leitet man ein Gemisch von  $\text{C}_2\text{H}_4$  und H über Pt-Mohr, so findet bei gewöhnlicher Temperatur für kurze Zeit, bei 100 bis  $120^\circ$  andauernd, wenn auch langsam, Reduktion statt. Platinschwamm ist unterhalb  $180^\circ$  überhaupt unwirksam, oberhalb dieser Temperatur wirkt er ähnlich wie Platinmohr. Fa.

Paul Sabatier und J.-B. Senderens. Einwirkung fein verteilter Metalle: Platin, Kobalt, Eisen, auf Acetylen und Äthylen<sup>2)</sup>. — Die Einw. auf Acetylen ist bei den oben erwähnten Metallen viel schwächer als bei Ni, sie beschränkt sich auf die kohlige Zers. unter Feuererscheinung, gefolgt von der mehr oder weniger vollständigen Reduktion eines Teils des  $\text{C}_2\text{H}_2$ . Diese Red. wird durch Pt-Mohr (bei  $150^\circ$ ) und Co (bei  $200^\circ$ ) leicht, durch Fe (bei  $200^\circ$ ) langsamer bewirkt. Beim Pt und Co entsteht nur wenig, beim Fe beträchtlich mehr Benzol und Homologe. — Äthylen, das durch frisch red. Ni oberhalb  $300^\circ$  sich rasch zers., wird durch Pt-Mohr und red. Cu sogar bei  $400^\circ$  gar nicht angegriffen. Fein verteiltes Co (erhalten durch Reduktion mittels H, im H erkaltet, frei von Ni) bewirkt, aber erst oberhalb  $300^\circ$ , eine langsame Zers. unter Bildung von  $\text{C}_2\text{H}_4$ ,  $\text{CH}_4$ , H und C, welch letzterer sich auf dem Co niederschlägt.  $\text{C}_2\text{H}_2$  entsteht auch nicht spurenweise. Fe verhält sich ähnlich wie Co, es wirkt aber noch wesentlich langsamer und erst oberhalb  $350^\circ$ . Fa.

K. A. Hofmann und Julius Sand. Über das Verhalten von Mercurisalzen gegen Olefine<sup>3)</sup>. — Hg-Salze können den an C gebundenen H nicht direkt ersetzen, sondern sich nur an vorhandene oder vorübergehend entstehende Doppelbindungen anlagern, worauf sekundär Austritt von Säure oder W. erfolgt. Z. B. entsteht aus  $\text{HgCl}_2$  und  $\text{C}_2\text{H}_4$  zunächst  $\text{Cl.Hg.CH}_2.\text{CH}_2.\text{Cl}$ , sekundär  $\text{Cl.Hg.CH:CH}_2$ . Meist tritt aber Hydrolyse ein. Ist diese vollständig, so erhält man die Äthanolsalze, z. B.  $\text{Cl.Hg.CH}_2.\text{CH}_2\text{Cl} + \text{H}_2\text{O} = \text{HCl} + \text{Cl.Hg.CH}_2.\text{CH}_2.\text{OH}$ . Bei teilweiser Hydrolyse kann das Äthanolsalz mit dem primären Anlagerungsprod. einen substituierten Äther liefern, z. B.  $\text{Cl.Hg.CH}_2.\text{CH}_2.\text{OH} + \text{Cl.CH}_2.\text{CH}_2.\text{HgCl} = \text{HCl} + \text{Cl.Hg.CH}_2.\text{CH}_2.\text{O.CH}_2.\text{CH}_2.\text{HgCl}$ . Alle diese Salze sind mannigfacher Umsetzungen fähig und bilden beständige Sulfide, dagegen werden sie durch starke

<sup>1)</sup> Vgl. Sabatier und Senderens, JB. f. 1897, S. 1088, und Compt. rend. 128, 1173; JB. f. 1899, S. 852. — <sup>2)</sup> Compt. rend. 131, 267—270; vgl. die vorangehenden Referate. — <sup>3)</sup> Ber. 33, 1340—1353; vgl. K. A. Hofmann, Ber. 31, 2212, 2783; JB. f. 1898, S. 1538 und 1540.

Säuren, besonders HCl, zers. Beim Einleiten von  $C_2H_4$  in eine nicht ganz gesättigte, wäss. Lsg. von  $HgCl_2$  entsteht zunächst eine Verb.  $C_6Hg_4Cl_4O_4H_{10}$  in dünnen, glänzenden, doppeltbrechenden Lamellen, erst nach einigen Stunden *Äthanolmercurichlorid-Quecksilberchlorid*,  $CH_3OH \cdot CH_2 \cdot Hg \cdot Cl + HgCl_2$ , Platten, l. in viel W., Ausbeute schlecht. *Äthanolmercurichlorid*,  $CH_3OH \cdot CH_2 \cdot Hg \cdot Cl$ , wird am besten dargestellt, indem man  $C_2H_4$  in eine wäss., mit KOH bis zum bleibenden Niederschlag versetzte Lsg. von  $Hg(NO_3)_2$  einleitet, die frei werdende HCl von Zeit zu Zeit durch Zusatz von KOH abstumpft und schließlich KCl (auf 1 Atom Hg 1 Atom Cl) zufügt, Smp. 155°. *Äthanolmercuribromid*,  $CH_3OH \cdot CH_2 \cdot HgBr$ , analog dargestellt (Fällung mit KBr), Smp. 158°. Beim Einleiten von  $NH_3$  in seine absolut alkoh. Lsg. entsteht ein Salz,  $C_2H_4(OH) \cdot Hg \cdot Br$ ,  $NH_3$ , kristallinisches Pulver, Smp. 150°. Ferner läßt sich das Bromid in alkoh. Lsg. durch Br und KOH oxydieren zu *Monobromquecksilberessigsäure*,  $COOH \cdot CH_2 \cdot Hg \cdot Br$ , weißer, kristallinischer Niederschlag. Durch Fällung der absolut-alkoh.

Lsg. des Bromids mit  $C_2H_5ONa$  entsteht die Verb.  $CH_3 \cdot CH_2 \cdot Hg \cdot O$ , weißes Pulver, ll. in kaltem W. mit alkalischer Rk. Setzt man zu der alkalischen, mit  $C_2H_4$  gesättigten Lsg. von  $Hg(NO_3)_2$  eine mol. Menge KJ und leitet  $CO_2$  ein, so entsteht *Athenquecksilberjodid*,  $CH_3 \cdot CH \cdot Hg \cdot J$ , silberglänzende Blättchen, ll. in heißem A., wl. in kaltem W., Smp. 147°. Wird durch Kochen mit HgO und KOH übergeführt in *Dimercuressigsäure*,  $(HO \cdot Hg)(Hg)C \cdot COOH$ , weiß, unl. in Alkalien. *Athenquecksilbernitrat*,  $CH_3 \cdot CH \cdot Hg \cdot NO_3$ , aus dem Äthanolbromid (s. oben) und  $AgNO_3$ , weiße, dünne, doppelt brechende Blättchen, ll. in W. *Äthanolquecksilbersulfid*,  $(CH_3OH \cdot CH_2 \cdot Hg)_2S$ , aus dem Äthanolchlorid und KSH, weiß, kristallinisch. Gibt beim Kochen mit W. *Äthanolquecksilbersulfhydrat*,  $CH_3OH \cdot CH_2 \cdot Hg \cdot SH$ , Kristallfitter. Aus einer möglichst neutralen, konz. Lsg. von  $HgSO_4$  entsteht beim Einleiten von  $C_2H_4$  eine Verb.  $C_6Hg_4S_2O_8O_4H_{10}$ , analog dem oben erwähnten Chlorid  $C_6Hg_4Cl_4O_4H_{10}$ . Beiden liegt dieselbe Base zugrunde, deren Konstitution aber noch nicht aufgeklärt ist. *Äthylätherquecksilbersalze* (s. oben) entstehen, wenn  $C_2H_4$  in eine schwach saure Lsg. von  $HgSO_4$  eingeleitet, dann das betreffende Halogenalkali zugesetzt und  $CO_2$  eingeleitet wird. *Ätherquecksilberchlorid*,  $Cl \cdot Hg \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot Hg \cdot Cl$ , weißer, körnig kristallinischer Niederschlag, sehr wl. in W., A., Ä., Smp. etwa 190°. *Ätherquecksilberbromid*,  $C_4Hg_2Br_2OH_8$ , feines, weißes Kristallpulver. *Ätherquecksilbercarbonat*,  $CO_3(Hg \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot Hg)$ , fällt aus der alkalischen Lsg. des komplizierten Sulfats (s. oben) beim Einleiten von  $CO_2$  aus. Ein *polymeres Jodid*,  $(C_2H_3HgJ)_n$ , entsteht aus der alkalischen Lsg. des Äthylenmercurisulfatniederschlags auf Zusatz von KJ (ohne  $CO_2$ ), sowie durch Sättigen saurer  $Hg(NO_3)_2$ -Lsgg. mit  $C_2H_4$  und Zufügen von Alkali und KJ. Feine Kristallfitter, Smp. 161°. Das analoge Sulfid,  $(C_2H_3Hg)_2S$ , entsteht aus  $HgSO_4$ ,  $C_2H_4$ , KSH als weißer Niederschlag, unl. in KOH, wird durch Kochen mit W. nicht verändert. Fa.

Julius Sand und K. A. Hofmann. Einwirkung von Propylen und Butylen auf Mercurisalze<sup>1)</sup>. — Propylen gibt nur Propanolsalze,

<sup>1)</sup> Ber. 33, 1353—1358; vgl. das vorangehende Referat.



X.  $\text{Hg} \cdot \text{C}_3\text{H}_5 \cdot \text{OH}$ , in denen die OH-Gruppe wahrscheinlich am mittleren, das Hg an einem endständigen C-Atom sitzt. *Isobutylen*<sup>1)</sup> gibt Salze der Formel  $(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{OH}) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{Hg} \cdot \text{X}$ , ferner ein wasserfreies Jodid und ein kompliziertes Chlorid. Alle diese Verbb. zerfallen wie diejenigen des Äthylens unter dem Einfluß 20%iger HCl quantitativ in das betreffende Olefin und Mercurisalz. *Propanolquecksilberjodid*,  $\text{C}_3\text{H}_5(\text{OH})\text{HgJ}$ , aus  $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{C}_3\text{H}_5$  (aus n-Propylalkohol und  $\text{P}_2\text{O}_5$ ) und KJ, Kristallpulver, ll. in A. und Ä., wl. in W., Smp. 68°. *Propanolquecksilberbromid*,  $\text{C}_3\text{H}_5(\text{OH})\text{HgBr}$ , Smp. 76°. *Propanolquecksilberchlorid*,  $\text{C}_3\text{H}_5(\text{OH})\text{HgCl}$ , Prismen, Smp. etwa 53°, leichter l. als das Jodid und Bromid. — *Butanolquecksilberbromid*,  $\text{C}_4\text{H}_9(\text{OH}) \cdot \text{HgBr}$ , aus Bzl. kleine glänzende Prismen, Smp. 66°. Die absolut äth. Lsg. gibt beim Einleiten von  $\text{NH}_3$  ein Salz  $\text{C}_4\text{H}_9(\text{OH})\text{HgBr} \cdot \text{NH}_3$  als dicken, weißen Niederschlag. *Butanolquecksilberchlorid*,  $\text{C}_4\text{H}_9(\text{OH})\text{HgCl}$ , Smp. 52°. Das analog dargestellte Jodid ist ein Butenmercurisalz,  $\text{C}_4\text{H}_7\text{HgJ}$ , farblose Prismen. Aus möglichst neutraler  $\text{HgSO}_4$ -Lsg. und  $\text{C}_4\text{H}_9$  entsteht ein Chlorid der Zus.  $\text{C}_4\text{H}_9\text{Cl}(\text{OH})_6 + \text{H}_2\text{O}$  als gelbes Pulver. Fa.

Einar Biilmann. Über die Einwirkung von Allylalkohol und Äthylen auf Mercurisalze<sup>2)</sup>. — Die vom Vf. erhaltenen Resultate weichen von denjenigen von Hofmann und Sand<sup>3)</sup> teilweise ab. Eine saure Lsg. von  $\text{HgSO}_4$  gibt mit Allylalkohol unter Wärmeentw. *Allyloxydmercurisulfat*,  $(\text{C}_3\text{H}_5\text{O} \cdot \text{Hg})_2\text{SO}_4 + 4\text{H}_2\text{O}$ , weiße Kristallmasse, ll. in warmem, weniger in kaltem W. Die wäss. Lsg. reagiert sauer und verträgt längeres Kochen ohne Zers. Auch durch verd.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  wird das Salz nicht zers. Löst sich in  $\text{NH}_3$  klar auf; aus dieser Lsg. fällt A. *Allyloxydmercuriamminisulfat*,  $(\text{C}_3\text{H}_5\text{O} \cdot \text{Hg})_2(\text{NH}_3)_2\text{SO}_4$ , weißes, aus Tafeln oder Säulen bestehendes Pulver, in W. klar l.; die Lsg. spaltet auf Zusatz von KBr und beim Kochen  $\text{NH}_3$  ab. Eine saure Lsg. von  $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$  gibt mit überschüssigem Allylalkohol<sup>4)</sup> in der Kälte *Allyloxydmercurinitrat*,  $\text{C}_3\text{H}_5\text{O} \cdot \text{Hg} \cdot \text{NO}_3 + \text{H}_2\text{O}$ , weiße Kristalle, welche zum Unterschied von dem Salz von Hofmann und Sand in W. ll. sind. *Allyloxydmercuriammininitrat*,  $\text{C}_3\text{H}_5\text{O} \cdot \text{Hg}(\text{NH}_3) \cdot \text{NO}_3$ , feine weiße Kriställchen, ll. in W. mit alkalischer Rk. *Allyloxydmercuriacetat*,  $2\text{C}_3\text{H}_5\text{O} \cdot \text{Hg} \cdot \text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$ , kleine, sternförmige Kristalle, geht beim Umkristallisieren aus heißem W. in das wasserfreie Salz über: mikroskopische kantige Säulen. Die Lsgg. von obigem Salze liefern beim Füllen mit KBr *Allyloxydmercuribromid*,  $\text{C}_3\text{H}_5\text{O} \cdot \text{Hg} \cdot \text{Br}$ , weißes kristallinisches Pulver. Eine Lsg. der den obigen Salzen zugrunde liegenden freien Base entsteht z. B. beim Schütteln von gefälltem  $\text{HgO}$  mit Allylalkohol und W. Die *Mercurosalze* liefern mit Allylalkohol Hg und dieselben Verbb. wie die Mercurisalze. — *Äthanolmercurisulfat*,  $[\text{CH}_3\text{OH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{Hg}]_2\text{SO}_4$ , aus  $\text{HgSO}_4$  und Äthylen, weiß, kristallinisch, wl. in kaltem, leichter in warmem W. und verd.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , ll. in  $\text{NH}_3$  und Alkalilangen. Alkalische Lsgg. können unzersetzt gekocht werden. *Äthanolmercuribromid*,  $\text{CH}_3\text{OH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{Hg} \cdot \text{Br}$ , aus  $\text{HgSO}_4$ ,  $\text{C}_2\text{H}_4$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$ , KBr, weißer Niederschlag.

<sup>1)</sup> Aus Isobutylalkohol und  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , enthielt etwas Pseudobutylen. —

<sup>2)</sup> Ber. 33, 1641—1655. — <sup>3)</sup> Dasselbst, S. 1358; vgl. auch die vorangehenden Referate. — <sup>4)</sup> Hofmann und Sand haben das Hg-Salz im Überschuß angewendet.

Das *Äthylätherquecksilberbromid* von Hofmann und Sand<sup>1)</sup> ist wahrscheinlich mit vorstehendem Bromid identisch und das komplizierte *Chlorid*  $C_2H_5HgCl_4O_4H_{10}$ <sup>1)</sup> dürfte ein Gemisch sein. Bei Einw. von  $C_2H_5$  auf  $HgSO_4$ -Lsg. erhielt Vf. nur Äthanolsalze, bei Einw. von Allylalkohol auf überschüssiges  $HgSO_4$  stets *Allyloxydverb.* (s. oben) und keine *Allenverb.*, wie Hofmann und Sand<sup>2)</sup>. Vielleicht sind diese *Allenverb.* unreine *Allyloxydverb.* Die Konstitution von letzteren ist

wahrscheinlich  $CH_2 \cdot CH(HgX) \cdot CH_2 \cdot O$ . Für die Abwesenheit einer Doppelbindung spricht die Indifferenz gegen Br, für die Abwesenheit eines asymmetrischen C-Atoms die Tatsache, daß durch Weinsäure keinerlei Spaltung zu bewirken ist. *Fa.*

K. A. Hofmann und Julius Sand. Verbindungen von Äthylen und Allylalkohol mit Mercurisalzen<sup>3)</sup>. — Gegenüber Biilmann<sup>4)</sup> halten die Vf. ihre früheren Angaben<sup>5)</sup> unter eingehender Begründung aufrecht. Die Äthanol- und Äthersalze lassen sich durch ihre verschiedene Löslichkeit in A. leicht voneinander trennen. *Äthanolquecksilberbromid*,  $CH_3(OH) \cdot CH_2 \cdot Hg \cdot Br$ , Smp. 158°: 1 TL erfordert bei 22° 20,48 Tle., bei 80° 3,33 Tle. absoluten A. zur Lsg. *Ätherquecksilberbromid*,  $Br \cdot Hg \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot Hg \cdot Br$ , Smp. über 200°: 1 TL erfordert bei 24° 6595 Tle. absoluten A. zur Lsg. und wird durch verd. HCl und Essigsäure viel langsamer angegriffen als das Äthanolsalz. Auch durch ihr Verhalten gegen KJ,  $K_2S$  und  $CO_2$  unterscheiden sich die Äthanol- und Äthersalze. Biilmann hat die von den Vf. gegebenen Vorschriften nicht genau eingehalten, keine C-Bestimmungen in seinen Salzen ausgeführt und die Temperaturverhältnisse nicht berücksichtigt. Die *Allenverb.* sind ihm entgangen, weil er mit konz. Lsgg. und ohne Abkühlung arbeitete. Sie sind sogar beständiger als die *Allyloxydverb.* Eine neue Klasse von Verb. sind die *Propylenglycolquecksilbersalze*,  $X \cdot Hg \cdot C_3H_7O_2$ . Zur Darst. von *Propylenglycolquecksilberjodid* löst man gelbes  $HgO$  in 20%iger  $HNO_3$  und setzt abwechselungsweise verd. KOH bis zum bleibenden Niederschlag und Allylalkohol bis zur Wiederauflösung zu, unter zeitweiliger Abkühlung auf 10°. Zu der alkalischen Lsg. fügt man alsdann KJ (auf 1 Hg 1 J) und leitet  $CO_2$  ein. Weiche, zarte Kristallplättchen, Smp. etwa 80°. *Propylenglycolquecksilberbromid*,  $Br \cdot Hg \cdot C_3H_7O_2$ , analog dargestellt, weiße Kristalle, Smp. 84 bis 86°, Zers. bei 110°, ll. in W., A., Aceton. Durch HCl wird es rasch zers. Die alkalische Lsg. gibt, zum Unterschied von *Allyloxydquecksilberbromid*,  $Br \cdot Hg \cdot C_3H_5O$ , mit KJ, KCN,  $H_2S$  keine Fällung. Die Formeln der *Allen-* und *Allyloxydverb.* sind wahrscheinlich zu verdoppeln. *Fa.*

G. Gustavson. Über die Beschleunigungen bei der Reaktion zwischen Brom und Trimethylen<sup>6)</sup>. — Vf. fand schon früher<sup>7)</sup>, daß bei der Rk. zwischen Br und Trimethylen neben Trimethylenbromid sich auch Propylenbromid bildet. Jetzt teilt der Vf. mit, daß die Rk. sehr beschleunigt wird, wenn man dem Br 3 bis 4 Proz. HBr-Säure von der

<sup>1)</sup> Vgl. das vorletzte Referat. — <sup>2)</sup> Vgl. vorangehende Referate. — <sup>3)</sup> Ber. 33, 2692—2700. — <sup>4)</sup> Vgl. das vorangehende Referat. — <sup>5)</sup> Vgl. die vorangehenden Referate. — <sup>6)</sup> St. Pétersb. Acad. Bull. 13, V, 435—456. — <sup>7)</sup> Dasselbst 1899, Februar; JB. f. 1899, S. 843.

Zus.  $\text{HBr} + 5 \text{H}_2\text{O}$  hinzusetzt.  $\text{HBr}$ -Säure von geringerer Konz. wirkt viel schwächer, ebenso wird die Absorption verlangsamt, wenn man wasserfreien  $\text{HBr}$  nimmt. Vf. nimmt an, daß sich dabei Verbb. bilden, wie  $\text{HBr}_3$ ,  $\text{HBr}_5$  usw., welche analog dem  $\text{AlBr}_3$  wirken. Durch einige Versuche bekräftigt er diese Hypothese.  $\text{HCl}$  und  $\text{NaCl}$  beschleunigen ebenfalls die Rk., aber viel schwächer,  $\text{NaBr}$  und  $\text{BaBr}_2$  lieferten aber höhere Werte als die Chloride. Zur Trennung der Rk.-Prodd. bei der Einw. von  $\text{Br}$  auf Trimethylen wurden drei Methoden verwendet: 1. Fraktionierte Dest.; 2. Durchleiten der aus den Bromiden regenerierten Kohlenwasserstoffe durch eine Lsg. von  $\text{Br}$  in 5 bis 6 Voll. gesättigter  $\text{NaBr}$ -Lsg., in welcher Trimethylen nicht absorbiert, Propylen aber verschluckt wird; 3. Einw. des angefeuchteten festen  $\text{KMnO}_4$  auf ein Gemisch von Propylen und Trimethylen. Durch dieses Reagens wird Trimethylen nicht angegriffen, wohl aber Propylen. Durch alle diese Versuche wurde nachgewiesen, daß Trimethylen, welches kein Propylen enthält, bei der Einw. von  $\text{Br}$  im Dunkeln unter anderen Prodd. doch Propylenbromid liefert. Dabei bildet sich auch etwas Propylbromid, das aus  $\text{HBr}$  und Trimethylen entsteht. Aus dem Propylbromid kann nach Ansicht des Vfs. durch weitere Einw. von  $\text{Br}$  eventuell Propylenbromid entstehen. — Sehr energisch erfolgt die Einw. von  $\text{Br}$  auf Trimethylen bei Ggw. von  $\text{AlBr}_3$ , so daß auf  $0^\circ$  gekühlt werden muß. Dabei entsteht sehr schnell Propylenbromid. Es bleibt noch unaufgeklärt, ob das  $\text{AlBr}_3$  noch vor der Einw. von  $\text{Br}$  das Trimethylen in Propylen verwandelt oder ob das später, nach der Bildung des Trimethylenbromids, geschieht.  $\text{FeCl}_3$  wirkt ähnlich wie das  $\text{AlBr}_3$ ;  $\text{J}$  und  $\text{ZnCl}_2$  aber wirken viel schwächer. Normal, d. h. unter fast ausschließlicher Bildung von Trimethylenbromid, verläuft die Rk. zwischen  $\text{Br}$  und Trimethylen nur im Sonnenlicht, sonst bildet sich aber immer mehr oder weniger Propylenbromid, das nicht infolge einer Verunreinigung des Trimethylens, sondern aus ihm selbst entsteht. — Der Schluß der Arbeit ist der Polemik gegen A. A. Wolkow und P. N. Menschutkin gewidmet, welche<sup>1)</sup> behaupten, daß bei dieser Rk. Propyl- und Propylenbromid nicht aus Trimethylen, sondern aus dem ihm beigemengten Propylen und Propan entstehen. Vf. zeigt aber, daß in seinem Trimethylen diese Gase nicht enthalten waren und daß das Propan sich  $\text{Br}$  gegenüber außerordentlich indifferent verhält, und formuliert am Ende der Arbeit seine Thesen, wonach: 1. Propylen aus reinem Trimethylenbromid bei der Einw. von  $\text{Zn}$ -Staub und A. nicht gebildet wird, 2. bei der Rk. zwischen  $\text{Br}$  und Trimethylen neben Trimethylenbromid auch andere Prodd. gebildet werden, unter denen sich auch Propylenbromid befindet.

Lw.

G. Gustavson. Einfluß der Bromwasserstoffsäure auf die Geschwindigkeit der Reaktion zwischen Brom und Trimethylen<sup>2)</sup>. — Leitet man trockenes *Trimethylen* durch trockenes  $\text{Br}$ , so findet nur eine unvollständige Absorption des Gases statt. Fügt man aber dem  $\text{Br}$  eine geringe Menge, z. B. auf 12 g 0,35 ccm, ( $\text{HBr} + 5 \text{H}_2\text{O}$ ) zu, so wird das Gas unter starker Erwärmung vollkommen absorbiert. Allerdings läßt die Rk. bald nach, obgleich die Menge der  $\text{HBr}$  sich nicht vermindert. Die

<sup>1)</sup> J. russ. phys.-chem. Ges. 32, 118. — <sup>2)</sup> Compt. rend. 131, 273—274.

Beschleunigung der Rk. beruht auf der Entstehung von Verbb. der HBr mit Br und auf der darauffolgenden Dissoziation dieser Verbb. Schüttelt man 12 g Br mit 0,3 ccm ( $\text{HBr} + 5 \text{H}_2\text{O}$ ), so bilden sich zwei Schichten, deren untere aus fast reinem Br (0,1 Proz. HBr) besteht, während die obere eine gesättigte Lsg. von Br in HBr (4,95 Proz. HBr) darstellt, welche, wie Versuche ergaben, Trimethylen energisch zurückhält. In den ersten Stadien der Rk. wird das aus den HBr-Verbb. abgespaltene Br aus der unteren Schicht ersetzt; in dem Maße, als sich die gebildeten Bromide in dieser Schicht ansammeln, wird jener Ersatz erschwert, damit die Menge der HBr-Verbb. vermindert und die Rk. verlangsamt. Ganz ähnlich wie die HBr bei der Bromierung wirkt wahrscheinlich  $\text{AlBr}_3$  bei der Chlorierung gewisser organischer Verbb. — Bei der Einw. von Br auf Trimethylen bestehen immer etwa 10 Proz. des Rk.-Prod. aus *Propylenbromid*. Diese Menge scheint durch den Zusatz von HBr nicht geändert zu werden. Setzt man aber anstatt HBr etwas  $\text{AlBr}_3$  hinzu, so entstehen bis zu 50 Proz. Propylenbromid. Umgekehrt entsteht fast gar keins, wenn die Bromierung im direkten Sonnenlicht ausgeführt wird. Fa.

G. Gustavson. Über die Einwirkung des Broms auf Trimethylen unter verschiedenen Bedingungen<sup>1)</sup>. — Eine größere Anzahl von Versuchen über das obige Thema wird eingehend beschrieben. Zur Trennung der Rk.-Prodd. wurde in erster Linie die Dest. benutzt. Die Hauptmenge ging stets bei 140 bis 167° über, die niedriger siedenden Portionen (*Propylbromid*) bei 70 bis 72°. Was über 167° übergeht, sind Prodd. der sekundären Einw. von Br auf *Trimethylenbromid* und *Propylenbromid*. Die beiden letzteren lassen sich durch weiteres Fraktionieren der Fraktion 140 bis 167° nicht vollständig trennen. Es wurden daher außer der Dest. angewendet: Durchleiten des aus den Bromiden dargestellten Trimethylens und Propylens durch eine Lsg. von Br in 5 bis 6 Voll. gesättigter NaBr-Lsg., sowie Einw. von festem, mit W. angefeuchtem  $\text{KMnO}_4$  auf das Gemisch von Trimethyläthylen und Propylen (ersteres wird nicht angegriffen). In weitaus den meisten Fällen ist das Hauptprod. der Rk., das Trimethylenbromid, mit Propylbromid und ansehnlichen Mengen von Propylenbromid gemengt. Die beiden letzteren entstehen aber nicht aus *Propan*, wie Menschutkin und Wolkoff<sup>2)</sup> behaupten, sondern durch Sprengung des Trimethylens. Diese Sprengung wird nicht nur durch Br, sondern auch durch die bei der Rk. entstehende HBr hervorgerufen. Es entsteht zunächst Propyl-, aus diesem Propylenbromid. Propan verhält sich gegen Br sehr indifferent und ist außerdem in dem vom Vf. verwendeten Trimethylen gar nicht vorhanden. Die Bromierung des Trimethylens wird durch die Ggw. von HBr sehr begünstigt. Am vorteilhaftesten wirken 0,3 ccm ( $\text{HBr} + 5 \text{H}_2\text{O}$ ) auf 12 g Br. Wahrscheinlich bilden sich Additionsverbb.  $\text{HBr}_2$ ,  $\text{HBr}_3$  usw., welche das Br allmählich abgeben. Ähnlich wie HBr, aber schwächer, wirken HCl, sowie NaBr,  $\text{BaBr}_2$ . Dagegen wirkt  $\text{AlBr}_3$  (1 Proz. des Br) wiederum sehr intensiv, ebenso  $\text{FeCl}_3$ , während die Wirkung von J und  $\text{ZnCl}_2$  wesentlich schwächer ist. Auch das Sonnen-

<sup>1)</sup> J. pr. Chem. [2] 62, 273—295; vgl. das vorangehende Referat. —

<sup>2)</sup> J. russ. phys.-chem. Ges. 32, 118; vgl. diesen JB., S. 569.

licht wirkt sehr günstig, auch insofern, als in diesem Falle Propylbromid und Propylenbromid nicht nachgewiesen werden konnten. *Fa.*

Johannes Wislicenus. Über die geometrisch-isomeren symmetrischen Dimethyläthylene, ihre Bromderivate und  $\beta$ -gebromten Monocarbonsäuren<sup>1)</sup>. — Otto Hölz<sup>2)</sup> hatte für das centrisch-symmetrische *Bromdimethyläthylen* (aus Pseudobutylendibromür und alkohol. KOH),  $\text{CH}_3 \cdot \text{C} \cdot \text{H}$

$\begin{array}{c} \parallel \\ \text{Br} \cdot \text{C} \cdot \text{CH}_3 \end{array}$ , den Sdp. 90 bis 91°, für das *plansymmetrische Bromdimethyläthylen* (*Bromwasserstoffcrotonylen*, aus Crotonylen und HBr),  $\text{CH}_3 \cdot \text{C} \cdot \text{H}$

$\begin{array}{c} \parallel \\ \text{CH}_3 \cdot \text{C} \cdot \text{Br} \end{array}$ , den Sdp. 83 bis 84° und für das *Crotonylen*,  $\text{CH}_3 \cdot \text{C} : \text{C} \cdot \text{CH}_3$ ,

den Sdp. 18° angegeben. Die letztere Angabe muß auf einem Schreibfehler beruhen, denn ein von Hölz stammendes Muster ging vollständig zwischen 26 und 28° über. Dagegen stehen die beiden ersten Angaben mit verschiedenen neueren Arbeiten im Widerspruch, aus welchem Grunde die Hölzsche Arbeit einer Revision unterzogen wurde<sup>3)</sup>. *Fa.*

H. P. Talbot und M. Henze. Darstellung der geometrisch-isomeren symmetrischen Dimethyläthylene aus der Tiglinsäure und Angelikasäure<sup>4)</sup>. — Bei der Einw. von HBr auf *Tiglin-* und *Angelikasäure* wurden die Resultate von Pagenstecher<sup>5)</sup>, bei Einw. von HJ diejenigen von Ernst Schmidt<sup>6)</sup> im allgemeinen bestätigt gefunden. Im letzteren Falle ergab das Arbeiten in Chlf.-Lsg. wesentlich bessere Resultate: Ausbeute an Rohprod. bei der Tiglinsäure 95, bei der Angelikasäure 96 Proz. Aus P.Ä. kristallisiert die *Hydrojodtiglinsäure* in farblosen, blättrigen Kristallen vom Smp. 86,5 bis 87°, die *Hydrojodangelikasäure* in Prismen vom Smp. 58,5 bis 60,5°. Aus den Mutterlaugen der letzteren läßt sich eine geringe Menge Hydrojodtiglinsäure isolieren. Bei 20,5° lösen 100 Tle. P.Ä. 2,9 Tle. Hydrojodtiglinsäure, 16,8 Tle. Hydrojodangelikasäure, 100 Tle. Wasser 0,65 Tle. Hydrojodtiglinsäure, 1,55 Tle. Hydrojodangelikasäure. Die bei der Zers. mit  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  erhaltenen Pseudobutylene wurden direkt in Br geleitet. Das so erhaltene *Butylendibromür* aus Hydrojodtiglinsäure (Ausbeute 84 Proz.) zeigte Sdp.<sub>747</sub> 155,5 bis 156,5°, Sdp.<sub>70</sub> 83 bis 84°, dasjenige aus Hydrojodangelikasäure (Ausbeute 42,5 Proz.) den Sdp.<sub>70</sub> 84 bis 85°. Die aus den Butylendibromüren und alkohol. KOH erhaltenen *Monobrompseudobutylene* sind im frischen Zustande angenehm riechende, farblose Öle, welche sich aber beim Stehen unter Entw. von HBr-Nebeln färben und einen unangenehmen Geruch annehmen, Sdp. 89 bis 94 bzw. 83 bis 86°. Das höher siedende wird durch  $\text{C}_2\text{H}_5\text{ONa}$  viel weniger angegriffen als das niedriger siedende. Bei späteren Versuchen (Henze) wurden die Pseudobutylene (s. oben) nicht direkt in Br geleitet, sondern in gekühlten Vorlagen kondensiert. Ihre Dest. gelang nur im Freien bei einer Winterkälte von -5 bis -6° gut, sie zeigten in diesem Falle die konstanten Sdpp. +1 bis +1,5° bzw. +2 bis 2,7°. Das *Dibromür* aus Hydrojodtiglinsäure zeigte den

<sup>1)</sup> Ann. Chem. 313, 207—209. — <sup>2)</sup> Dissertation, Leipzig 1889; Ann. Chem. 250, 240; JB. f. 1889, S. 704 ff. — <sup>3)</sup> Vgl. diesen JB., S. 570. — <sup>4)</sup> Ann. Chem. 313, 228—242; vgl. das vorangehende Referat. — <sup>5)</sup> Ann. Chem. 195, 108; JB. f. 1879, S. 639. — <sup>6)</sup> Ann. Chem. 208, 254; JB. f. 1881, S. 721.

Sdp.<sub>766</sub> 158°, dasjenige aus Hydrojodangelikasäure den Sdp.<sub>766</sub> 161°. Die entsprechenden *Monobromüre* siedend bei 93,5 bzw. 85 bis 86°; das letztere wird durch  $C_2H_5ONa$  wiederum wesentlich rascher angegriffen, es ist somit als *plansymmetrisches*, das aus der Hydrojodtiglinsäure stammende Brombutylen vom Sdp. 93,5°, dagegen als *centrisch-symmetrisches Monobromdimethyläthylen* anzusprechen.

Fa.

G. Gustavson. Über die Reaktion zwischen Dimethyltrimethylen und Brom<sup>1)</sup>. — Vf. zeigte gemeinsam mit O. Popper<sup>2)</sup>, daß Dimethyl-

trimethylen,  $(CH_3)_2C \begin{array}{c} \diagup CH_2 \\ | \\ \diagdown CH_2 \end{array}$ , sehr energisch mit Br reagiert und daß das

dabei entstehende Bromid bei der Reduktion mit Zn-Staub und A. nicht den ursprünglichen Kohlenwasserstoff, sondern *Trimethyläthylen* liefert. Sie nahmen dann an, daß die Struktur des Bromids  $(CH_3)_2CBr \cdot CH_2 \cdot CH_2Br$  sei, da nach der Ansicht von Ipatjew<sup>3)</sup> ein derartig konstituiertes Bromid bei der Einw. von Zn-Staub und A. Trimethyläthylen liefert. Nun hat jetzt Ipatjew seine Arbeit wiederholt und gefunden, daß dieses Bromid bei der Behandlung mit Zn-Staub und A. nicht Trimethyläthylen, sondern Isopropyläthylen liefert. Vf. wiederholte daher seine Versuche und fand, daß die Hauptfraktion des Bromids bei 170 bis 175° siedet und bei der Bearbeitung mit Zn-Staub und A. einen Kohlenwasserstoff (Sdp. 34 bis 36°) gab. Die Struktur des *Bromids* ist also  $(CH_3)_2CBr \cdot CHBr \cdot CH_3$ . Seine Entstehung ist so zu erklären, daß zuerst der Trimethylenring durch HBr aufgespalten wird nach der Rk.:

$(CH_3)_2C \begin{array}{c} \diagup CH_2 \\ | \\ \diagdown CH_2 \end{array} + HBr = (CH_3)_2CBr \cdot CH_2 \cdot CH_3$ . Aus dieser Verb. ent-

steht dann durch Einw. von Br das Dibromid nach der Rk:  $(CH_3)_2CBr \cdot CH_2 \cdot CH_3 + Br_2 = HBr + (CH_3)_2CBr \cdot CHBr \cdot CH_3$ . Diese Annahmen wurden durch Versuche direkt bewiesen. Durch Reduktion dieses Trimethyläthylenbromids mit Zn-Staub und A. entstand ein Kohlenwasserstoff, der mit HJ das Jodid  $(CH_3)_2CJ \cdot CH_2 \cdot CH_3$ , Sdp. 125 bis 126°, gab. — Schließlich beschreibt der Vf. noch die Darst. des Dimethyltrimethylens aus Pentamethylenglycol, welche er vorgenommen hat, um die Vermutung von Kanonnikow<sup>4)</sup> zu widerlegen, daß dem vom Vf. dargestellten Dimethyltrimethylen eine, eine Doppelbindung enthaltende Beimengung beigemischt ist. Er weist nach, daß seine Verb. vollkommen frei von Beimengungen ist.

Lw.

G. Gustavson. Über die Einwirkung des Broms auf Dimethyl-1,1-trimethylen<sup>5)</sup>. — Vf. hat früher, gemeinsam mit O. Popper<sup>6)</sup>, durch Bromieren von *Dimethyl-1,1-trimethylen* ein *Bromid* erhalten, welches bei der Reduktion mit Zn-Staub und A. nicht den ursprünglichen Kohlenwasserstoff, sondern Trimethyläthylen liefert. Dem obigen Bromid war die Formel  $C(CH_3)_2Br \cdot CH_2 \cdot CH_2Br$  beigelegt worden. Nunmehr wurde gefunden, daß es als *Trimethyläthylenbromid*,  $C(CH_3)_2Br \cdot CHBr \cdot CH_3$ , anzusprechen ist. Bei der Einw. von Br auf Dimethyl-1,1-trimethylen

<sup>1)</sup> St. Pétersb. Acad. Bull. 3, V, 457—460. — <sup>2)</sup> J. pr. Chem. [2] 58, 458; JB. f. 1898, S. 858. — <sup>3)</sup> J. russ. phys.-chem. Ges. 30, 292; JB. f. 1897, S. 1089. — <sup>4)</sup> J. russ. phys.-chem. Ges. 31, 573; JB. f. 1898, S. 118. — <sup>5)</sup> J. pr. Chem. [2] 62, 270—272. — <sup>6)</sup> Dasselbst 58, 458; JB. f. 1898, S. 858.

entsteht zunächst HBr, welche sich an den Kohlenwasserstoff anlagert unter Bildung des *Bromids*  $C(CH_3)_2Br \cdot CH_2 \cdot CH_3$ , Sdp. 108 bis 109°. Auf letzteres wirkt dann Br substituierend unter Bildung von Trimethyläthylenbromid. Die Richtigkeit dieser Ansicht wurde durch das Experiment bestätigt gefunden. Fa.

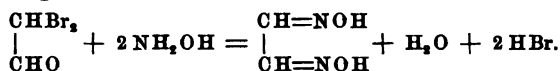
Sydney Young und Emily C. Fortey. Notiz über die Refraktion und die magnetische Rotation des Hexamethylens, Chlorhexamethylens und Dichlorhexamethylens<sup>1)</sup>. — Ein schon früher<sup>2)</sup> untersuchtes Muster von *Hexamethylen* aus galizischem Erdöl erwies sich in der Folge als noch nicht ganz rein. Durch Ausfrieren ließ es sich weiter reinigen und zeigte schließlich den konstanten Smp. + 4,7°, D.<sub>4</sub><sup>15</sup> 0,78224. Die oben erwähnten physikalischen Konstanten des Hexamethylens, sowie seines *Mono-* und *Dichlorderivats* (D.<sub>4</sub><sup>15</sup> = 0,97923 bzw. 1,16668) wurden von W. H. Perkin bestimmt. Fa.

A. Baschieri. Über das Verhalten des Acetylens gegen einige Oxydationsmittel<sup>3)</sup>. — Bei Einw. von  $KMnO_4$  und  $CrO_3$  auf  $C_2H_2$  erhielt Vf. dieselben Resultate wie Berthelot<sup>4)</sup>, mit der Ausnahme, daß er niemals Essigsäure unter den Oxydationsprodd. nachweisen konnte. Die Einw. von  $HNO_3$  ergibt hauptsächlich  $CO_2$  und *Nitroform*<sup>5)</sup>,  $CH(NO_2)_3$ , in geringerer Menge ein Gemisch von Säuren, welches aus Bzl. in hellgelben *Nadeln* vom Smp. 145 bis 150° kristallisiert und beim Kochen mit Bzl. unter Entw. von HCN teilweise zers. wird, sowie *zwei neutrale Körper*. Der eine bildet ein hellgelbes, aromatisch riechendes, in W. unl. Öl, Sdp.<sub>15</sub> 92°, der andere *Nadeln* vom Smp. 120° (Erweichen bei 116°) und der Zus.  $C_6H_4N_4O_3$ , l. in W., A., Ä., Konstitution bis jetzt unbekannt. Fa.

N. Wittorf. Untersuchung der Reaktion der Addition der unterchlorigen und unterbromigen Säure an das Acetylen und monosubstituierte Acetylene<sup>6)</sup>. — Vf. untersuchte die Rk. der Anlagerung von HClO und HBrO an Acetylen und, um den Einfluß des Radikals festzustellen, folgende seiner Homologen: Allylen, Trimethylallylen und Phenylacetylen. Die allgemeinen Resultate der Arbeit sind folgende: 1. Die Rk. der Addition dieser Säuren an die oben erwähnten Verbb. erfolgt nach der Gleichung  $R-C\equiv CH + 2HClO$  oder  $2HBrO = R \cdot CO \cdot CHCl_2$  oder  $RCO \cdot CHBr_2$ , d. h. es geht das OH der HClO und HBrO an das am wenigsten hydrogenisierte C-Atom; 2. der Substituent ändert den Verlauf der Rk. nicht; 3. das Dichlorpinakolin von Fittig<sup>7)</sup> und das ihm entsprechende Dibrompinakolin sind unsymmetrische  $\alpha$ -Halogenketone. *Experimenteller Teil. Anlagerung von HBrO an Acetylen.* Die verwendete HBrO war 3 bis 4%ig (stärkere durfte nicht benutzt werden). Das Hauptprod. der Rk. war *Dibromacetaldehyd*, und zwar teilweise als dessen *Dihydrat*,  $C_2H_2Br_2O \cdot 2H_2O$ , Smp. 40 bis 60°, Sdp. 97 bis 98,5°, und als reiner Dibromacetaldehyd,  $C_2H_2Br_2O$ , Sdp. 139°. Dies

<sup>1)</sup> Chem. Soc. J. 77, 372—374. — <sup>2)</sup> Vgl. Young, Chem. Soc. J. 73, 932; 75, 873; JB. f. 1898, S. 1563; f. 1899, S. 1483. — <sup>3)</sup> Accad. dei Lincei Rend. [5] 9, I, 391—393. — <sup>4)</sup> Ber. 3, 142; JB. f. 1870, S. 414. — <sup>5)</sup> Vgl. Hantzsch, Ber. 32, 628; JB. f. 1899, S. 869. — <sup>6)</sup> J. russ. phys.-chem. Ges. 32, 88—117. — <sup>7)</sup> Ann. Chem. 114, 60; JB. f. 1869, S. 320.

wurde durch Überführung in das *Glyoxim* (Einw. von  $\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$  und  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) nachgewiesen, nach der Rk.

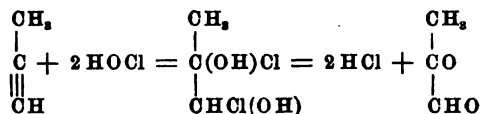


Smp. des erhaltenen Oxims 177,5 bis 178°, während O. Meyer für das Glyoxim 178° fand. Neben dem Aldehyd bildet sich noch durch Oxydation desselben Dibromessigsäure, die in Form ihres Ag-Salzes nachgewiesen wurde, und eine geringe Menge eines komplizierten Bromidgemisches. — Bei der Anlagerung von HBrO an *Allylen* wurde neben einem schwer zu bestimmenden Bromidgemisch als Hauptprod. das *as-Dibromaceton*,  $\text{CH}_3\text{COCHBr}_2$ , erhalten, das in Form einer  $\text{NaHSO}_3$ -Verb. getrennt und dann mit  $\text{H}_2\text{SO}_4$  zers. wurde. Bei der Einw. von  $\text{NH}_2\text{OH}$  geht es in *Methylglyoxim* über, nach der Rk.  $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CHBr}_2 + 2 \text{NH}_2\text{OH} = \text{H}_2\text{O} + 2 \text{HBr} + \text{CH}_3 \cdot \text{C}(\text{NOH}) \cdot \text{CH}(\text{NOH})$ , Smp. 153 bis 153,5°, während das Methylglyoxim bekanntlich bei 153° schm. — Bei der Anlagerung von HBrO an *Trimethylallylen*, welches man aus Pinakolin nach der Vorschrift von Faworsky<sup>1)</sup> erhält, wurde als Hauptprod. eine Verb., Smp. 74 bis 75°, nach dem Sublimieren 75 bis 75,5°, erhalten, welche sich mit dem  $\alpha$ -Dibrompinakolin,  $(\text{CH}_3)_3\text{CO} \cdot \text{CHBr}_2$ , identisch erwies. Daß Dibrompinakolin ein  $\alpha$ -Dihalogenketon ist, wurde dadurch nachgewiesen, daß es, in alkoh. Lsg. mit einem pulverisierten Gemisch von  $\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$  und  $\text{K}_2\text{CO}_3$  8 Stunden lang im Wasserbad erhitzt, ein Dioxim, Smp. 101 bis 102°, gibt nach der Rk.  $(\text{CH}_3)_3\text{CO} \cdot \text{CHBr}_2 + 2 \text{NH}_2\text{OH} = (\text{CH}_3)_3\text{CNOH} \cdot \text{CHNOH} + \text{H}_2\text{O} + 2 \text{HBr}$ . Durch Erwärmen mit 10%iger  $\text{K}_2\text{CO}_3$ -Lsg. während 6 Stunden geht das  $\alpha$ -Dibrompinakolin in Trimethyläthylidenmilchsäure über. Neben ihm bildet sich noch bei der Anlagerung von HBrO an Trimethylallylen ein Öl, das wahrscheinlich ein Gemisch ist. — Die Anlagerung von HBrO an *Phenylacetylen* verläuft leicht, es ist aber sehr schwer, die erhaltenen Prodd. zu isolieren, da das erhaltene Öl auch bei 13 mm nicht siedet und es durch Ausfrieren auch bei sehr niedrigen Temperaturen nicht gelang, Kristalle zu erlangen. Das Phenylacetylen wurde aus Äthylbenzol erhalten, das durch Bromierung in Bromstyrol übergeführt und mit alkoh. KOH behandelt wurde. Sdp. des reinen Phenylacetylen 139 bis 141°. Dennoch gelang es durch Darst. des Dioxims,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_2\text{O}_2$ , Smp. 165 bis 165,5°, beim Erwärmen des erhaltenen Öles mit  $\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$  auf dem Wasserbade während 48 Stdn. auf 75 bis 80° nachzuweisen, daß sich als Hauptprod. *Dibromacetophenon* gebildet hat. Das Dioxim entstand nach der Rk.  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{CHBr}_2 + 2 \text{NH}_2\text{OH} = \text{C}_6\text{H}_5\text{CNOH} \cdot \text{CHNOH} + \text{H}_2\text{O} + 2 \text{HBr}$ . Das wurde ferner durch die Bildung des *Isoidindileucins*, Smp. 191,5 bis 193°, aus dem Öl bewiesen, das sich auch bei der Einw. von starkem wäss.  $\text{NH}_3$  auf Dibromacetophenon bildet. — Die Addition von HClO an *Acetylen* verläuft nur bei 75 bis 80°. Dabei muß sehr vorsichtig gearbeitet werden, um die Gefahr der Explosion zu vermeiden. Als Hauptprod. bildet sich *Dichloraldehyd*, der sich zum Teil zu Dichloressigsäure oxydiert. — Bei der Einw. von HClO auf *Allylen* wurde als Hauptprod. eine Fraktion

<sup>1)</sup> J. russ. phys.-chem. Ges. 19, 426; JB. f. 1887, S. 704.

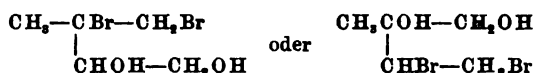


vom Sdp. 115 bis 121° erhalten, die aus unsymmetrischem Dichloraceton,  $\text{CH}_3\text{COCHCl}_2$ , besteht. Es ist noch durch eine geringe Menge Methylglyoxal verunreinigt, das sich wahrscheinlich nach folgender Gleichung gebildet hat:



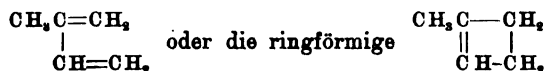
Das Dichloraceton wurde noch durch Überführung in Methylglyoxim durch  $\text{NH}_2\text{OH}$  nach der Gleichung nachgewiesen:  $\text{CH}_3\text{CO} \cdot \text{CHCl}_2 + 2\text{NH}_2\text{OH} = \text{H}_2\text{O} + 2\text{HCl} + \text{CH}_3\text{CNOH} \cdot \text{CHNOH}$ . — Bei der Addition von  $\text{HClO}$  an *Trimethylallylen* entsteht ein Öl, dessen Hauptfraktion bei 176 bis 179° sd. und im Kältegemisch zu Kristallen vom Smp. 51° erstarrt. Sie sind vollkommen mit dem Dichlorpinakolin von Fittig identisch, das, wie der Vf. nachweist, als  $\alpha$ -Dichlorpinakolin anzusprechen ist. Das wurde durch Überführung des Dichlorpinakolins in ein Dioxim,  $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_4$ , Smp. 101 bis 102°, bewiesen. Durch 10%ige  $\text{K}_2\text{CO}_3$ -Lsg. geht das Dichlorpinakolin in Trimethyläthylidenmilchsäure über. Neben dem Pinakolin bildet sich noch ein Öl, dessen Natur nicht festgestellt werden konnte. — Bei der Anlagerung von  $\text{HClO}$  an *Phenylacetylen* entsteht als Hauptprod. das Dichloracetophenon,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{COCHCl}_2$ , Sdp.<sub>15</sub> 133 bis 135°, Smp. 20 bis 21,5°. Mit  $\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$  und  $\text{K}_2\text{CO}_3$  gibt dieses Prod. bei 14stündigem Erwärmen auf dem Wasserbade bei 60° *Phenylglyoxim*,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_2\text{O}_3$ , Smp. 166,5 bis 168°. Lw.

Wladimir Mokijewsky. Über das Isopren (zweite Mitteilung<sup>1)</sup>. — Vf. wiederholte den in seiner ersten Mitteilung<sup>2)</sup> beschriebenen Versuch, durch Einw. von Zn-Staub auf das Dibromglycol vom Smp. 126,5°, dem die Struktur



zugeschrieben werden muß, den Kohlenwasserstoff  $\begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{C}-\text{CH}_3 \\ || \\ \text{CH}-\text{CH}_3 \end{array}$  zu

erhalten. Der erhaltene Kohlenwasserstoff zeigte den Sdp. 33 bis 34° und lieferte ein Dibromid, Sdp.<sub>15</sub> 96 bis 100°, d. h. zeigte alle Eigenschaften des *Isoprens*. Nun hätte, wenn keine Isomerisation stattgefunden hätte, am Ende der Rk. sich nicht das unveränderte Ausgangsprod., das Isopren, bilden können. Mithin ist aus dieser Rk. nicht zu erkennen, ob dem Isopren die offene Struktur



zukommt. Um diese Frage zu entscheiden, untersuchte Vf. die Anlagerung eines Mol.  $\text{HBr}$  an das Isopren und Dimethylallen auf Grund folgender Überlegung: Bei der Addition von  $\text{HBr}$  an das Isopren (nach

<sup>1)</sup> J. russ. phys.-chem. Ges. 32, 207—216. — <sup>2)</sup> Dasselbst 30, 898 und 903; JB. f. 1898, S. 913.

der ringförmigen Formel) könnte entweder a)  $\begin{array}{c} CH_3CBr-CH_2 \\ | \quad | \\ CH_3-CH_2 \end{array}$  oder

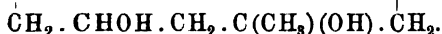
b)  $(CH_3)_2C=CH \cdot CH_2Br$  entstehen. Bei der offenen Formel könnte man

c)  $(CH_3)_2CBr-CH=CH_2$  oder d)  $\begin{array}{c} CH_3 \\ \diagup \\ CH_2 \end{array} \geq C \cdot CH_2 \cdot CH_2Br$  erwarten. Bei

der Anlagerung von  $HBr$  an das Dimethylallen,  $(CH_3)_2C=C=CH_2$ , hätten sich e)  $(CH_3)_2CBr-CH=CH_2$  oder f)  $(CH_3)_2C=CH \cdot CH_2Br$  bilden können. Wie man sieht, sind die primären Bromide b) und f) identisch, ebenso die tertiären c) und e). Vf. ging nun daran, die erhaltenen Bromide zu vergleichen. Die essigsaure  $HBr$ -Lsg. wurde zum abgekühlten Isopren, Sdp. 33 bis 35°, hinzugesetzt und das *Monobromhydrat*,  $C_6H_9Br$ , Sdp.<sub>65-70</sub> 65 bis 67°,  $D_4^{20}$  1,3075,  $D_4^{20}$  1,2819, erhalten. Das Dimethylallen wurde aus Bromamylen, Sdp. 117 bis 120°, durch Erhitzen mit alkoh.  $KOH$  im Autoklaven erhalten. Das aus ihm erhaltene *Monobromhydrat*,  $C_6H_9Br$ , Sdp.<sub>65-70</sub> 66 bis 68°,  $D_4^{20}$  1,370,  $D_4^{22}$  1,2803, ist mit dem aus Isopren erhaltenen fast identisch. Um ihre vollkommene Identität mit den Bromiden nachzuweisen, ebenso um festzustellen, ob sie primär oder tertiär sind, wurden sie in Alkohole übergeführt. Aus beiden Bromiden wurde durch Verseifung mit  $K_2CO_3$ -Lsg. derselbe Alkohol,  $C_6H_{10}O$ , Sdp. 97 bis 99°,  $D_4^{20}$  0,8419,  $D_4^{20}$  0,8242, erhalten. Die Esterifizierungskonstante  $K$  wurde von Menschutkin für den Alkohol aus Isopren = 0,00025, für den aus Dimethylallen = 0,00024 gefunden. Diese niedrige Esterifizierungskonstante, der niedrige Siedepunkt des Alkohols, ebenso die leichte Verseifbarkeit des Bromids beweisen, daß der Alkohol

ein tertiärer ist. Mithin ist seine Struktur  $\begin{array}{c} CH_3 \\ | \\ CH_3C(OH)-CH=CH_2 \end{array}$ , folglich die Struktur des Bromids  $(CH_3)_2CBr-CH=CH_2$ , woraus also für das Isopren folgt, daß es nach der offenen Formel  $\begin{array}{c} CH_3-C=CH_2 \\ | \\ CH=CH_2 \end{array}$  konstituiert und daß es also als Methyldivinyl zu betrachten ist. *Lw.*

Eugen Ljubarsky. Über den Kohlenwasserstoff  $C_6H_{10}$  aus Allyldimethylcarbinol<sup>1)</sup>. — *Allyldimethylcarbinol* wurde in der Kälte mit trockenem  $HCl$  gesättigt, das Prod. nach 24 Stdn. mit Eiswasser gewaschen und alsdann tropfenweise in alkoh.  $KOH$  gegossen. Der so erhaltene Kohlenwasserstoff, wahrscheinlich *unsymmetrisches Methylallylathylen*,  $CH_2:CH \cdot CH_2 \cdot C(CH_3):CH_2$ , ist eine farblose, leicht bewegliche, nach Steinöl riechende Fl. mit schwacher violettblauer Fluorescenz, Sdp. 73 bis 76°,  $D_4^{20}$  0,71427,  $D_{20}^{20}$  0,71504,  $D_4^{20}$  0,71415. Die Mol.-Refraktion wurde, wahrscheinlich infolge der leichten Oxydierbarkeit, erheblich höher als der berechnete Wert gefunden. An der Luft verwandelt sich der Kohlenwasserstoff infolge O-Aufnahme in eine dicke, ölige, gelbe Fl. Bei Behandlung mit  $HOCl$  (aus  $HgO$ ,  $H_2O$  und  $Cl$ ) und nachher mit  $KOH$  liefert er eine zähe, fast farblose, gleichzeitig süß und bitterlich schmeckende Fl. mit der wahrscheinlichen Konstitution

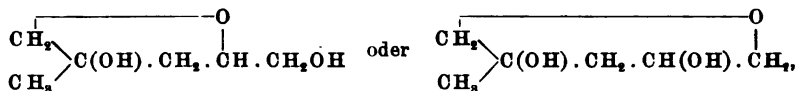


*F'a.*

<sup>1)</sup> J. pr. Chem. [2] 62, 567—577.

Eugen Ljubarsky. Der Kohlenwasserstoff  $C_6H_{10}$  aus Allyldimethylcarbinol<sup>1)</sup> — Dieser Kohlenwasserstoff ist schon längst von M. M. und A. M. Saytzev<sup>2)</sup> dargestellt, aber nicht genügend studiert worden. Vf. untersuchte ihn genauer, wobei er nicht nach der allgemeinen Methode den tertiären A. durch  $H_2O$ -Abspaltung vermittelst  $H_2SO_4$  behandelte, weil bei diesem Verfahren ein Teil des entstandenen Kohlenwasserstoffs polymerisiert wird, sondern er spaltete aus dem Chlorid des Allyldimethylcarbinols  $HCl$  ab, indem er es tropfenweise zu einer Lsg. von alkohol.  $KOH$  hinzusetzte. Der Kohlenwasserstoff mußte mehrere Male mit  $Na$  bearbeitet werden, um der Zus.  $C_6H_{10}$  zu entsprechen. Sdp. (in einem  $CO_2$ -Strom) 73 bis  $76^\circ$ , farblose, leicht bewegliche Fl., naphtaähnlich riechend und schwach violettblau fluoreszierend,  $D_4^{20}$  0,71427,  $D_{20}^{20}$  0,71504,  $D_4^{20}$  0,71415. Die experimentell gefundenen Zahlen für die Mol.-Refraktion sind bedeutend größer als die theoretisch berechneten, was Vf. durch die leichte Oxydierbarkeit der Verb. erklärt. Es kommen für den Kohlenwasserstoff zwei Formeln in Betracht: I.  $(CH_3)_2C=CH \cdot CH=CH_2$  und II.  $\begin{matrix} CH_3 \\ | \\ CH_2 \end{matrix} \geq C-CH_2-CH=CH_2$ .

Vf. hält die Formel II für richtig, weil er bei Anlagerung von  $HClO$  und Abspaltung von  $HCl$  aus dem entstandenen Additionsprod. durch  $Ba(OH)_2$  ein (nicht ganz reines) *primäres Oxyd des Hexylerythrits*,  $C_6H_{10}O(OH)_2$ , erhielt, für welches nur die beiden Formeln möglich sind:



die sich aber beide von der Formel II herleiten. Er nennt den erhaltenen Kohlenwasserstoff daher *as-Methylallyläthylen*. Lw.

Ossian Aschan. Über Camphan<sup>3)</sup>. — *Pinenhydrojodid*, nach der Vorschrift von Wagner und Brickner<sup>4)</sup> dargestellt, Sdp.<sub>28</sub> 162 bis  $164^{(6)}$ , läßt sich in Eisessiglg. mit  $Zn$ -Staub und  $HJ$  red. zum *Camphan*,  $C_{10}H_{18}$ , aus Methylalkohol sehr charakteristische sechseckige Blätter oder prismatische Kristalle, Smp. 153 bis  $154^\circ$ , Sdp. etwa  $160^\circ$ . Der Kohlenwasserstoff ist gegen  $KMnO_4$  und  $Br$  beständig und optisch-inaktiv. Fa.

F. Krafft und G. Heizmann. Über Derivate des Tetracyclacetylen<sup>5)</sup> — Einw. von  $Br$  auf *Tetracyclacetylen*<sup>7)</sup>,  $C_{14}H_{29} \cdot C \equiv CH$ , bei Lichtabschluß, zuerst in einer Kältemischung, dann bei  $60^\circ$  liefert das *Tetrabromid*,  $C_{16}H_{30}Br_4$ , nahezu farblose Fl., unter 15 mm Druck nicht destillierbar. *Cu-Verb.*,  $C_{14}H_{29} \cdot C \equiv C \cdot Cu \cdot OH$ , aus dem Kohlenwasserstoff und ammoniakalischer  $Cu_2Cl_2$ -Lsg. durch Schütteln in der Kälte, gelbgrüne Masse. *Hg-Salze*,  $C_{14}H_{29} \cdot C \equiv C \cdot Hg \cdot Cl$ , rein weiß;  $C_{14}H_{29} \cdot C \equiv C \cdot Hg_2NO_3$ , weiß, rasch grau werdend. *Na-Salz*,  $C_{14}H_{29} \cdot C \equiv C \cdot Na$ , gelblichweiß, bei  $250^\circ$  noch nicht schm., durch  $W$ . und  $A$ .

<sup>1)</sup> J. russ. phys.-chem. Ges. 32, 140—149. — <sup>2)</sup> Dasselbst 8, 369; *Ann. Chem.* 185, 157; *JB.f.* 1876, S. 351. — <sup>3)</sup> Ber. 33, 1006—1010. — <sup>4)</sup> Ber. 32, 2302; *JB.f.* 1899, S. 2035. — <sup>5)</sup> Wagner und Brickner geben für Sdp.<sub>15</sub> 118 bis  $119^\circ$  an. — <sup>6)</sup> Ber. 33, 3586—3590. — <sup>7)</sup> Dasselbst 25, 2245; *JB.f.* 1892, S. 985.

sofort zers. *Nitrotetradecylacetylen*,  $C_{16}H_{29}.NO_2$ , bei  $-16^\circ$  dargestellt, butterartig, gibt bei der Red. in Eisessig-Lsg. mit Zn-Staub *Amidotetradecylacetylen*,  $C_{16}H_{29}.NH_2$ , weiß, Smp. 41 bis  $42^\circ$ , Sdp.<sub>15</sub> etwa  $195^\circ$ . *Chloroplatinat*,  $(C_{16}H_{29}N.HCl)_3PtCl_4$ , gelber, flockiger Niederschlag. *Tetradecylacetylen-sulfosäure*,  $C_{14}H_{29}.C:C.SO_3H$ , Öl, Ba-Salz,  $(C_{16}H_{29}SO_3)_2Ba$ , weißer, flockiger Niederschlag. *Tetradecylacetylen-carbonsäure* (*Tetradecylpropionsäure*),  $C_{14}H_{29}.C:C.COOH$ , erhalten durch Einw. von  $CO_2$  auf das Na-Salz (s. oben), weiße, blättrig-kristallinische Masse, unl. in W., ll. in A. und Ä., Smp. 44 bis  $45^\circ$ , zerfällt bei der Dest. unter 15 mm Druck glatt in  $CO_2$  und Tetradecylacetylen. *Ag-Salz*,  $C_{17}H_{29}O_2Ag$ , weiß, Smp.  $67^\circ$ , die Schmelze färbt sich rasch dunkel. *Ca-Salz*, *Ba-Salz*, mikrokristallinische, traubige Aggregate. *Tetradecylpropionamid*,  $C_{14}H_{29}.C:C.CO.NH_2$ , aus dem unbeständigen Chlorid und  $NH_3$  in der Kälte, aus A., feine, flache Kristallblättchen, Smp. 76 bis  $77^\circ$ . *Benzoylderivat*,  $C_{14}H_{29}.C:C.CO.NH.CO.C_6H_5$ , Smp. 114 bis  $115^\circ$ . *Tetradecylbenzoylacetylen*,  $C_{14}H_{29}.C:C.CO.C_6H_5$ , aus dem Chlorid (s. oben) und Bzl. durch  $AlCl_3$ , gelblich weiße, wachsartige Masse, Sdp.<sub>40</sub>  $145^\circ$  (unkorr.). *Fa.*

Johannes Thiele. Über Ketonreaktionen bei dem Cyklopentadiën<sup>1)</sup>. — Bei der Atomgruppierung  $C:C.CH_2.C:C$  sind die H-Atome mindesten ebenso beweglich wie in den Ketonen. Dies zeigt das Ver-

halten des *Cyklopentadiens*<sup>2)</sup>,  $CH_2.CH:CH.CH:CH$ . Mit Äthylnitrit und Na-Äthylat liefert es *Bis-Isonitrosocyklopentadiën*,  $(C_5H_4:N.OH)_2$ , weißes Pulver, wl. in kaltem W., fast unl. in Bzl. und P.Ä., ll. in A. und NaOH, Smp. 185 bis  $186^\circ$  (Zers.); wird durch längeres Kochen mit W. teilweise zers. *Benzoylderivat*,  $(C_5H_4ON.COC_6H_5)_2$ , weißes kristallinisches Pulver oder feine Nadelchen, Smp. 208 bis  $209^\circ$  (Zers.). *Nitrocyklopentadiën*,  $C_5H_5NO_2$ , aus dem Kohlenwasserstoff und Äthyl-nitrat + Na-Alkoholat, stechend riechende, sehr flüchtige, sauer reagierende, gelbe Nadelchen, welche sehr unbeständig sind und leicht verschmieren. *Na-Salz*,  $C_5H_4NO_2Na$ , feine rotbraune Blättchen, l. in W. und A. *Ag-Salz*,  $C_5H_4NO_2Ag$ , gelbe Flocken oder Blättchen, ähnlich dem  $PbJ_2$ , sehr wl. in W. Das Nitrocyklopentadiën kuppelt mit Diazobenzolsulfosäure in alkalischer Lsg. tief violett und sogar in stark schwefelsaurer Lsg. tief orange. *Cyklopentadiënoxalester*,  $C_5H_5.CO.COOC_2H_5$ , sehr unbeständig. Das Na-Salz bildet tiefrote Nadeln, die an der Luft gelb werden. *Dimethylfulven*,  $C_5H_4:C(CH_3)_2$  — als *Fulven*

bezeichnet Vf. einen mit dem Bzl. isomeren Kohlenwasserstoff,  $CH:CH.CH:CH.C:CH_2$  — entsteht durch Kondensation von Cyklopentadiën und Aceton mittels Na-Alkoholat in einer Ausbeute von 70 bis 80 Proz. Leuchtend orange gefärbtes Öl von eigentümlichem Geruch, Sdp.<sub>11</sub>  $46^\circ$ , Sdp.<sub>717</sub> 153 bis  $154^\circ$  unter teilweiser Polymerisierung zu einem gelben Sirup, D.<sub>4</sub><sup>17</sup> 0,8858. Der Kohlenwasserstoff ist schon mit Ä.-Dämpfen merklich flüchtig und nimmt an der Luft rasch O auf unter Verharzung. *Methylphenylfulven*,  $C_5H_4:C(CH_3)(C_6H_5)$ , aus Cyklopentadiën

<sup>1)</sup> Ber. 33, 666—673. — <sup>2)</sup> Vgl. Krämer und Spilker, Ber. 29, 552; JB. f. 1896, S. 636.

und Acetophenon, Öl von der Farbe einer  $\text{CrO}_3$ -Lsg., eigentümlich riechend, leicht verharzend. *Diphenylfulven*,  $\text{C}_5\text{H}_4 : \text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ , aus Cyklopentadien und Benzophenon, tiefrote Prismen oder Tafeln, Smp.  $82^\circ$ , schwacher Geruch nach Azobenzol, beständiger als die vorigen Kohlenwasserstoffe. Mit Diazobenzol und  $\text{CH}_3\text{OK}$  reagiert Cyklopentadien unter Bildung eines schwarzen, kohlenähnlichen Niederschlages oder eines mit violetter Farbe in W. l. Körpers. Fa.

### Halogenderivate der Kohlenwasserstoffe.

A. Mouneyrat. Eine neue, allgemeine Methode zur Darstellung gechlorter, gebromter und chlorbromierter Kohlenwasserstoffe der Fettreihe<sup>1)</sup>. — Während in der Fettreihe als Halogenüberträger seither nur das J bekannt war, hat Vf. gefunden, daß auch das  $\text{AlCl}_3$  für obigen Zweck hervorragend geeignet ist. *Chloral* gibt beim Erwärmen mit (vollkommen trockenem)  $\text{AlCl}_3$  allein *Perchloräthylen*, Sdp.  $120$  bis  $121^\circ$ , und *Pentachloräthan*, Sdp.  $159$  bis  $160^\circ$ , gemäß folgenden Gleichungen:  $3 \text{CCl}_3 \cdot \text{CHO} + 2 \text{AlCl}_3 = \text{Al}_2\text{O}_3 + 3 \text{CCl}_3 \cdot \text{CHCl}_2$ ;  $\text{CCl}_3 \cdot \text{CHCl}_2 + \text{AlCl}_3 = \text{CCl}_3 \cdot \text{CCl}_2 \cdot \text{AlCl}_2 + \text{HCl}$ ;  $\text{CCl}_3 \cdot \text{CCl}_2 \cdot \text{AlCl}_2 = \text{CCl}_2 : \text{CCl}_2 + \text{AlCl}_3$ . Leitet man in das Rk.-Prod. von Chloral und  $\text{AlCl}_3$  bei  $100^\circ$  einen trockenen Cl-Strom, so entsteht in guter Ausbeute *Hexachloräthan*, Smp.  $187$  bis  $188^\circ$ , gemäß der Gleichung:  $3 \text{CCl}_3 \cdot \text{CHO} + 2 \text{AlCl}_3 + 6 \text{Cl} = \text{CCl}_3 \cdot \text{CCl}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3 + 3 \text{HCl}$ . Die Einw. von  $\text{AlCl}_3$  auf Pentachloräthan (aus Chloral und  $\text{PCl}_5$ ) gibt eine bequeme Methode zur Darst. von Perchloräthylen (Rk.-Gleichung s. o.). Für sich im Rohr auf  $250^\circ$  erhitzt, liefert das Pentachloräthan nur wenig Perchloräthylen, mit  $\text{AlCl}_3$  und trockenem Cl liefert es Hexachloräthan. Die Bildung des letzteren aus Chloral (s. o.) geht demnach in drei Phasen vor sich:  $3 \text{CCl}_3 \cdot \text{CHO} + 2 \text{AlCl}_3 = \text{Al}_2\text{O}_3 + 2 \text{CCl}_3 \cdot \text{CHCl}_2$ ;  $\text{CCl}_3 \cdot \text{CHCl}_2 = \text{HCl} + \text{CCl}_2 : \text{CCl}_2$ ;  $\text{CCl}_2 : \text{CCl}_2 + \text{Cl}_2 = \text{CCl}_3 \cdot \text{CCl}_3$ , und die Wirkung des  $\text{AlCl}_3$  ist darauf zurückzuführen, daß es den chlorierten Kohlenwasserstoffen HCl entzieht und dadurch eine doppelte Äthylenbindung schafft. Bei Einw. von  $\text{AlCl}_3$  und Br entsteht aus dem Pentachloräthan *symmetrisches Dibromtetrachloräthan*,  $\text{CCl}_2\text{Br} \cdot \text{CCl}_2\text{Br}$ , orthorhombische, schwach nach Campher riechende Prismen, welche bei  $195$  bis  $200^\circ$  ihr Br abgeben und in Tetrachloräthylen übergehen. Umgekehrt läßt sich letzteres durch Stehenlassen mit Br im Sonnenlicht in Dibromtetrachloräthan überführen. *Äthylenchlorid*,  $\text{CH}_2\text{Cl} \cdot \text{CH}_2\text{Cl}$ , gibt bei der Behandlung mit  $\text{AlCl}_3$  *Acetylen*,  $\text{CH} : \text{CH}$ . Eine derartige Bildung einer dreifachen Bindung findet bei den höheren Homologen nicht mehr statt. Leitet man in das Rk.-Prod. von Äthylenchlorid und  $\text{AlCl}_3$  bei Wasserbadtemperatur trockenes Cl, so entstehen *unsymmetrisches Tetrachloräthan*,  $\text{CH}_2\text{Cl} \cdot \text{CCl}_3$ , Sdp.  $130$  bis  $136^\circ$ , und *Tetrachloracetylen*,  $\text{CHCl}_2 \cdot \text{CHCl}_2$ , Sdp.  $145$  bis  $147^\circ$ , D.<sup>16</sup> 1,599. Die Ausbeute an letzterem beträgt nie mehr als ein Viertel der Theorie. Es fiel auf, daß bei der Bildung des Tetrachloracetylen, als eines Additionsprod. von  $\text{C}_2\text{H}_2$  und  $\text{Cl}_4$ , niemals Explosion eintrat, während sonst ein Gemisch von  $\text{C}_2\text{H}_2$

<sup>1)</sup> Ann. chim. phys. [7] 20, 485—574.

und Cl regelmäßig explodiert. Eingehende Versuche zeigten, daß die Explosion der Ggw. von Luft zuzuschreiben ist, an welcher sich das zunächst entstehende Monochloracetylen von selbst entzündet. Bei vollständigem Luftabschluß verbinden sich  $C_2H_2$  und Cl im zerstreuten Tageslicht ohne jede Explosion. Eine diesbezügliche Methode zur gefahrlosen Darst. des Tetrachloracetylens, einschließlich von zu beachtenden Vorsichtsmaßregeln, wird eingehend beschrieben. Beim Einleiten von trockenem Cl in das auf 118 bis 120° erhitzte Rk.-Prod. von Tetrachloracetylen und  $AlCl_3$  entsteht in einer Ausbeute von 80 bis 100 Proz. *Hexachloräthan*, Smp. 187 bis 188°. Die Bromierung des Tetrachloracetylens in Ggw. von  $AlCl_3$  bei 105 bis 110° ergab *Tri-bromtrichloräthan*,  $C_2Cl_3Br_3$ , in Kristallen, welche an der Luft trüb werden, bei 200° anfangen, Br abzugeben und bei 335° sich vollkommen verflüchtigen. — *n-Propylchlorid*,  $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2Cl$ , Sdp. 46 bis 47°, (aus Propylalkohol und HCl), liefert mit  $AlCl_3$  allein neben HCl *Propylen*,  $CH_3 \cdot CH : CH_2$ , nachgewiesen als *Propylenbromid*,  $CH_3 \cdot CHBr \cdot CH_2Br$ , Sdp. 142°, D.<sup>16</sup> 1,941; mit  $AlCl_3$  und Cl bei 0° in einer Ausbeute von 70 bis 75 Proz. *Propylenchlorid*,  $CH_3 \cdot CHCl \cdot CH_2Cl$ , Sdp. 96 bis 97°. Das  $AlCl_3$  darf bei dieser Rk. nicht auf einmal, sondern muß allmählich in kleinen Portionen zugegeben werden. Führt man die Chlorierung bei 35 bis 40° weiter, so entsteht aus dem Propylenchlorid als Hauptprod. in einer Ausbeute von 50 bis 55 Proz. *Trichlorpropan-1,1,2*,  $CH_3 \cdot CHCl \cdot CHCl_2$ , Sdp. 135 bis 137, D.<sup>16</sup> 1,353, in geringen Mengen *Trichlorpropan-1,2,2*,  $CH_3 \cdot CCl_2 \cdot CH_2Cl$ , Sdp. 120 bis 125°, und *Trichlorhydrin*,  $CH_2Cl \cdot CHCl \cdot CH_2Cl$ , Sdp. 158°, sowie *Tetra- und Pentachlorpropan*. Chloriert man das Trichlorpropan-1, 1, 2 (s. o.) in Ggw. von  $AlCl_3$  bei 80 bis 85°, so entsteht als Hauptprod. *Tetrachlorpropan-1,1,2,3*,  $CH_2Cl \cdot CHCl \cdot CHCl_2$ , Sdp. 178 bis 182°, D.<sup>16</sup> 1,525, außerdem in beträchtlicher Menge ein *Pentachlorpropan*,  $C_3H_2Cl_5$ , Sdp. 194 bis 196°, D.<sup>16</sup> 1,614. Das oben beschriebene Tetrachlorpropan läßt sich auch durch Chlorieren des Trichlorhydrins (aus Glycerin) erhalten. — *Isobutylchlorid*,  $CH(CH_3)_2 \cdot CH_2Cl$ , Sdp. 68,5° (aus Isobutylalkohol und HCl) liefert mit  $AlCl_3$  schon bei 8 bis 10° HCl und *Isobutylene*,  $C(CH_3)_2 : CH_2$  (Sdp. des Bromids 148 bis 149°, D.<sup>16</sup> 1,795), bei vorsichtiger Chlorierung in Ggw. von  $AlCl_3$  bei Wasserbadtemperatur *Dichlorisobutan-1,2*,  $C(CH_3)_2Cl \cdot CH_2Cl$ , Sdp. 108°, Ausbeute 25 bis 40 Proz., *Trichlorisobutan-1,1,2*,  $C(CH_3)_2Cl \cdot CHCl_2$ , Sdp. 158 bis 162°, D.<sup>16</sup> 1,295, Ausbeute 40 bis 45 Proz., ferner in geringer Menge ein *Trichlorisobutan*,  $C_4H_7Cl_3$ , vom Sdp. 170 bis 175°, sowie *Tetra- und Pentachlorisobutan*. Durch Chlorieren des obigen Trichlorisobutans-1, 1, 2 wurden erhalten ein *Tetrachlorisobutan*,  $C_4H_5Cl_4$ , Sdp. 185 bis 190°, D.<sup>16</sup> 1,43, und ein *Pentachlorisobutan*,  $C_4H_3Cl_5$ , Sdp. 210 bis 215°, D.<sup>16</sup> 1,579, beide in einer Ausbeute von 45 Proz. — Durch Chlorieren des *Methyl-2-chlorbutans-4*,  $CH(CH_3)_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2Cl$  (aus dem inaktiven Amylalkohol des Handels und HCl), Sdp. 98 bis 99°, wurden folgende Derivate dargestellt: *Trichlorpentan*,  $C_5H_8Cl_3$ , nach Campher riechende Kristalle, Smp. 115 bis 116°, Sdp. 175 bis 178°. *Trichlorpentan*,  $C_5H_8Cl_3$ , flüssig, Sdp. 180 bis 185°, D.<sup>16</sup> 1,234. *Tetrachlorpentan*,  $C_5H_6Cl_4$ , Sdp. 174 bis 185°, D.<sup>10</sup> 1,427. *Pentachlorpentan*,  $C_5H_4Cl_5$ , Kristalle vom Smp. 76 bis 77°. Versuche, *Chloroform* in Ggw. von  $AlCl_3$  durch Cl in  $CCl_4$  überzuführen,

ergaben kein Resultat, was begreiflich ist, da ja die Wirkung des  $\text{AlCl}_3$  in der Bildung einer Doppelbindung besteht (s. o.). — Ganz ähnlich dem  $\text{AlCl}_3$  bei der Chlorierung wirkt das  $\text{AlBr}_3$  (aus Al und Br) bei der Bromierung. Man verwendet zweckmäßig eine Lsg. von 1 Tl.  $\text{AlBr}_3$  in 2 Tln. Br. Die Temperatur der Bromierung ist bei verschiedenen Reihen umgekehrt proportional der Länge der C-Kette, bei derselben Reihe ist sie um so höher, je mehr Br-Atome eingeführt werden sollen. *Bromäthyl*,  $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2\text{Br}$ , mit  $\text{AlBr}_3$  im Rohr erhitzt, liefert große Mengen *Äthylen*, mit Br +  $\text{AlBr}_3$  bei 65 bis 70° in einer Ausbeute von 90 Proz. *Äthylenbromid*,  $\text{CH}_2\text{Br} \cdot \text{CH}_2\text{Br}$ , Sdp. 131°, Smp. 9°. Letzteres gibt beim Erhitzen mit  $\text{AlBr}_3$  auf 105 bis 110°, oder mit Br +  $\text{AlBr}_3$  auf 90 bis 100° *Acetylen*:  $\text{CH}_2\text{Br} \cdot \text{CH}_2\text{Br} + 2 \text{AlBr}_3 = \text{AlBr}_2 \cdot \text{CHBr} \cdot \text{CHBr} \cdot \text{AlBr}_2 + 2 \text{HBr}$ ;  $\text{AlBr}_2 \cdot \text{CHBr} \cdot \text{CHBr} \cdot \text{AlBr}_2 = 2 \text{AlBr}_3 + 2 \text{CH} : \text{CH}$ . *Tetrabromacetylen*,  $\text{CHBr}_2 \cdot \text{CHBr}_2$ , erhalten durch Einleiten von  $\text{C}_2\text{H}_2$  in Br, gibt, bei 105 bis 110° in Ggw. von  $\text{AlBr}_3$  bromiert, *Hexabromäthan*,  $\text{CBr}_3 \cdot \text{CBr}_3$ , große, orthorhombische Kristalle, die sich gegen 205° unter Verlust von Br zers. — *n-Propylbromid*,  $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CHBr}$ , aus n-Propylalkohol und HBr, wurde bei 45 bis 55° bromiert und liefert in einer Ausbeute von 90 bis 95 Proz. *Propylenbromid*,  $\text{CH}_3 \cdot \text{CHBr} \cdot \text{CH}_2\text{Br}$ , Sdp. 142°. Letzteres gibt, bei 60° weiter bromiert, hauptsächlich 1, 1, 2-Tribrompropan,  $\text{CH}_3 \cdot \text{CHBr} \cdot \text{CHBr}_2$ , Sdp.<sub>10</sub> 100 bis 103°, Sdp.<sub>760</sub> 200 bis 202° (Zers.), D.<sup>16</sup> 2,365, Ausbeute 65 bis 70 Proz. Gibt bei der Reduktion mit A. und Zn-Staub *Monobrompropylen*,  $\text{CH}_3 \cdot \text{CH} : \text{CHBr}$ , Sdp. 58 bis 59°. Daneben entsteht bei obiger Bromierung *Tribromhydrin*,  $\text{CH}_2\text{Br} \cdot \text{CHBr} \cdot \text{CH}_2\text{Br}$ , Sdp. 218 bis 220° (Zers.), Sdp.<sub>30</sub> 115 bis 120°, D.<sup>16</sup> 2,455, Ausbeute 7 bis 8 Proz., und etwas *Tetrabrompropan* (s. u.), dagegen gar kein Tribrompropan,  $\text{CH}_3 \cdot \text{CBr}_2 \cdot \text{CH}_2\text{Br}$ , weil, analog wie bei der Chlorierung, auch bei der Bromierung eines Dibromderivats das dritte Br-Atom an dasjenige C-Atom tritt, welches schon Br und am meisten H hat. *Tetrabrompropan-1, 1, 2, 3*,  $\text{CH}_2\text{Br} \cdot \text{CHBr} \cdot \text{CHBr}_2$ , Sdp.<sub>17</sub> 138 bis 140°, Sdp.<sub>20</sub> 179 bis 180°, D.<sup>16</sup> 2,738, wurde sowohl durch Bromieren des 1, 1, 2-Tribrompropan (s. o., Temperatur 60 bis 65°, Ausbeute 60 bis 65 Proz.) als auch des Tribromhydrins (aus Bromallyl und Br) erhalten, wodurch seine Konstitution sichergestellt ist. Bei der Bromierung eines Tribromderivats der allgemeinen Formel  $\text{R} \cdot \text{CHBr} \cdot \text{CHBr}_2$  tritt somit das vierte Br-Atom an das noch halogenfreie C-Atom. Die Bromierung des obigen Tetrabrompropan lieferte ein *Pentabrompropan* mit der wahrscheinlichen Formel  $\text{CHBr}_2 \cdot \text{CHBr} \cdot \text{CHBr}_2$ , Sdp.<sub>17</sub> 165 bis 175°. — *Isobutylbromid*,  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{CH}_2\text{Br}$ , Sdp. 90 bis 92°, bei 50 bis 55° bromiert, ergab als Hauptprod. *Methyl(2)tribrompropan (2, 1, 1)*,  $\text{CBr}(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{CHBr}_2$ , Sdp.<sub>15</sub> 110 bis 113°, D.<sup>16</sup> 2,188, Ausbeute 60 bis 65 Proz. Obige Konstitution ist dadurch erwiesen, daß das Tribromderivat bei der Verseifung ein Dibromisobuten,  $\text{C}_4\text{H}_6\text{Br}_2$ , vom Sdp. 155°, letzteres bei der Bromierung ein Tetrabromisobutan vom Smp. 205° liefert. Neben dem obigen Tribromisobutan entstehen in geringer Menge ein isomeres *Tribromisobutan*,  $\text{C}_4\text{H}_7\text{Br}_3$ , Sdp.<sub>26</sub> 128 bis 135°, *Isobutylbromid*,  $\text{C}_4\text{H}_8\text{Br}_2$ , sowie *Tetrabromisobutan* (s. u.). Dagegen schlugen alle Versuche, das *Methyl(2)dibrompropan (1, 2)*,  $\text{CBr}(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{CH}_2\text{Br}$ , in größerer Menge zu erhalten, fehl. Wohl aber gelang seine Darst., als das  $\text{AlBr}_3$  durch

$\text{AlCl}_3$  ersetzt wurde: Ausbeute etwa 50 Proz., Sdp.<sub>16</sub> 70 bis 80°, Sdp. 148 bis 149° (Zers.). Das Tribromisobutan-1, 1, 2 (s. o.) gibt bei weiterer Bromierung in Ggw. von  $\text{AlCl}_3$  bei 60° ein *Tetrabromisobutan*,  $\text{CBr}(\text{CH}_3)(\text{CH}_2\text{Br})$ , Sdp.<sub>12</sub> 159 bis 164°, D.<sub>16</sub> 2,557, Ausbeute 60 bis 65 Proz. Die Dämpfe der bromierten Isobutane greifen die Augen stark an. — Die Bromierung des *Isoamylbromids*,  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2\text{Br}$  (aus Isoamylalkohol, Sdp. 120°), lieferte ausschließlich *Pentabrompentan*,  $\text{C}_5\text{H}_7\text{Br}_5$ , in schönen, weißen Kristallen, Smp. 112°. — Zur Darst. von *Hexylbromid* wurde zunächst Mannit mit HJ und rotem P (unter Einleiten von  $\text{CO}_2$ ) red. *Hexyljodid*,  $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{J}$ , ist eine farblose Fl., Sdp. 166 bis 167°, Sdp.<sub>200</sub> 120 bis 130°. Durch Erwärmen mit  $\text{CuBr}_2$  und A. wurde es in Hexylbromid,  $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{Br}$ , übergeführt, farblose Fl. von schwachem, angenehmem Geruch, wird an der Luft rot, Sdp. 141 bis 144°. Die Bromierung in Ggw. von  $\text{AlCl}_3$ , zuerst bei gewöhnlicher Temperatur, zum Schluß bei 65 bis 70°, lieferte ein *Tetrabromhexan*, weiße Kristalle, Smp. 163 bis 165°, Sdp.<sub>10</sub> 185 bis 200°. *Fa.*

Ch. Pouret. Bromierung durch Aluminiumbromid<sup>1)</sup>. — Die von Gustavson<sup>2)</sup> angegebene Methode der Bromierung mittels  $\text{AlBr}_3$  ist allgemeiner Anwendung fähig. Es wurden aus den korrespondierenden Cl-Derivaten gewonnen: *Bromoform*,  $\text{CHBr}_3$ , *Methylenbromid*,  $\text{CH}_2\text{Br}_2$ , Sdp. 98 bis 99°, *Methylbromid*,  $\text{CH}_3\text{Br}$ , *Äthylbromid*,  $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$ , Sdp. 38 bis 39°, *Äthylidenbromid*,  $\text{C}_2\text{H}_4\text{Br}_2$ , Sdp. 130 bis 131°, *Äthylidenbromid*,  $\text{CH}_3 \cdot \text{CHBr}_2$ , Sdp. 113°, *Acetylenbromid*,  $\text{C}_2\text{H}_2\text{Br}_4$ , Sdp.<sub>18</sub> 120°, *Pentabromäthan*,  $\text{CHBr}_5$ , Smp. 51 bis 52°. Zwischenprodd., welche gleichzeitig Cl und Br enthalten, wurden nie gefunden. *Fa.*

Valentiner und Schwarz in Leipzig-Plagwitz. Verfahren zur Darstellung luftfreien Fluoroforms. [D.R.-P.Nr. 106 513]<sup>3)</sup>. — Das nach Patent Nr. 105 916<sup>4)</sup> dargestellte Fluoroform enthält noch beigemengte Luft, von welcher es nur durch Verflüssigung befreit werden kann. Dieser Übelstand wird vermieden durch Umsetzung des Jodoforms mit wäss. Fluorsilberlsg. unter W. als Sperrfl. *Oett.*

A. P. Saunders. Die Reaktion zwischen Chloroform und Kaliumhydroxyd<sup>5)</sup>. — Für diese Rk. wird in Lehrbüchern die Gleichung:  $\text{CHCl}_3 + 4\text{KOH} = 3\text{KCl} + 2\text{H}_2\text{O} + \text{H} \cdot \text{COOK}$  angegeben. Vf. hat nun diese Rk. sehr eingehend untersucht. Er ließ alkoh. KOH auf alkoh. Chlf.-Lsg., nachdem sie in einem Ostwald-Thermostat gestanden, in gewissem Verhältnis einwirken und analysierte dann die Rk.-Prodd. Die Alkalinität wurde mit HCl, der Cl-Gehalt mit  $\text{AgNO}_3$ -Lsg. bestimmt. Zu berücksichtigen war bei diesen Versuchen die Unbeständigkeit des  $\text{HCOOK}$ , welches partiell in CO und KOH gespalten werden kann. Die Untersuchung lehrte, daß aller Wahrscheinlichkeit nach die Rk. zwischen Chlf. und KOH stufenweise vor sich geht und daß in jeder Phase nur 2 Mol. miteinander reagieren. *Tr.*

C. Kippenberger. Bemerkungen zur quantitativen Ermittlung des Chloralhydrats und des Chloroforms in der gerichtlich-chemischen

<sup>1)</sup> Compt. rend. 130, 1191—1192. — <sup>2)</sup> Bull. soc. chim. [2] 34, 322; 36, 556; JB. f. 1880, S. 471 u. 1881, S. 377. — <sup>3)</sup> Patentbl. 21, 130. — <sup>4)</sup> Daselbst 20, 959; vgl. JB. f. 1899, S. 858. — <sup>5)</sup> J. physical Chemistry 4, 660—674.



Analyse<sup>1)</sup>. — Zunächst wurde untersucht, ob die Einw. von wäss. KOH auf Chloroform, ( $\text{CHCl}_3 + 3 \text{ KOH} = 3 \text{ KCl} + 2 \text{ H}_2\text{O} + \text{CO}$ ), eine derartige ist, daß sie bei der Titration des Chloralhydrats in wäss. Lsg. beträchtliche Fehler veranlassen kann. Es ergab sich, daß dies unter normalen Verhältnissen nicht der Fall ist. Wenn es sich aber um sehr kleine Mengen Chloralhydrat handelt, so empfiehlt sich eine andere Art der Bestimmung, z. B. mit Fehlingscher Lsg. gemäß der Gleichung:  $\text{CHCl}_3 + 2 \text{ CuO} + 5 \text{ KOH} = \text{Cu}_2\text{O} + \text{K}_2\text{CO}_3 + 3 \text{ KCl} + 3 \text{ H}_2\text{O}$ . Die allgemeine Ansicht, daß sich hierbei intermediär Ameisensaures Salz bilde, wurde durch Versuche widerlegt. Aus verschiedenen Gründen fallen indessen die Resultate immer etwas zu niedrig aus. Bei der Isolierung des Chloralhydrats aus organischem Untersuchungsmaterial (Leichenteilen) wird die breiige Masse vor der Dest. mit MgO neutralisiert. Versuche ergaben, daß die hierdurch veranlaßte Zers. des Chlf. (aus dem Chloralhydrat) unter normalen Verhältnissen zwar nicht groß, aber immerhin zu berücksichtigen ist, besonders, wenn die vorgefundene Menge Chloralhydrat sich der letalen Dosis nähert. Zum Schluß wird eine praktische Zusammenstellung des App. zur Bestimmung des Chloralhydrats empfohlen und durch Zeichnung verdeutlicht. Die Hauptmenge des Chlf. wird im Destillat als solches abgeschieden, der durch das MgO zersetzte Anteil wird aus der Menge des entwickelten CO ermittelt. Zur Absorption des letzteren erwies sich eine stets warm zu haltende Palladiumchlorür-Lsg. als am geeignetsten. Das ausgeschiedene Pd wird in einem Allihn-Röhrchen gesammelt, nach dem Auswaschen im H-Strom geglüht und im Luftstrom erkalten gelassen. Der App. ist auch für die Kohlenoxydbestimmung im Blute Vergifteter verwendbar. Fa.

P. Lefebvre. Einwirkung von Amylchlorid auf Calciumcarbid<sup>2)</sup>. — Dampfförmiges Amylchlorid wurde über bis zur schwachen Rotglut erhitztes Calciumcarbid geleitet. Aus den flüssigen Rk.-Prodd. konnten isoliert werden: Methyl-2-buten ( $\alpha$ -Methyläthyläthylen), D.<sup>0</sup> 0,673, Dampfd. 2,48, Sdp. 31 bis 32°. Methyl-2-buten-2 (Trimethyläthylen), D.<sup>0</sup> 0,679, Dampfd. 2,59, Sdp. 37 bis 39°. Tertiäres Amylchlorid, D.<sup>0</sup> 0,880, Sdp. 84 bis 89°. Sekundäres Amylchlorid, D.<sup>0</sup> 884, Sdp. 89 bis 94°. Die gasförmigen Rk.-Prodd. bestanden aus  $\text{C}_2\text{H}_2$  (27,0 Proz.),  $\text{C}_2\text{H}_4$  (10,8 Proz.), anderen Äthylenkohlenwasserstoffen (18,3 Proz.), H (43,9 Proz.). Die primäre Rk. ist jedenfalls:  $\text{CaC}_2 + 2 \text{ C}_5\text{H}_{11}\text{Cl} = \text{C}_2\text{H}_2 + 2 \text{ C}_5\text{H}_{10} + \text{CaCl}_2$ . Fa.

Iwan Kondakow. Über das anormale Verhalten der Polyhaloidverbindungen zu alkoholischer Kalilauge. II. Abhandlung<sup>3)</sup>. — Tetramethyläthylendichlorid,  $\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{Cl} \cdot \text{C}(\text{CH}_3)_2\text{Cl}$ , wird am besten durch Sättigen von Pinakon mit gasförmiger HCl bei  $-10^\circ$  und mehrtägiges Stehenlassen bei gewöhnlicher Temperatur dargestellt. Smp.  $159^\circ$ . Es wurde mit alkoh. KOH im Rohr 5 Stunden auf 130 bis  $140^\circ$  erhitzt und das Rk.-Prod. der fraktionierenden Dest. unterworfen. Die erste Fraktion 69,5 bis  $72^\circ$  erwies sich als Diisopropenyl (Dimethyl-2,3-butadien-1,3),  $\text{C}_6\text{H}_{10}$ : D.<sup>20</sup> 0,7272, D.<sup>0</sup> 0,7450,  $n_D$  1,437515, daraus Mol.-

<sup>1)</sup> Arch. Pharm. 238, 81—100. — <sup>2)</sup> Compt. rend. 130, 1036—1039. —

<sup>3)</sup> J. pr. Chem. [2] 62, 166—188; vgl. J. pr. Chem. [2] 59, 293—301; JB. f. 1899, S. 860.

Refraktion 29,6512 (berechnet für  $C_6H_{12}$  29,40, für  $C_6H_{10}$  28,93). Die Bromierung bei  $0^\circ$  ergab ein *Tetrabromid*,  $C_6H_{10}Br_4$ , wl. in A. und Ä., ll. in  $CS_2$  und in heißer Essigsäure, Smp.  $137^\circ$ . Dagegen lieferte die Bromierung in P.Ä.-Lsg. bei  $-17^\circ$  ein *festes Dibromid*,  $C_6H_{10}Br_2$ , farblose oder schwach gelbliche Nadeln von stark ätzendem Geruch, Smp.  $47^\circ$ , sowie in geringer Menge ein *flüssiges Dibromid*. Beide gehen, bei  $0^\circ$  bromiert, in das oben erwähnte Tetrabromid über. Zur Kontrolle wurde Diisopropenyl direkt aus Pinakon dargestellt. Beim Erwärmen des letzteren mit 10%iger  $H_2SO_4$  entsteht es neben Pinakolin in reichlicher Menge. Sdp.<sub>773</sub>  $69,5$  bis  $70^\circ$ ,  $D_4^0$  0,7446,  $D_{20}^0$  0,7273,  $n_D$  1,437717, woraus Mol.-Refraktion 29,57. Auch das Verhalten gegen Br war dasselbe. *Tetramethyläthyl*en (Sdp.  $73$  bis  $74^\circ$ ;  $D_4^0$  0,7280;  $D_{20}^0$  0,712 ergab dieselbe Mol.-Refraktion wie Diisopropenyl (nämlich 29,40757, aus  $n_D$  1,41283); es muß somit angenommen werden, daß in letzterem eine der Doppelbindungen in potentiellm Zustande vorhanden ist. Beim Erhitzen mit alkoh. KOH auf  $150^\circ$  wird das *Diisopropenyl* nicht, wie Vf. früher annahm, in Tetramethyläthylen umgewandelt, sondern nur teilweise zu einer nahezu weißen, elastischen, lederartigen Masse polymerisiert. Das *Dibromid* vom Smp.  $47^\circ$  (s. o.) lieferte bei der Oxydation mit  $KMnO_4$  Monobromaceton, ein *Dibromglycol*,  $C_6H_{12}O_2Br_2$ , schuppenförmige, glänzende Blättchen, Smp.  $94^\circ$ , sowie in geringer Menge ein zweites Dibromglycol vom Smp.  $160^\circ$ . Das erste gibt bei der Oxydation mit  $KMnO_4$  (in wäss. Lsg.) ebenfalls Monobromaceton, daneben Methylbromid, sowie Ameisen- und Essigsäure. Die beiden letzteren Säuren entstehen auch bei der Oxydation des Dibromids, wahrscheinlich sekundär aus Monobromaceton. Außer Diisopropenyl entsteht bei der Einw. von alkoh. KOH auf Tetramethyläthylendichlorid (s. o.) ein Gemisch zweier ungesättigter Äther, Sdp.  $136$  bis  $146^\circ$ , dessen nähere Untersuchung noch aussteht.

Fa.

A. A. Wolkow und B. N. Menschutkin. Über die Einwirkung von Zinkstaub auf Trimethylenbromid<sup>1)</sup>. — Der Inhalt der Arbeit läßt sich in folgende Sätze zusammenfassen. 1. Ähnlich wie bei der Einw. von Zn-Staub und A. auf Tetra- und Pentamethylenbromid, bildet sich bei der Einw. dieser Substanzen auf Trimethylenbromid entgegen der Behauptung von Gustavson<sup>2)</sup> ein Gasgemisch, das aus Trimethylen, Propylen, Propan und wahrscheinlich einer geringen Menge H besteht. 2. Die Entstehung des Propylens ist dadurch bedingt, daß sich zuerst durch Einw. von dem im Zinkstaub enthaltenen ZnO Brompropyläther bildet, der dann mit Zn-Staub und A. Propylen liefert. 3. Das Propan ist das Resultat der Einw. des Zn-Staubes auf das entstandene Prod. der unvollständigen Reduktion des Trimethylenbromids, nämlich des Propylbromids. 4. Bei der Einw. von Br auf das sub 1. erwähnte Gasgemisch entstehen: aus Propan Propyl- oder Isopropylbromid, die bei weiterer Einw. von Br fast ganz in Propylenbromid übergehen, aus Propylen bildet sich Propylenbromid, aus Trimethylen Trimethylenbromid. 5. Die Geschwindigkeit der Rk von Br mit Propan, Propylen mit Trimethylen ist sehr verschieden. Daher kann man sehr schnell

<sup>1)</sup> J. russ. phys.-chem. Ges. 32, 118—139. — <sup>2)</sup> Dasselbst 19, 494; JB. f. 1887, S. 699.

das Propylen aus dem Gasgemisch durch Br entfernen, es ist aber unmöglich das Trimethylen und Propan, welches mit Br noch schwieriger als Trimethylen reagiert, auf diese Weise voneinander zu trennen, sondern es entsteht ein Gemisch von Propylen- und Trimethylenbromid. Bei geringen Gasmengen kann das Propylenbromid leicht der Aufmerksamkeit des Beobachters entgehen. — Beim Ersatz des Äthyl- durch Methyl- oder Propylalkohol wurde gefunden, daß bei Verwendung dieser Alkohole in wasserfreier Form Zn-Staub mit Trimethylenbromid gar nicht reagiert, und nur Zusatz von 10 bis 12 Proz. W. ruft die Rk. hervor. Im dann entstandenen Gas ist Propylen nachgewiesen worden. — Vff. kommen also zum Schluß, daß bisher nicht nur kein einziger Beobachter reines Trimethylen in der Hand gehabt hat, sondern daß diese Verb. sich kaum erhalten läßt, denn Zn-Staub und A. liefern Trimethylen, Propylen und Propan, Zn-Staub und W. Trimethylen und Propan, durch Einw. von Na auf Trimethylenbromid entsteht ebenfalls Trimethylen und Propan. Wegen der großen Schwierigkeit, die erhaltenen Kohlenwasserstoffe voneinander zu trennen, ist daher die Verwendung von Zn-Staub mit A. zur Darst. von Polymethylenkohlenwasserstoffen unbrauchbar.

Lw.

Johannes Wislicenus und Paul Schmidt. Derivate des Pseudobutylendibromürs und Bromwasserstoffcrotonylens <sup>1)</sup>. — Die Fraktion 157 bis 159° des beim Bromieren von *Pseudobutyl*en (aus Isobutylalkohol und ZnCl<sub>2</sub>) erhaltenen Prod. enthält nur eine geringe Menge (1,5 Proz.) eines Strukturisomeren, wahrscheinlich *Butylendibromür*, und besteht im übrigen aus den *symmetrischen Dimethyläthylendibromüren*, CH<sub>3</sub>.CHBr.CHBr.CH<sub>3</sub>. Beim Erhitzen mit alkoh. KOH geht sie zu etwa  $\frac{1}{3}$  in das *plansymmetrische*, zu etwa  $\frac{2}{3}$  in das *centrisch-symmetrische Bromdimethyläthylen* über. Demnach ist das aus Isobutylalkohol und schmelzendem ZnCl<sub>2</sub> entstehende Pseudobutylen nicht, wie Hölz <sup>2)</sup> angab, die *plansymmetrische*, sondern ein Gemisch von etwa  $\frac{1}{3}$  der *centrisch-* und  $\frac{2}{3}$  der *plansymmetrischen* Verb. Zur Darst. des *centrisch-symmetrischen Bromdimethyläthylens* darf das Pseudobutylendibromür nicht durch Dest. gereinigt werden. Man kocht es mit 1<sup>1</sup>/<sub>2</sub> Mol. alkoh. KOH, versetzt mit W. und destilliert die Gase C<sub>4</sub>H<sub>6</sub> (aus Butylendibromür, s. o.) in stark abgekühlte alkoh. AgNO<sub>3</sub>-Lsg. Das zurückbleibende Bromid zeigt im frischen Zustande einen angenehmen Geruch und siedet sicherlich nicht unterhalb 93 bis 94°. Durch wiederholte Dest., und bei Ggw. von etwas freier HBr schon bei gewöhnlicher Temperatur, geht es aber in die niedriger siedende, leichter spaltbare *plansymmetrische* Verb. über, und zwar im Lichte bedeutend schneller als im Dunkeln. Dabei verschwindet der angenehme Geruch. Die Gase C<sub>4</sub>H<sub>6</sub> (s. o.) bestehen aus *Dimethylacetylen* (*Crotonylen*), CH<sub>3</sub>.C:C.CH<sub>3</sub>, und wenig *Äthylacetylen*, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>.C:CH. Letzteres gibt mit AgNO<sub>3</sub> einen Niederschlag, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>:C.C.Ag<sub>2</sub>NO<sub>3</sub>, aus dem es durch starke HCl wieder frei gemacht werden kann. Das Dimethylacetylen dagegen bleibt in der AgNO<sub>3</sub>-Lsg. gelöst und kann nach Zusatz von W. daraus abdestilliert werden. Beide Kohlenwasserstoffe bilden nach dem Verdichten farb-

<sup>1)</sup> Ann. Chem. 313, 210—227. — <sup>2)</sup> Dasselbst 250, 240; JB. f. 1889, S. 704.

lose, sehr leicht bewegliche Fl., der Sdp. des Äthylacetylen liegt bei 17 bis 18°, derjenige des Dimethylacetylen bei 27,2 bis 27,6°. Das *plansymmetrische Bromdimethyläthylen* (*Bromwasserstoffcrotonylen*) entsteht leicht aus *Crotonylen* beim Schütteln mit 3 Voll. bei 0° gesättigter HBr. Als Nebenprod. entsteht eine geringe Menge *Äthylmethylketendibromid*<sup>1)</sup>,  $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CBr}_2 \cdot \text{CH}_3$ , Sdp. 144 bis 145°. Das neue *plansymmetrische Bromdimethyläthylen* ist ein im frischen Zustande angenehm riechendes, neutrales Öl, Sdp. 83,5 bis 84,5°,  $D_{20}^{20}$  1,3152. Bei einstündigem Erhitzen mit 15%igem alkoh. KOH auf 100° wird es vollständig gespalten in HBr und Dimethylacetylen. Bei wiederholter Dest. und bei längerem Stehen im Licht, besonders in Ggw. von etwas HBr, geht es zum Teil in die höher sd., schwerer zersetzbare Verb. über. Die Umsetzung ist aber weniger reichlich als die umgekehrte (s. o.). In beiden Fällen nähern sich die Mischungsverhältnisse einem Gleichgewichtszustande, der zwischen 83 bis 84 Proz. der *plansymmetrischen* und 17 bis 16 Proz. der *centrisch-symmetrischen* Verb. liegen

dürfte. *Plansymmetrisches Dimethylacetylendibromür*,  

$$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \cdot \text{C} \cdot \text{Br} \\ || \\ \text{CH}_3 \cdot \text{C} \cdot \text{Br} \end{array}, \text{ aus}$$

Dimethylacetylen und Br (in  $\text{CS}_2$ -Lsg) unter Eiskühlung im Dunkeln gewonnen, zeigte den Sdp.<sub>740</sub> 146 bis 146,5° (Hölz gab 146 bis 147° an). Mit überschüssigem Br gibt es *plansymmetrisches Dimethylacetylentetradibromür*,  $\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{Br}_2 \cdot \text{C}(\text{CH}_3)_2\text{Br}_2$ , Smp. 243° (Faworsky<sup>2)</sup>) gibt 230° an). Dies gibt, in alkoh. Lsg. mit Zn-Staub behandelt, *centrisch-sym-*

*metrisches Dimethylacetylendibromür*,  

$$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \cdot \text{C} \cdot \text{Br} \\ || \\ \text{Br} \cdot \text{C} \cdot \text{CH}_3 \end{array}, \text{ als Öl vom Sdp. 149}$$

bis 150°, welches durch Br in ein ebenfalls bei 243° schmelzendes *Tetradibromür* übergeführt wird. Das durch Einw. von  $\text{C}_2\text{H}_5\text{ONa}$  auf  $\beta\beta\gamma$ -*Tribrombutan* (letzteres aus Monobrompseudobutylen und Br, Sdp.<sub>11</sub> 83 bis 85°, nach Hölz Sdp. 204 bis 208° unter geringer Zers.) erhaltene Dimethylacetylendibromür destillierte größtenteils zwischen 147,5 bis 149° und scheint somit ein Gemisch von beiden stereoisomeren Modifikationen zu sein. Die *plansymmetrische* erwies sich wiederum als durch Zn-Staub wesentlich leichter zersetzbar als die *centrisch-symmetrische*. Fa.

Johannes Thiele. Zur Kenntnis der ungesättigten Verbindungen. 13. Über Cyklopentadiëndibromide<sup>3)</sup>. — Die Bromierung des *Cyklopentadiëns* wird zweckmäßig in Chlf.-Lsg. bei —10 bis —15° vorgenommen, das Rk.-Prod. destilliert man bei etwa 20 mm und rektifiziert die entstandenen Bromide bei 1 bis 2 mm, wodurch zwei Fraktionen vom Sdp.<sub>2</sub> 53 bis 54° bzw. 72 bis 75° erhalten werden. Die letztere erstarrt zu prachtvollen, weißen Nadeln und ist identisch mit dem schon von Krämer und Spilker<sup>4)</sup> beschriebenen Dibromid, welches als *trans-*

<sup>1)</sup> Die Vff. bezeichnen die Kohlenwasserstoffradikale der zweiwertigen Alkohole als *Alkene* ( $\text{CH}_2:\text{CH}_2$ : Äthen usw.), diejenigen der Aldehyde als *Aldene* (z. B.  $\text{CH}_2:\text{CH}$ : Methylaldehyd,  $\text{C}_6\text{H}_5:\text{CH}$ : Phenylaldehyd) und die der Ketone als *Ketene* (z. B.  $(\text{CH}_3)_2\text{C}:\text{C}$ : Dimethylketon usw.). — <sup>2)</sup> J. pr. Chem. [2] 42, 144; JB. f. 1890, S. 878. — <sup>3)</sup> Ann. Chem. 314, 296—310. — <sup>4)</sup> Ber. 29, 555; JB. f. 1896, S. 636.

$$\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{CH}_2 \quad \text{Br} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C}-\text{CH}=\text{CH}-\text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{Br} \quad \text{H} \end{array}$$

Cyklopentadiëndibromid, C-CH=CH-C, anzusprechen ist. Über Natron-

kalk hält es sich monatelang unverändert. Durch Zn-Staub läßt es sich in Eisessig-Lsg. glatt zu Cyklopentadiën (Sdp.<sub>715</sub> 40°) red. Die Fraktion vom Sdp.<sub>2</sub> 53 bis 54° stellt das *cis*-Cyklopentadiëndibromid,

$$\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{CH}_2 \quad \text{H} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C}-\text{CH}=\text{CH}-\text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{Br} \quad \text{Br} \end{array}$$

, dar, es bildet ein farbloses, stark lichtbrechendes Öl,

D.<sub>4</sub><sup>14</sup> 1,9443, das sich an Licht und Luft unter Trübung und HBr-Entw. gelblich färbt. Oxydation des *trans*-Dibromids in alkoh. Lsg. mit der vom Vf. schon früher angewandten Lsg. [5 g KMnO<sub>4</sub> + 5 g (MgSO<sub>4</sub> + 7 aq) in 100 cem W.] liefert *trans*-1,4-Dibrom-1,3-dioxyzyklopentan,

$$\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{CH}_2 \quad \text{Br} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C}-\text{CH}-\text{CH}-\text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{Br} \quad \text{OH} \quad \text{OH} \quad \text{H} \end{array}$$

, aus Bzl. harte kleine Prismen, Smp. 75,5°, ll. in den

meisten organischen Lsgs.-Mitteln, wl. in kaltem W. und kaltem Bzl., beim Kochen mit W. zers. Das *Diacetat* und *Dibenzoat* sind Öle, das *Di-p-nitrobenzoat*, C<sub>19</sub>H<sub>14</sub>O<sub>8</sub>N<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>, bildet gelbliche Nadeln vom Smp. 158 bis 159°. Oxydation des *trans*-Dibromids mit CrO<sub>3</sub> + H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> gibt

$$\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{Br} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{COOH}-\text{C}-\text{CH}_2-\text{C}-\text{COOH} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{Br} \quad \text{H} \end{array}$$

*rac-αγ-Dibromglutarsäure*, weiße Nadeln,

ll. in W., A., Ä., wl. in Bzl., Smp. 142 bis 143° (Zers.). Obige Konstitution wird dadurch bewiesen, daß die Säure bei der Red. in verd. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> mit Zn-Staub nicht Glutaconsäure, sondern n-Glutarsäure (Smp. 97,5°, Smp. des Anhydrids 57°) liefert. In derselben Weise, wie beim *trans*-Dibromid beschrieben, wurden aus *cis*-Cyklopentadiëndibromid folgende Verb. erhalten: *cis*-1,4-Dibrom-2,3-dioxyzyklopentan,

$$\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{CH}_2 \quad \text{H} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C}-\text{CHOH}-\text{CHOH}-\text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{Br} \quad \text{Br} \end{array}$$

, weiche, weiße Nadelchen, Smp. 76 bis 77°. Beim

Liegen an der Luft sinkt der Smp. unter W.-Aufnahme auf 65°. *Di-p-nitrobenzoat*, C<sub>19</sub>H<sub>14</sub>O<sub>8</sub>N<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>, gelbliche Warzen oder Pulver, Smp. 147 bis 148°. Neben diesem entsteht wahrscheinlich noch ein zweites, stereoisomeres *cis*-Glycol, das aber nicht isoliert wurde. *Inaktive*

$$\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{COOH}-\text{C}-\text{CH}_2-\text{C}-\text{COOH} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{Br} \quad \text{Br} \end{array}$$

*αγ-Dibromglutarsäure*, weiße Nadelchen,

Smp. 169 bis 170°, identisch mit der von Auwers<sup>1)</sup> beschriebenen Säure. Die Reduktion ergab wiederum Glutarsäure. — Das Cyklopentadiën stellt den einfachsten Fall *benachbarter (konjugierter) Doppelbindungen* vor. Die Resultate der vorstehenden Arbeit beweisen, daß das Br in 1,4-Stellung addiert wird, und bilden somit eine Bestätigung der vom Vf. aufgestellten *Theorie der Partialvalenzen*<sup>2)</sup>. Fa.

V. Thomas. Über die Einwirkung des Quecksilbers auf Methylenjodid<sup>3)</sup>. — Läßt man ein Gemisch von *Methylenjodid* und Hg mehrere

<sup>1)</sup> Ber. 24, 2230; JB. f. 1891, S. 1588. — <sup>2)</sup> Ann. Chem. 306, 96; 308, 333; JB. f. 1899, S. 861 u. 1469. — <sup>3)</sup> Bull. soc. chim. [3] 23, 49–51.

Tage in der Kälte stehen, so bilden sich die schon von Sakuray<sup>1)</sup> beschriebenen Verbb. Die Ggw. von  $\text{Hg}_2\text{J}_2$  ist dabei ganz unnötig. Läßt man  $\text{Hg}$  und  $\text{CH}_2\text{J}_2$  bei etwa  $200^\circ$  aufeinander einwirken, so entsteht außer großen, roten und gelben Kristallen von  $\text{Hg}_2\text{J}_2$  ein Gemisch von  $\text{CH}_4$  und  $\text{C}_2\text{H}_6$ . Fa.

Octave Dony Hénault. Über die Synthese von organischen Substanzen auf elektrischem Wege<sup>2)</sup>. — In dieser Arbeit wird speziell die Synthese des *Jodoforms* behandelt. Dasselbe bildet sich sekundär aus  $\text{HJO}$  und A. nach der Gleichung  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + 5\text{HJO} = \text{CO}_2 + \text{CHJ}_3 + 2\text{HJ} + 4\text{H}_2\text{O}$ . Die Hypojodite werden, da  $\text{HJO}$  eine schwache Säure ist, stark hydrolytisch gespalten sein. Die  $\text{HJO}$  kann infolge ihrer Unbeständigkeit in zweierlei Weise zerfallen.  $\text{OJH} \rightarrow \text{JH}$ ,  $\text{HJO}_3$  und  $\text{HJO} + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} \rightarrow \text{JH}$ ,  $\text{CHJ}_3$ . Von der relativen Geschwindigkeit dieser beiden konkurrierenden Prozesse ist die Jodoformausbau abhängig. Für diese Hypothese spricht das Fehlen jeder anodischen Depolarisation des Jods, wenn man eine Lsg. von  $\text{JK}$  und  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  mit A. versetzt, sowie das Auftreten einer schwachen Depolarisation bei Jod und Alkalicarbonat. Die günstigsten Bedingungen für die Bildung des  $\text{CHJ}_3$  bei der Elektrolyse von Alkalicarbonat und Alkalijodidlsgg. in Ggw. von A. sind auch die vorteilhaftesten für das Entstehen von  $\text{HJO}$  in Abwesenheit von A. Man kann in dem gewöhnlichen chemischen Verfahren die Ausbeute beträchtlich steigern, wenn man der mit Carbonat versetzten Jodlag. Jodid oder Jodat zusetzt. Daß man in der Technik das Jodid oder Jodat zerstöre, sei verkehrt. Die sekundäre Bildung des  $\text{CHJ}_3$  wird direkt bestätigt durch seine Darst. mittels einer Lsg. von Unterjodigsäureanhydrid ohne jede Spur von freiem Jod. Vf. gibt auch die Erklärung, warum man  $\text{CHCl}_3$  bzw.  $\text{CHBr}_3$  nicht durch Elektrolyse von Alkalichlorid- bzw. Alkalibromidlsgg. bei Ggw. von A. erhalten kann. Tr.

K. Elbs und F. Förster. Bemerkungen zu der Abhandlung des Herrn O. Dony-Hénault: Über die Synthese der organischen Substanzen auf elektrischem Wege<sup>3)</sup>. — In der genannten Arbeit<sup>4)</sup> wird eine frühere Arbeit der Vff.<sup>5)</sup> der Kritik unterzogen und sehen sich die Vff. deshalb genötigt, einige ergänzende Bemerkungen zu der elektrolytischen Darst. des *Jodoforms* zu geben. Es handelt sich hierbei zum Teil um eine falsche Auslegung der in der früheren Arbeit der Vff. erlangten Ergebnisse von seiten des genannten Autors und eine dementsprechende Richtigstellung von seiten der Vff. Auch sei die von Dony-Hénault durch einen direkten Beweis gestützte Annahme, daß  $\text{JOH}$  und nicht  $\text{J}$  den A. in  $\text{CH}_3\text{J}$  verwandele, durchaus nichts Neues. Tr.

Marius Otto in Neuilly, Seine. Verfahren zur Gewinnung von Jodoform. [D. R. P. Nr. 109013]<sup>6)</sup>. — Reines *Jodoform* wird in sehr einfacher Weise erhalten, wenn man Ozon in die soda-alkalische Lsg. einer Jodalkaliverb. und einer geeigneten organischen Substanz einleitet. Oett.

<sup>1)</sup> Chem. Soc. J. 37, 658; JB. f. 1880, S. 940. — <sup>2)</sup> Zeitschr. Elektrochem. 7, 57—65. — <sup>3)</sup> Dasselbst, S. 341—343. — <sup>4)</sup> Dasselbst, S. 57; siehe vorangehendes Referat. — <sup>5)</sup> Zeitschr. Elektrochem. 4, 113 u. 268; vgl. JB. f. 1897, S. 1125 u. 1126. — <sup>6)</sup> Patentbl. 21, 522.

C. Schuyten. Über die Zersetzung des Jodoforms in Chloroformlösung<sup>1)</sup>. — Die Menge des abgeschiedenen J steigt mit der disponiblen Menge O bzw. Luft, mit der Verdünnung, mit der Temperatur und mit der Intensität bzw. Dauer der Belichtung. Eine im Dunkeln bei Luftabschluß aufbewahrte Lsg. bleibt unverändert, dagegen geht die infolge Belichtung begonnene Zers. auch im Dunkeln weiter. Die Ggw. von O ist zur Einleitung der Zers. nicht unbedingt nötig, und auch wenn die disponible O-Menge eine viel geringere ist, als die Gleichung:  $2CHJ_3 + 5O = 3J_2 + 2CO_2 + H_2O$  erfordert, kann die Zers. trotzdem eine vollständige sein. *Fa.*

Martin Lehmann. Quantitative Bestimmung des Jodoformgehaltes in Verbandstoffen auf maßanalytischem Wege<sup>2)</sup>. — Nach Vf. wird der Verbandstoff mit Spiritus aethereus erschöpft und dann ein aliquoter Teil der Lsg. nach Zusatz von etwas rauchender  $HNO_3$  und  $\frac{1}{10}$  n- $AgNO_3$ -Lsg. so lange auf dem Wasserbade erwärmt, bis der Geruch nach salpetriger Säure verschwunden ist. Ist die Fl. über dem  $AgJ$  farblos geworden, so verdünnt man nach dem Erkalten mit W. und titriert den  $AgNO_3$ -Überschuß mit Rhodanamon in Ggw. von Eisenaalaun zurück. 1 ccm  $\frac{1}{10}$  n- $AgNO_3$  entspricht 0,0131  $CHJ_3$ . *Tr.*

G. Frerichs. Zur Bestimmung des Jodoforms in Verbandstoffen<sup>3)</sup>. — Vf. hat zu diesem Zwecke die von M. Lehmann empfohlene Methode ein wenig verändert und führt sie in folgender Weise aus: 1 bis 2 g Gaze werden mit 10 bis 20 ccm A. oder Spiritus aethereus übergossen, dann gibt man  $\frac{1}{10}$  n- $AgNO_3$ -Lsg. im Überschusse sowie 10 ccm verd.  $HNO_3$  hinzu und titriert mit  $\frac{1}{10}$  n-CNSK-Lsg. zurück. *Tr.*

E. W. Biron. Einwirkung von Jodäthyl auf Silbernitrat<sup>4)</sup>. — Vf. fand, daß beim Hinzufügen von Jodäthyl zu  $AgNO_3$ , welches mit Sand vermischt war, sich Äthylnitrat bildet. Anders verläuft die Rk. bei Ggw. von Lösungsmitteln. Bei Ggw. von  $H_2O$  gibt ein Teil des entstandenen Esters  $HNO_3$  und  $C_2H_5OH$ , bei Ggw. von A. gibt er  $HNO_3$  und Äthyläther. In einem Falle erreichte die Menge der Verseifungsprodd. 41 Proz., im anderen 72 Proz. des Jodids. Nef<sup>5)</sup> erklärt die Vorgänge bei dieser Rk. durch Annahme einer Methylen-dissoziation, indem  $C_2H_5J \rightleftharpoons CH_3 \cdot CH = + HJ$ ;  $HJ + AgNO_3 = AgJ + HNO_3$ ;  $CH_3 \cdot CH = + HNO_3 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot NO_3$ ;  $CH_3 \cdot CH = + C_2H_5OH = CH_3 \cdot CH_2 \cdot O \cdot C_2H_5$ . Vf. verwirft aber diese Annahme, denn eine Dissoziation müßte ja eine monomol. Rk. sein, während die Versuche von Chiminello<sup>6)</sup> für die Rk. zwischen  $AgNO_3$  und  $C_2H_5J$ , ebenso wie die des Vfs. für  $AgNO_3$  und  $C_6H_5Br$  ergeben haben, daß hier eine bimol. Rk. vorliegt. Den Widerspruch nun mit den Ergebnissen der Untersuchung über die Verseifung des Äthylnitrats mit W., wonach W. den Ester sehr wenig angreift, während hier soviel Verseifungsprodd. gebildet werden, erklärt Vf. dadurch, daß hier W. oder A. auf das Äthyl-nitrat einwirken, während es sich in statu nascendi befindet. *Lw.*

<sup>1)</sup> Belg. Acad. Bull. 1900, S. 625—639. — <sup>2)</sup> Pharm. Zeitg. 45, 143, 522. — <sup>3)</sup> Apoth.-Zeitg. 15, 544. — <sup>4)</sup> J. russ. phys.-chem. Ges. 32, 867—873. —

<sup>5)</sup> Ann. Chem. 309, 144; JB. f. 1899, S. 911. — <sup>6)</sup> Gazz. chim. ital. 25, II, 410; JB. f. 1895, S. 973.

## Nitroso- und Nitroderivate.

A. Hantzsch. Notiz zur Geschichte der Isonitrokörper<sup>1)</sup>. — Diskussion von Prioritäten gegenüber Bamberger. *Fro.*

A. F. Holleman. Notiz zur Geschichte der Isonitrokörper<sup>2)</sup>. — Prioritätsreklamation gegenüber Hantzsch. *Fro.*

Wl. Ipatjew. Über die Reaktion von Nitrosylchlorid mit organischen Verbindungen, welche eine Doppelbindung enthalten<sup>3)</sup>. — Die vorliegende Studie wurde gemacht, um die Rk. von Amylnitrit und HCl auf ungesättigte Verbb. zu Konstitutionsbestimmungen verwendbar zu machen. Diese Arbeit ergibt den Schluß, das alle Verbb., welche die Gruppe „C:CH.“ enthalten, mit Nitrosylchlorid kristallisierte Chlorisonitrosoverb. mit der Gruppe  $\begin{array}{c} \text{C} \cdot \text{C} \\ | \quad | \\ \text{Cl} \quad \text{N} \cdot \text{O} \cdot \text{H} \end{array}$  bilden. Die Konstitution

als Chlorisonitrosoverb. ergibt sich daraus, daß alle diese Stoffe unter Bildung von Hydroxylamin (Reduktion der Fehlingschen Lsg.) aufgespalten werden können. Schon Tönnies und später Wallach haben dies vom *Trimethyläthylen* gezeigt, welches in die Chlorisonitrosoverb.  $(\text{H}_3\text{C})_2 \cdot \text{CCl} \cdot \text{C}(\text{:NOH}) \cdot \text{CH}_3$  übergeht. Das *Hexylenbromid*,  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{CBr} \cdot \text{CHBr} \cdot \text{C}_2\text{H}_5$ , aus Dimethylpropylcarbinol und Brom, wird mit Zinkstaub und A. in *gem. Dimethyläthyläthylen*, Sdp. 65 bis 67°, verwandelt; dieses liefert mit Nitrosylchlorid eine Chlorisonitrosoverb., das *Oxim des Chloräthylisopropylketons*,  $(\text{CH}_3)_2\text{CCl} \cdot \text{C}(\text{:NOH}) \cdot \text{C}_2\text{H}_5$ , farblose Kristalle aus Bzl., Smp. 77 bis 78°. — Brom verwandelt Triäthylcarbinol in *Heptylenbromid*,  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{CBr} \cdot \text{CHBr} \cdot \text{CH}_3$ , dieses geht durch Zinkstaub in *gem. Diäthylmethyläthylen*,  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{C}:\text{CH} \cdot \text{CH}_3$ , Sdp. 96 bis 98°, über, letzteres durch Nitrosylchlorid in das *Oxim des Chlor-gem.-diäthylacetons*,  $(\text{C}_2\text{H}_5)\text{CCl} \cdot \text{C}(\text{:NOH}) \cdot \text{CH}_3$ , Prismen aus Essigäther, Smp. 57 bis 59°, über. — Diäthylmethylcarbinol wird durch Brom in das *Hexylenbromid*,  $\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{CBr}(\text{CH}_3) \cdot \text{CHBr} \cdot \text{CH}_3$ , dieses durch Zinkstaub in *gem. Methyläthylmethyläthylen*,  $\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{C}:\text{CH} \cdot \text{CH}_3$ , Sdp. 69 bis 71°, und letzteres

durch Nitrosylchlorid in das *Oxim des Chlor-gem.-methyläthylacetons*,  $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{NOCl}$ , Smp. 66 bis 67°, verwandelt. Weder Methylpropyläthylen, noch Diamylen, noch Isopropyläthylen liefern mit Nitrosylchlorid kristallisierte Prodd. Dagegen erhält man wieder die analoge Rk. und kristallisierende Prodd. bei Verwendung von *gem. bisubstituierten Allyläthyläthern*. So aus *gem. Dimethylallyläthyläther*,  $(\text{CH}_3)_2\text{C}:\text{CH} \cdot \text{CH}_2\text{OC}_2\text{H}_5$ , die *Isonitrosoverb.*,  $(\text{CH}_3)_2\text{CCl} \cdot \text{C}(\text{:NOH}) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{O} \cdot \text{C}_2\text{H}_5$ , Smp. 79,5 bis 80,5, aus *gem. Diäthylallyläthyläther* die *Isonitrosoverb.*  $\text{C}_6\text{H}_{18}\text{O} \cdot \text{NOCl}$ , Smp. 88 bis 89°, und aus *gem. Methyläthylallyläthyläther* die *Isonitrosoverb.*  $\text{C}_8\text{H}_{18}\text{ONCl}$ , Smp. 67 bis 69°. Ebenso reagieren die *gem. bisubstituierten Allylmalonsäureester* indem *gem. Dimethylallylmalonsäureester*,  $(\text{CH}_3)_2\text{C}:\text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5)_2$ , die *Isonitrosoverb.*  $(\text{H}_3\text{C})_2 \cdot \text{CCl} \cdot \text{C}(\text{:NOH})\text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5)_2$ , Smp. 85 bis 87°, *gem. Diäthylallylmalonsäureester* die *Isonitrosoverb.*  $\text{C}_{14}\text{H}_{24}\text{O}_4\text{NOCl}$ , Smp. 94 bis 96° liefern. —

<sup>1)</sup> Ber. 33, 2542—2543. — <sup>2)</sup> Daselbst, S. 2913—2914. — <sup>3)</sup> J. pr. Chem. [2] 61, 114—129.



Vf. schließt, daß auch Pinen, Dipenten und Sylvestren die Atomgruppierung „C:CH.“ enthalten müssen, da sie mit Nitrosylchlorid kristallisierende Verbb. liefern. Fro.

Wl. Ipatjew. Über Nitrosate<sup>1)</sup>. — Nitrosate sind Stoffe, welche in ihrem Molekül außer der Nitroso- oder Isonitrosogruppe den Rest .O.NO<sub>2</sub> enthalten. Vf. gibt eine Übersicht über die Literatur der Nitrosate und Nitrosite. Von den Äthylenkohlenwasserstoffen ist bisher nur ein Nitrosat, das des Trimethyläthylens, bekannt geworden. Vf. stellt fest, daß auch andere Äthylenkohlenwasserstoffe mit der Gruppe „C:CH.“ kristallisierte Nitrosate bilden. Zur Darst. werden diese Kohlenwasserstoffe in Essigsäure mit Amylnitrit und HNO<sub>3</sub> behandelt. So erhält man aus *gem. Dimethyläthyläthylen* das Nitrosat C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, Smp. 105°, dem die Konstitutionsformel (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>C(ONO<sub>2</sub>).C(:NOH).C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> zukommt, aus *gem. Diäthylmethyläthylen* das Nitrosat C<sub>7</sub>H<sub>14</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, Smp. 80 bis 81°, aus diesem das Nitrolanilid C<sub>7</sub>H<sub>13</sub> $\begin{smallmatrix} \text{NOH} \\ \text{NHC}_6\text{H}_5 \end{smallmatrix}$ , Smp. 123 bis 124°, dessen Chlorhydrat C<sub>13</sub>H<sub>20</sub>N<sub>2</sub>O.HCl und Nitrosoverb. C<sub>7</sub>H<sub>13</sub> $\begin{smallmatrix} \text{NOH} \\ \text{N(NO).C}_6\text{H}_5 \end{smallmatrix}$ , ferner aus *gem. Methyläthylmethyläthylen* das Nitrosat C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, Smp. 85°, dessen Nitrolanilid ein Chlorhydrat C<sub>12</sub>H<sub>18</sub>N<sub>2</sub>O.HCl liefert. — Verschiedene Kohlenwasserstoffe, die die Gruppe „C:CH.“ nicht enthalten, haben bei mehreren Versuchen keine kristallisierten Nitrosate geliefert, dagegen ist ein solches Nitrosat Smp. 104 bis 105° aus *gem. Dimethylallylmalonsäureester* erhalten worden. Vielleicht liefern aber auch ungesättigte Verbb. mit der Gruppe „C:C:“ kristallisierte Nitrosate. Fro.

V. Auger. Über eine neue Art der Darstellung von Nitromethanen<sup>2)</sup>. — Nach Preibisch reagiert chloressigsaures Kali mit Nitrit in konz. wäss. Lsg. unter Bildung von Nitromethan nach der Gleichung: Cl.CH<sub>2</sub>.CO<sub>2</sub>K + KNO<sub>2</sub> + H<sub>2</sub>O = KCl + KHCO<sub>3</sub> + H<sub>3</sub>C.NO<sub>2</sub>. Vf. wendet diese Rk. auf verschiedene α-Bromfettsäuren an und findet, daß in verd. Lsg. die Hydrolyse der Halogenfettsäuren zu Oxy-säuren vorwiegt, daß dagegen in konz. Lsg. und in Ggw. eines Überschusses von Nitrit die Bildung der Nitroverb. bis zu 50 Proz. Ausbeute statthat. Nitroverb. entstehen indessen nicht, sondern statt ihrer Pseudonitrole, wenn das Brom an ein tertiäres Kohlenstoffatom gebunden ist. So erhält Vf. aus α-Brompropionat 50 Proz. Nitroäthan, aus normalem α-Brombutyrat 45 Proz. Nitropropan, aus α-Bromisobutytrat Isopropylpseudonitrol, aus der festen α-Bromisovaleriansäure, (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.CH.CHBr.COOH Nitroisobutan, aus der flüssigen α-Bromisovaleriansäure, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>.CBr(CH<sub>3</sub>).COOH, β-Butylpseudonitrol, Smp. 58°, aus α-Bromheptylat das von Worstall bereits dargestellte Nitrohexan, Sdp. 178 bis 181°, Sdp.<sub>16</sub> 78 bis 80°, D.<sup>4</sup> 0,953, neben α-Oxyheptylsäure, Smp. 65°. Aus α-Brompalmitinsäure ließ sich eine Nitroverb. nicht gewinnen. Fro.

O. Sule. Leitfähigkeit einiger natriumsubstituierter Nitroparaffine<sup>3)</sup>. — Diese natriumsubstituierten Verbb. kann man aus den Nitroparaffinen

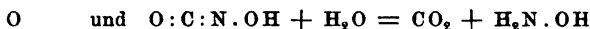
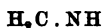
<sup>1)</sup> J. pr. Chem. [2] 61, 129—140. — <sup>2)</sup> Bull. soc. chim. [3] 23, 333—336. — <sup>3)</sup> Zeitschr. physik. Chem. 32, 625—629.

entweder durch alkoh. NaOH oder  $C_2H_5ONa$  bereiten. *Natriumnitromethan*,  $CH_3NaNO_2$ , gelblichweißes Pulver, das beim schnellen Erhitzen oder beim Berühren mit konz.  $H_2SO_4$  explodiert. *Natriumnitroäthan*,  $CH_3CH_2NaNO_2$ , erhält man auch durch Auflösen von Na in Nitroäthan. *Natriumnitropropan*,  $CH_3CH_2CH_2NaNO_2$ , weniger beständig als die obigen Verb. Ähnliches Verhalten zeigte das *Natriumnitroisopropan*,  $(CH_3)_2CNaNO_2$ . Die Darst. von reinem Natriumnitroisobutan gelang nicht. Die ersten Glieder der Nitroparaffinreihe erwiesen sich als bestimmt ausgesprochene Elektrolyte. Bestimmt wurden die mol. Leitfähigkeiten bei den Verdünnungen 1024 und 32, sowie die Differenz  $\Delta = \mu_{1024} - \mu_{32}$ . Es ergab das Na-Salz vom Nitromethan  $\mu_{1024}$  108,6,  $\mu_{32}$  84,4,  $\Delta = 24,2$ , vom Nitroäthan  $\mu_{1024}$  81,9,  $\mu_{32}$  69,0,  $\Delta = 12,9$ , vom Nitropropan  $\mu_{1024}$  80,8,  $\mu_{32}$  67,8,  $\Delta = 13,0$ , vom Nitroisopropan  $\mu_{1024}$  93,1 (?),  $\mu_{32}$  65,0 (?),  $\Delta = 28,1$  (?). Tr.

Wyndham B. Dunstan und Ernest Goulding. Einwirkung von Alkalien auf die Nitroverbindungen der Fettreihe. II. Teil: Reaktionen und Konstitution der Methazonsäure und Bildungsweise der Isoxazole<sup>1)</sup>. — Früher wurde gezeigt, daß Alkalien primäre Nitroverb. in Isoxazole verwandeln, daß aber aus *Nitromethan* und *sekundärem Nitropropan* keine Isoxazole entstehen. Diese Arbeit beschäftigt sich zunächst mit der Einw. von Alkali auf die letzteren zwei Verb. Die Rk. von Alkali auf Nitromethan verläuft sehr heftig unter sehr weitgehender Zers. Wird dagegen Nitromethan successive mit  $NH_3$  behandelt, so läßt sich ziemlich bequem ein Salz  $C_2H_5O_3N_2 \cdot NH_4$  und aus diesem das Silbersalz  $C_2H_5O_3N_2Ag$ , sowie Hg- und Pt-Salz isolieren. Aus diesen Salzen läßt sich die freie Säure darstellen und erweist sich als identisch mit der *Methazonsäure*, Smp. zwischen 60 und 70°, von

Lecco. Der Methazonsäure hat Lecco die Formel  $\begin{array}{c} CH_2.NO \\ \diagup \quad \diagdown \\ CH_2.NO \end{array} O$

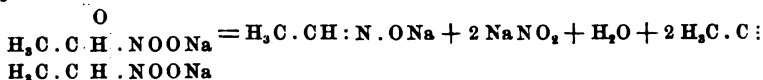
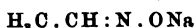
zugeschrieben. Vff. kommen zu einer anderen Formel, da sie als Prodd. der Zers. der Methazonsäure sowohl durch Säuren als auch durch Alkalien  $CO_2$ ,  $NH_2OH$  und  $HCN$  erhalten. Diese Zers. wird folgendermaßen formuliert:



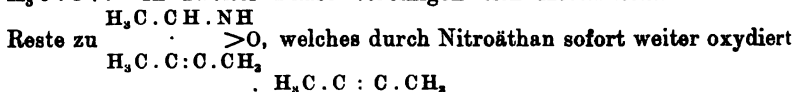
Bei der Oxydation gibt die Methazonsäure dieser Formel entsprechend  $CO_2$ ,  $HCN$  und  $HNO_3$ , bei der Reduktion  $NH_3$  und  $HCOOH$ . Bei vielen Gelegenheiten verwandelt sich die Methazonsäure in ein rotes Harz, das übrigens dieselben Spaltungsprodd. liefert. Die Einw. von Halogenalkylen auf das Silbersalz liefert äußerst unbeständige Ester. Bei der Einw. von Alkali auf *sekundäres Nitropropan* bei 115° entstehen *Aceton*, *Hydroxylamin*, wenig  $HCN$  und *Propylpseudonitrol*. — Zur Erklärung des Mechanismus der Einw. von Alkali auf die Nitroparaffine nehmen Vff. mit Nef an, daß die Nitroparaffine in alkalischer Lsg. sich in einer tautomeren Form befinden, z. B.  $H_3C.C:C:N(O)ONa$ . Bei der Einw. von Alkali auf Nitro-

<sup>1)</sup> Chem. Soc. J. 77, 1262—1271.

äthan soll nun zuerst eine Spaltung und innere Oxydation folgender Art vor sich gehen:



Hierbei entstehen *Nitrit*, W., *Acetaldoximnatrium* und die zwei Reste  $\text{H}_3\text{C}:\text{C}:$ . In zweiter Phase vereinigen sich Acetaldoxim und diese



wird und so *Isoxazol*  $\text{H}_3\text{C}:\text{C}:\text{C}:\text{CH}_2$  liefert. Nebenbei wird *Acetaldoxim*

entwässert und liefert so *Acetonitril*. — Nitromethan würde in alkalischer Lsg. zuerst eine intramolekulare Oxydation erleiden:  $\text{H}_2\text{C}:\text{N}:\text{ONa} \xrightarrow{\text{NaO}} \text{H}_2\text{C}:\text{N}:\text{O} + \text{H}_2\text{C}:\text{NOONa} = \text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{C}:\text{N}:\text{ONa} + :\text{C}:\text{NOONa}$ . Die bei dieser Rk. entstehenden Prodd., nämlich *Formaldoxim* und der ungesättigte Rest  $:\text{C}:\text{NOONa}$ , sollen sich dann zu *Methazonsäure* zusammenlagern. — Das sekundäre *Nitropropan* reagiert jedenfalls auch in der tantomeren Form, welche hydrolytisch gespalten wird:  $(\text{H}_3\text{C})_2\text{C}:\text{NOOH} + \text{H}_2\text{O} = (\text{H}_3\text{C})_2\text{CO} + \text{H}_2\text{NOOH}$ . Die hypothetische Verb.  $\text{H}_2\text{NOOH}$  zerfällt aber weiter:  $2\text{H}_2\text{NOOH} = \text{H}_2\text{NOH} + \text{HNO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ . Wird Nitroäthan mit Zinkstaub und Essigsäure red., so red. das Filtrat Fehlingsche Lsg.; wird aber mit Zinkstaub in alkalischer Lsg. red., so ist das Filtrat ohne Einw. auf die Fehlingsche Lsg. Fro.

Heinrich Biltz und Erich Kedesdy. Nitrotrijodäthylen und Dinitrodijodäthylen<sup>1)</sup>. — Das sogenannte *Trijodvinylnitrat*,  $\text{J}_2\text{C}:\text{CJ}:\text{O}:\text{NO}_2$ , welches Nef bei der Einw. von rauchender  $\text{HNO}_3$  auf Dijodacetylen oder Tetrajodäthylen erhalten hat, ist identisch mit dem *Nitrotrijodäthylen*,  $\text{J}_2\text{C}:\text{CJ}:\text{NO}_2$ , das Biltz durch Einleiten von salpetriger Säure in eine Lsg. von Dijodacetylen dargestellt hat. Die auf beiden Wegen dargestellten Verbb. schmelzen bei  $107^\circ$  (Nef hat  $109$  bis  $110^\circ$  angegeben) und entsprechen im Jodgehalt der Formel des Nitrotrijodäthylens. Daß ein Nitrokörper und nicht etwa ein Nitrit vorliegt, wird dadurch wahrscheinlich, daß der Körper gegen verd. alkoh. KOH, sowie gegen Säuren beständig ist. Erst durch Brom bei  $100$  bis  $110^\circ$  wird die Verb. in Hexabromäthan übergeführt. Gegen die Nitroformel kann angeführt werden, daß die Verb. mit konz. KOH Nitrit abspaltet und bei der Reduktion mit Natriumamalgam  $\text{NH}_3$  liefert; indessen verlaufen beide Rkk. unter völliger Zerstörung des Nitrokörpers, und ferner liefern Nitromethan, Chlorpikrin und Nitroäthan dieselben Rkk. — Während kalte rauchende  $\text{HNO}_3$  Tetrajodäthylen im wesentlichen in Nitrotrijodäthylen überführt, verwandelt warme  $\text{HNO}_3$  das Tetrajodäthylen bis zu 25 Proz. in eine neue Verb., das *Dinitrodijodäthylen*,  $\text{C}_2\text{J}_2\text{N}_2\text{O}_4$ , Kristallnadelchen, Smp.  $68$  bis  $69^\circ$  aus verd.

<sup>1)</sup> Ber. 33, 2190—2196.

Essigsäure. Dieser Stoff zers. sich heftig mit KOH, mit warmer konz. KOH unter Explosion und ist auch für sich nicht lange haltbar. — Versuche zur Darst. der Nitrojäthylene mittels  $\text{AgNO}_2$ ,  $\text{N}_2\text{O}_4$  und  $\text{NO}_2$  ergaben bisher wenig befriedigende Resultate. Fro.

## Alkohole.

R. Grassini. Über eine neue Farbenreaktion des Alkohols<sup>1)</sup>. — Beim Übersichten einer mit KCNS versetzten, verd.  $\text{CoCl}_2$ -Lsg. mit A. färbt sich dieser himmelblau. Ggw. von Ni hindert die Rk. nicht, welche anscheinend auf einer Reduktion des Co-Salzes beruht, da auf Zusatz von  $\text{H}_2\text{O}_2$  die Färbung verschwindet. Ebenso wie Äthylalkohol verhalten sich auch Methyl-, Amyl- und Isobutylalkohol, während Ä. und Ester diese Farbenrk. nicht geben. Man kann daher auf diese Weise A. auch in wasserhaltigen Äthern, Fruchtesenzen des Handels usw. nachweisen. Zu dem Ende versetzt man 2 bis 3 ccm einer  $\text{CoCl}_2$ -Lsg. mit 2 bis 3 ccm einer KCNS-Lsg. und gibt dann mittels einer Pipette den zu prüfenden Ester oder Ä. hinzu. Bei Ggw. von A. ist nach einigem Stehen die obere Schicht mehr oder weniger intensiv blau gefärbt, besonders deutlich an der Berührungsstelle der beiden Fl. Wt.

R. Grassini. Beiträge zur Notiz über eine neue Farbenreaktion des Alkohols<sup>2)</sup>. — Die seitherigen Versuche des Vfs., eine Erklärung für die von ihm angegebene Farbenrk.<sup>3)</sup> zu finden, haben bis jetzt nur ergeben, daß es sich dabei nicht etwa um die Bildung eines wasserfreien Co-Salzes handelt. Denn wenn auch wasserfreier A. festes  $\text{CoCl}_2$  unter Blaufärbung löst, so bleibt doch dieses Salz beim Lösen in verd. A. rosa gefärbt, und erst auf Zusatz auch nur eines Tropfens der wäss. KCSN-Lsg. tritt die charakteristische Blaufärbung ein. Wt.

Gg. Heinrich. Über das magnetische Verhalten von Alkoholen<sup>4)</sup>. — Vf. zieht aus seinen Untersuchungen über das magnetische Verhalten von Alkoholen folgende Schlüsse. Sämtliche Alkohole zeigen Diamagnetismus. Derselbe hängt von der Feldstärke  $H$  so ab, daß bei einer und derselben Substanz mit wechselnder Feldstärke ihr Prod. in dem Molekularmagnetismus  $kM$ , also  $kMH$ , konstant bleibt. Dieses Prod. ist eine für verschiedene Alkohole individuelle, nicht rein additive, sondern konstitutive Konstante. Wt.

De Forcrand. Über die Acidität der Alkohole<sup>5)</sup>. — Vf. hat folgende Einflußkoeffizienten für C und H bestimmt:  $\text{C} = +3,01$ ,  $\text{H} = -2,88$ . Hieraus ergibt sich:  $\text{CH} = +0,13$ ,  $\text{CH}_2 = -2,75$ ,  $\text{CH}_3 = -5,63$ . Unter Benutzung des für (OH) ermittelten Wertes müßte man für die homologen einwertigen normalen Alkohole berechnen:  $\text{CH}_3\text{OH} + 34,07 - 5,63 = +28,44$ , ferner  $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_n-\text{OH} \dots + 28,44 - n \times 2,75$ , d. h. ein Alkohol  $\text{C}_{11}$  würde keine Acidität mehr

<sup>1)</sup> L'Orosi 23, 224—225; Ref. Chem. Centr. 71, II, 821. — <sup>2)</sup> L'Orosi 23, 297—298; Ref. Chem. Centr. 71, II, 1293. — <sup>3)</sup> L'Orosi 23, 224—225, siehe vorstehendes Ref. — <sup>4)</sup> Sitzungsber. Akad. d. Wiss. Wien 1900, S. 106; Sitzungsber. Bayr. Akad. d. Wiss. 1900, S. 33—36; Ref. Chem. Centr. 71, II, 156. — <sup>5)</sup> Compt. rend. 130, 1758—1761.

zeigen. Bei offenen Ketten scheint aber der Einfluß jedes Atomes oder Radikales in dem Maße, wie sich dieselben von OH entfernen, sich zu vermindern. Um diese Verminderung kennen zu lernen, hat Vf. Malonsäure und Bernsteinsäure einerseits und Trimethylcarbinol andererseits geprüft und stellt auf Grund seiner Versuche folgende Regel auf: Ist eine funktionelle Gruppe in offener Kette mit Atomen oder Radikalen verbunden, so ist ihr Einfluß nicht mehr als  $0,56^n$  des normalen Einflusses. Hierbei bezeichnet (n) den Platz in der Kette von der funktionellen Gruppe aus gerechnet. Dieser Regel gemäß würden für Methyl-, Äthyl-, Propyl-, Butyl- und Amylalkohol die Werte + 29,71, 28,17, 28,02, 27,93 und 27,89 sich berechnen. Der Grenzwert dieser Reihe wird + 27,85 sein, für die sekundären Alkohole würde der Grenzwert + 27,6 sein. Die 3 Alkohole mit 4 C (primär, sekundär und tertiär) liefern die Werte + 27,93, + 27,75 und + 27,62, d. h. die Acidität nimmt ab, während bei den Gruppen  $-\text{CH}_2\text{CH}$ ,  $=\text{CHOH}$  und  $\equiv\text{COH}$  (+ 31,32, + 34,2, + 37,08) die Acidität zunimmt. Für Glycerin berechnet sich der Wert + 32,28, für Erythrit + 32,76; diese Werte sind höher als diejenigen, die sich für die einwertigen Alkohole ergeben, was mit den Neutralisationswärmen gut übereinstimmt. Tr.

A. J. J. Vandeveld. Untersuchungen über Plasmolyse; Bestimmung der Giftigkeit von Alkoholen<sup>1)</sup>. — Vf. studierte den Einfluß der verschiedenen Alkohole auf die lebende Pflanzenzelle, wobei ihm die anthocyanreichen Zellen einer roten Zwiebel als Versuchsobjekt dienten, welche die Erscheinungen der Plasmolyse sehr gut zeigen und damit erkennen lassen, ob die Pflanzenzelle noch lebend oder abgestorben ist. Er fand, daß die Giftigkeit bei den einatomigen Alkoholen mit dem Mol.-Gew. zunimmt. Amylalkohol ist ungefähr doppelt so giftig wie Isobutylalkohol und viel giftiger als Äthylalkohol; n-Propylalkohol ist giftiger als Isopropylalkohol. Die Giftigkeit ist im allgemeinen noch einmal so stark, wenn die Alkohole in W. gelöst sind, als ohne Verdünnung. Ältere Zellen sind etwas widerstandsfähiger gegen die Alkohole als jüngere. Wt.

Th. Roman und G. Delluc. Über die Gegenwart von Zink in gewissen Alkoholen<sup>2)</sup>. — Gelegentlich des Nachweises von Urobilin im Harn mittels Zinksalzen hatten Vff. die Beobachtung gemacht, daß gewisse Handelsalkohole infolge ihres Zn-Gehaltes mit Urobilin die für dieses charakteristische Fluorescenz zeigten. Vff. haben durch weitere Versuche Zn in gewissen Alkoholen nachgewiesen, die in verzinkten Gefäßen aufbewahrt worden waren. Urobilin ist umgekehrt ein sehr empfindliches Reagens für Zinksalze. In 1 l A. konnten Vff. 6,4 mg Zn nachweisen. Zum Nachweis von Zn gibt man zu der auf Zn zu prüfenden Fl. 2 ccm einer Chlf.-Lsg. des Urobilins und 5 ccm absoluten A. Tr.

K. Elbs und O. Brunner. Untersuchungen über die elektrolytische Oxydation fetter Alkohole<sup>3)</sup>. — Vff. haben die Oxydationsvorgänge studiert, welche sich abspielen, wenn einwertige Fettalkohole in

<sup>1)</sup> Handelingen v. III. Vlammsch Natuuren Geneeskündig Congres. Antwerpen 1899; Ref. Chem. Centr. 71, I, 481. — <sup>2)</sup> J. Pharm. Chim. [6] 12, 265–267. — <sup>3)</sup> Zeitschr. Elektrochem. 6, 604–609.

wäss., durch  $\text{H}_2\text{SO}_4$  leitend gemachter Lsg. an Anoden aus Pt, platinisiertem Pt und  $\text{PbO}_2$ , der Stromwirkung ausgesetzt werden. Den Kathodenraum bildete ein mit verd.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  gefüllter Glaszylinder, den Anodenraum eine verschlossene, mit Gasableitungsrohr und Thermometer versehene Tonzelle. Die Kathode bestand aus einem Ni-Drahtnetz. Von den entweichenden Gasen wurde  $\text{CO}_2$  gewichtsanalytisch, O und CO gasanalytisch bestimmt. Für die in der Anodenflüssigkeit enthaltenen Bestandteile geben Vff. geeignete Bestimmungsmethoden an. *Methylalkohol* (160 g A. + 49 bis 98 g  $\text{H}_2\text{SO}_4$  in 1 l W.) gaben an einer Pt-Anode bei einer Stromdichte  $D_{100}$  von 3,75 bei  $30^\circ$  über 80 Proz. Stromausbeute an *Formaldehyd*. Durch platinisierte Pt-Anode oder  $\text{PbO}_2$ -Anode wird die Aldehydmenge zugunsten der  $\text{CO}_2$  vermindert. Die Menge der gebildeten Ameisensäure beträgt höchstens  $\frac{1}{20}$  des gleichzeitig auftretenden Aldehyds, ist am reichlichsten an der Pt-Elektrode. CO ist lediglich Nebenprod.,  $\text{CO}_2$  erhält man am meisten mit der  $\text{PbO}_2$ -Anode. Bei der Oxydation des *Äthylalkohols* entstehen  $\text{CH}_3\text{COH}$ ,  $\text{CH}_3\text{COOH}$  und  $\text{CO}_2$ . An der blanken Pt-Anode ist *Essigsäure* das Hauptprod. (80 Proz. Stromausbeute), Aldehyd Nebenprod. Bei *n-Propylalkohol* tritt Aldehyd noch mehr zurück und kann nur bei niedrigen Stromdichten sich in quantitativ bestimmbarer Menge bilden, *Propionsäure* ist Hauptprod., CO ein unerhebliches,  $\text{CO}_2$  ein völlig zurücktretendes Nebenprod. *Isoamylalkohol* liefert als Hauptprod. *Isovaleriansäure*, Isovaleraldehyd fehlt ganz. Eine  $\text{PbO}_2$ -Anode bewirkte allein schon, ohne Stromzuführung, die Bildung der Isovaleriansäure aus Isoamylalkohol. Bei *Isopropylalkohol* ist *Aceton* Hauptprod. (70 Proz.), als Nebenprodd. entstehen  $\text{CH}_3\text{COOH}$ ,  $\text{HCOOH}$  und  $\text{CO}_2$ . Tr.

Gustav Glock in Berlin. Verfahren zur Darstellung von Methylalkohol und Formaldehyd durch Oxydation von Methan. [D. R.-P. Nr. 109 014] <sup>1)</sup>. — Beim Überleiten von Methan mit einer zur vollkommenen Verbrennung ungenügenden Menge Luft über glühendes Cu, Asbest oder Bimsstein erhält man *Methylalkohol* und *Formaldehyd*. Statt des Methans können auch Koksofen- oder Leuchtgas zur Verwendung gelangen. Oett.

Nach einem weiteren Patent desselben: „Verfahren zur Darstellung von Äthylalkohol, Acetaldehyd und Essigsäure durch Oxydation von Äthan“ [D. R.-P. Nr. 109 015] <sup>2)</sup>, erhält man durch Behandeln von Äthan oder äthanhaltigen Gasgemischen nach dem vorstehenden Patent Äthylalkohol, Acetaldehyd und Essigsäure. Oett.

H. Quantin. Über die Nichtexistenz des Methylalkohols im Rum <sup>3)</sup>. — Vf. hat unverfälschten Rum auf *Methylalkohol* geprüft, diesen aber nicht darin nachweisen können. Tr.

Jules Wolff. Anwesenheit von Methylalkohol in den vergorenen Säften verschiedener Früchte <sup>4)</sup>. — Nach Vf. existiert der *Methylalkohol* in verschiedenen Pflanzen vor der Gärung, entsteht jedoch hauptsächlich während der Gärung einer großen Anzahl von Früchten. Bei den Johannisbeeren läßt sich vor der Gärung der Methylalkohol in der destillierten Fl. nachweisen. Die Menge desselben ist wesentlich

<sup>1)</sup> Patentbl. 21, 523. — <sup>2)</sup> Dasselbst. — <sup>3)</sup> J. Pharm. Chim. [6] 12, 505—507. — <sup>4)</sup> Compt. rend. 131, 1323—1324.

nach der Gärung vermehrt. An anderen vom Vf. untersuchten Früchten (Pflaumen, Mirabellen, Kirschen, Äpfeln) ließ sich der Methylalkohol nicht vor, sondern erst nach der Gärung nachweisen. Bei den genannten Früchten beträgt die Menge des Methylalkohols etwa 1 Proz. des bei der Gärung entstehenden Äthylalkohols. Bei Weintrauben, die man ohne Kamm vergären läßt, beträgt die Menge höchstens 0,03 Proz.; sind dieselben mit Kamm vergoren, 0,15 bis 0,6 Proz. Alkohol, der aus kristallisiertem weißen Zucker durch Einw. von Weinferment entsteht, ist frei von  $\text{CH}_3\text{OH}$ . Rum, Whisky, sowie Handelsalkohole enthalten keinen  $\text{CH}_3\text{OH}$ , während gewisse alkoh. Fll., die aus Früchten bereitet werden, solchen enthalten können. *Tr.*

S. P. Mulliken und Heyward Scudder. Nachweis von Methylalkohol in Gemischen<sup>1)</sup>. — Vff. hatten früher<sup>2)</sup> eine Methode zum Nachweise von *Methylalkohol* beschrieben, die sich darauf gründete, daß der genannte Alkohol zu  $\text{HCOH}$  oxydiert und dann mit Resorcin zu einer gefärbten Verb. kondensiert wurde. Nach E. Jandrier<sup>3)</sup> soll Acrolein dieselbe Rk. geben, und schlägt genannter Autor deshalb anstatt des Resorcins die Verwendung von Gallussäure vor. Vff. haben nun diese modifizierte Methode eingehend geprüft und halten dieselbe für unzulässig. Zu ihrer früheren Mitteilung machen sie noch folgende ergänzende Bemerkungen. Zur Prüfung soll man nur das bei 50 bis 100° siedende Dest. benutzen, das eine klare, farblose Lsg. gibt, wenn man es mit 2 bis 3 Voll. W. schüttelt. Mit der Fl. soll man ferner vor der Oxydation mittels der Cu-Spirale einen blinden Versuch machen, indem man 2 ccm der Fl., die mit 1 Tropfen 0,5%iger Resorcinlsg. versetzt ist, in einem Reagenzglas über konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  schichtet. Entsteht hierbei eine Fällung oder ein gefärbter Ring, so erfordert die Fl. noch eine weitere Behandlung. Eine solche ist ferner nötig, wenn die Fl. Phenole, Alkaloide oder organische Basen enthält. Vff. beschreiben nun in ihrer Mitteilung spezielle Fälle und weisen darauf hin, welche Vorbehandlung eventuell ihrer Methode vorausgehen hat. *Tr.*

L. Schlein. Vergleich der deutschen und englischen Vorschriften für Denaturierungs-Holzgeist<sup>4)</sup>. — Vf. zeigte durch Vergleich der deutschen und englischen Vorschriften für *Denaturierungs-Holzgeist*, daß, abgesehen von den verschiedenen Bestimmungen bezüglich der Farbe, alkalischen Rk., des Gehalts an Estern, sich eine ziemliche Übereinstimmung für die Zus. der beiden Marken ergibt. *Wt.*

Fritz Krüger. Über Vorkommen von Chlorverbindungen im käuflichen „reinen“ Methylalkohol<sup>5)</sup>. — Vf. wies darauf hin, daß der von ihm zur Darst. von Formaldehyd verwendete *Methylalkohol* sich zeitweilig durch das Vorhandensein von *Cl-Verbb.* verunreinigt erwies. Er empfiehlt deshalb, unter die allgemeinen Lieferungsbedingungen für Methylalkohol auch die aufzunehmen, daß derselbe absolut frei von *Cl-Verbb.* sein muß. *Wt.*

Wilhelm Keller. Die Verarbeitung von Zuckerabfall auf Alkohol<sup>6)</sup>. — Vf. bespricht die verschiedenen Bedingungen zur Erzielung eines

<sup>1)</sup> Amer. Chem. J. 24, 444–452. — <sup>2)</sup> Daselbst 21, 266; vgl. JB. f. 1899, S. 877. — <sup>3)</sup> Ann. Chim. anal. appl. 4, 156; vgl. JB. f. 1899, S. 878. — <sup>4)</sup> Chemikerzeit. 24, 795–796. — <sup>5)</sup> Chem. Ind. 23, 91–92. — <sup>6)</sup> Deutsche Chemikerzeit. 15, 18.

hohen *Alkoholertrages* bei der Verarbeitung der Melasse, des Zuckerabfalls in den Zuckerfabriken, auf *Alkohol*. Wt.

F. Slater Price. Reaktion zwischen Äthylalkohol und Salzsäure <sup>1)</sup>. — Die vorliegenden Untersuchungen wurden ausgeführt, um die Reaktionsgeschwindigkeit zwischen *Äthylalkohol* und Salzsäure zu bestimmen. Bei Bestimmung der Gleichgewichtskonstanten stellte sich heraus, daß dieselben mit der Menge der angewandten Säure variieren. Die Konstanten ( $a$ ) wurden nach der Gleichung berechnet:  $a = (A - x)(B - x)/(C + x)(D + x)$ , wobei  $A$ ,  $B$ ,  $C$  und  $D$  die Konz. des A., der Säure, des W. und des Esters bei Beginn der Rk. sind und  $x$  die Menge des bei erreichtem Gleichgewicht frisch gebildeten Esters. Bestimmungen wurden gemacht bei 77°, 99° und 129,5°. Der Wert von  $A$  nimmt ab, wenn der Betrag an Säure zunimmt. Die erzielten Resultate des Vfs. stimmen sehr gut mit der Gleichung:  $dx/d\theta = k_1(A - x)(B - x)^2 - k_2(C + x)(D + x)(B - x)$ , überein.  $k_1$  und  $k_2$  sind die Geschwindigkeitskonstanten der direkten und umgekehrten Rk.,  $x$  die Beträge des nach der Zeit  $\theta$  gebildeten Esters, und  $A$ ,  $B$ ,  $C$ ,  $D$  bezeichnen wieder wie oben die Konz. des A. usw. Der katalytische Effekt der H-Ionen ist als proportional angenommen zur Menge  $(B - x)$  der vorhandenen Säure. Die Werte von  $k_1$  sind besonders dann richtig, wenn bei Beginn kein W. vorhanden ist; ist solches aber vorhanden, so nehmen die Werte von  $k_1$  ab, wenn  $\theta$  zunimmt.  $k_1$  nimmt ferner ab, wenn die Konz. der Säure zunimmt. Die Reaktionsgeschwindigkeit nimmt stark mit der Temperatur zu, und diese Zunahme ist relativ größer als bei Einw. organischer Säuren auf A. Bsch.

E. Charon und Paix-Séailles. Über das Glycolmonoiodhydrin <sup>2)</sup>. — Als Bouttlerow und Ossokin auf *Glycolmonoiodhydrin*  $(\text{CH}_3)_2\text{Zn}$  bzw.  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Zn}$  einwirken ließen, gelangten sie zu sekundären Propyl- und Butylalkoholen und vermuteten deshalb, daß dem Jodhydrin die Formel einer Äthylidenverb.  $\text{CH}_3 \cdot \text{CH} < \text{J}^{\text{OH}}$  zukommt. Inzwischen sind diese Derivate durch direkte Bindung von Hydraziden an Aldehyde gewonnen worden und haben sich als sehr unbeständige, selbst unter vermindertem Drucke nicht ohne Zers. destillierbare Körper erwiesen. Die von V. Meyer und Demuth einerseits und von L. Henry andererseits beobachtete Tatsache, daß bei Einw. von  $\text{NOOAg}$  auf Monoiodhydrin diprimäres Nitroäthanol,  $\text{CH}_3\text{NO}_2 \cdot \text{CH}_2\text{OH}$ , entsteht, spricht wieder zugunsten der Formel  $\text{CH}_3\text{J} \cdot \text{CH}_2\text{OH}$  für das Jodhydrin. Um diesen Widerspruch aufzuklären, ließen Vff. auf das Jodhydrin wäss.  $\text{KOH}$  bzw. trockenes  $\text{Pb}(\text{OH})_2$  reagieren. Im ersten Falle entstand ein Gas, welches die Eigenschaften von Äthylenoxyd besaß, und neben diesem resultierte ein dem Aldolharz ähnliches Prod. Die Einw. von  $\text{Pb}(\text{OH})_2$  führte zu  $\text{CH}_3\text{COH}$  in nahezu theoretischer Ausbeute. Bei der von Bouttlerow und Ossokin beschriebenen Rk. entzieht  $(\text{CH}_3)_2\text{Zn}$  zuerst  $\text{HJ}$  unter Bildung von Vinylalkohol, der dann Aldehyd gibt. Überschuß von  $(\text{CH}_3)_2\text{Zn}$  liefert hierauf mit dem entstandenen Aldehyd den sekundären A. Außerdem entsteht durch Einw. von  $\text{HJ}$  auf  $(\text{CH}_3)_2\text{Zn}$  Methan. Die von V. Meyer und Demuth beschriebene Rk.

<sup>1)</sup> Chem. News 82, 265—266. — <sup>2)</sup> Compt. rend. 130, 1407—1409.



ist ein einfacher Substitutionsprozeß. Nach L. Henry soll bei dieser Rk. noch eine flüchtige Säure, vermutlich  $\text{CH}_3\text{COOH}$ , entstehen, deren Entstehung auf eine sekundäre Rk. zurückzuführen sein wird, indem  $\text{AgNO}_2$  auf eine kleine Menge gebildeten Aldehyd einwirkt. Versuche der Vff., bei denen durch Umsetzung des Jodhydrins mit  $\text{NH}_3$ , Anilin, Phenylhydrazin, Hydroxylamin entsprechende Aldehydverb. (Hydrazone, Oxime) erwartet wurden, verliefen negativ, indem das Jodhydrin mit  $\text{CH}_3\text{J}$  reagierte. Monochlorhydrin wurde durch  $\text{Pb}(\text{OH})_2$  nicht angriffen.

Tr.

Firma E. Merk in Darmstadt. Verfahren zur Darstellung von Isopropylalkohol und Pinakon aus Aceton. [D.R.-P.Nr. 113 719]<sup>1)</sup>. — Man erhält *Isopropylalkohol* und *Pinakon* durch elektrolytische Reduktion von Aceton in wäss. alkalischer oder besser saurer Lsg. Unter entsprechenden Bedingungen kann man aus 100 kg Aceton 40 kg Isopropylalkohol und 20 kg Pinakon erhalten.

Oett.

E. Charon und C. Paix-Séailles. Über ein Zersetzungsprodukt eines Glycerindijodhydrins<sup>2)</sup>. — Das durch Lösen von Jod in Allylalkohol entstehende *Glycerindijodhydrin*,  $\text{CH}_2\text{J} \cdot \text{CHJ} \cdot \text{CH}_2\text{OH}$ , gibt unter HJ-Verlust nach Hübner und Lellmann eine Verb.  $\text{C}_3\text{H}_5\text{JO}$ , deren wahre Natur von genannten Forschern nicht erkannt wurde. Diese weiße, bei  $160^\circ$  schm., in feinen Nadeln kristallisierende Verb. kann kein Epijodhydrin,  $\text{CH}_2\text{J}-\underset{\text{O}}{\text{CH}}-\text{CH}_2$ , sein, da sie kein W. oder

keine Säuren bindet. Ferner handelt es sich in der genannten Verb. auch nicht um einen der beiden jodierten Allylalkohole:  $\text{CHJ} : \text{CH} \cdot \text{CH}_2\text{OH}$  oder  $\text{CH}_2 : \text{CJ} \cdot \text{CH}_2\text{OH}$ , da die Verb. durch Chloride oder Anhydride von Säuren nicht esterifiziert wird. Es liegt vielmehr ein *Para-β-Jodpropionaldehyd*,  $(\text{CH}_2\text{J} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CHO})_3$ , in der erwähnten Verb. vor, der aus dem zunächst entstehenden unbeständigen Vinylderivat  $\text{CH}_2\text{J} \cdot \text{CH} : \text{CHOH}$  sich bildet, indem die neben dem Aldehyd vorhandene HJ den ursprünglichen Aldehyd polymerisiert. Der polymere Jodpropionaldehyd red. Fehlingsche Lsg. nicht, verd. Säuren greifen ihn nicht an, konz. verharzen ihn unter Jod-Entw. Beim Erhitzen mit KOH entsteht Metacrolein.

Tr.

Einar Biilmann. Über die Einwirkung von Allylalkohol auf Kaliumplatochlorid<sup>3)</sup>. — Die Einw. von *Allylalkohol* auf Kaliumplatochlorid erfolgt nach der Gleichung:  $\text{C}_3\text{H}_5\text{OH} + \text{K}_2\text{PtCl}_4 = \text{KCl} + \text{Cl}(\text{C}_3\text{H}_5\text{OH})\text{PtCl} = \text{ClK}$ . Wenn das hierbei sich bildende *Kaliumplatosemiallylalkoholchlorid* sich auch nicht isolieren läßt, so gelingt doch der Nachweis, daß die Rk. auf solche Weise verlaufen ist, durch Behandeln des Einw.-Prod. von Allylalkohol auf Kaliumplatochlorid mit Platodiamminchlorid. Man erhält dann *Platodiamminplatosemiallylalkoholchlorid*,  $\text{Pt}[(\text{NH}_3)(\text{NH}_3)\text{Cl} : \text{Cl} \cdot \text{Pt}(\text{C}_3\text{H}_5 \cdot \text{OH})\text{Cl}]_2$ , strohgelbe mikroskopische, verfilzte Nadeln, ziemlich ll. in W. Beim Umkristallisieren aus verd. HCl wird es zum Teil in *Magnussalz* umgewandelt. Auch die bei der Einw. von Allylalkohol auf Kaliumplatochlorid entstehende Lsg. von Kaliumplatosemiallylalkoholchlorid gibt beim Behandeln mit

<sup>1)</sup> Patentbl. 21, 1348. — <sup>2)</sup> Compt. rend. 130, 1631—1633. — <sup>3)</sup> Ber. 33, 2196—2201.

Ammoniakwasser *Magnussalz*. Mit Alkaloidsalzen gibt die Lsg. des Kaliumplatosemiallylkoholchlorids schwerl. oder unl. Niederschläge. *Cinchoninsalz*,  $C_{19}H_{27}N_2O [HCl_2 Pt (C_3H_5 \cdot OH) Cl]_2$ , blaßgelbes, mikrokristallinisches Pulver.

Julius Sand und K. A. Hofmann. Einwirkung von Allylalkohol auf Mercurisalze<sup>1)</sup>. — Bei der Einw. von Allylalkohol auf Mercurisalze in saurer Lsg. entstehen *Allenquecksilbersalze* von der allgemeinen Formel  $X-Hg-C_3H_5$ . Dieselben gehen beim Lösen in Alkalilaugen unter Aufnahme von W. in *Allylalkoholquecksilbersalze* von der allgemeinen Formel  $X-Hg-CH=CH-CH_2-OH$  über. Auffallend ist die hervorragende Beständigkeit dieser beiden Körperklassen gegen KCN,  $H_2S$ , J und JK. Sie werden nur durch starke HCl in der Hitze zers., aber der hierbei primär abgespaltene Allylalkohol wird sogleich weiter verändert. *Allenquecksilbersalze*: *Nitrat*,  $NO_3-Hg-CH=C=CH_2$ , aus Allylalkohol und Mercurinitrat in Ggw. von 20% iger  $HNO_3$ , große harte Kristalldrüsen, so gut wie unl. in W. und den organischen Solventien. Läßt man Allylalkohol und Mercurinitratlsg. sehr lange stehen, so wird aus dem Filtrat des Allenquecksilbernitrats durch W. ein gelbstichiges, weißes *Nitrat*,  $(NO_3-Hg)(HO-Hg)C_3H_4O$ , gefällt, welches auf Zusatz von Alkalien schwarz wird. *Saures Sulfat*,  $SO_4H-Hg-C_3H_5$ , farblose Kristallkrusten. *Chlorid*,  $HgCl_2 \cdot 2 Cl-Hg-C_3H_5$ , weiße, flockige Masse. *Allylalkoholquecksilbersalze*: *Chlorid*,  $Cl-Hg-CH=CH-CH_2-OH$ , feiner, weißer, kristallinischer Niederschlag. *Bromid*,  $Br-Hg-C_3H_5O$ , dichtes, schweres, weißes Kristallpulver. *Jodid*,  $J-Hg-C_3H_5O$ , feine Kristallfitter. *Cyanid*,  $CN-Hg-C_3H_5O$ , dicke, weiße Fällung. Die alkalische Lsg. des Allenquecksilbernitrats gibt mit  $H_2S$  ein sehr beständiges Sulfid und mit  $CO_2$  ein basisches Carbonat. Wt.

E. Wagner junior. Über Allylmethylisopropylcarbinol<sup>2)</sup>. — Um den noch fehlenden dritten theoretisch möglichen, ungesättigten, das Radikal Allyl enthaltenden A. von der Formel  $C_8H_{15}OH$  zu erhalten, behandelte der Vf. Methylisopropylketon und Allyljodid mit Zn.

Es wurde *Allylmethylisopropylcarbinol*,  $\begin{matrix} C_3H_5 \\ \diagdown \\ CH_3 \\ \diagup \\ C_3H_7 \end{matrix} C.OH$ , farblose, bewegliche, terpentinähnlich riechende Fl., Sdp. 155,6° (korr.),  $D_{20}^{20}$  0,850 59,  $D_{20}^{20}$  0,851 68, in W. unl., erhalten. Durch Oxydation mit 1% iger  $KMnO_4$ -Lsg. wurde das entsprechende Glycerin, die *Dihydroxylverb. des Allylmethylisopropylcarbinols*,  $\begin{matrix} C_3H_7 \\ \diagdown \\ C(OH) \cdot CH_2 \cdot CH \\ \diagup \\ CH_3 \end{matrix} \begin{matrix} OH \\ \\ CH_2OH \end{matrix}$ , dicke sirupartige Fl., ll. in A. und W., schwerer in Ä., gebildet. Beim Erhitzen des Glycerins mit Acetanhydrid im zugeschmolzenen Rohr auf 100° während 24 Stunden wurde der *Acetylerster*,  $C_8H_{15}(OC_2H_5O)_3$ , gewonnen. Die Oxydation des Carbinols zur Methylisopropyläthylmilchsäure konnte aus Mangel an Material nicht ausgeführt werden. Lw.

J. Bertram und J. Helle. Über Isofenchylalkohol<sup>3)</sup>. — Vff. beschreiben von ihnen dargestellte Derivate des *Fenchylalkohols* und

<sup>1)</sup> Ber. 33, 1358—1364. — <sup>2)</sup> J. russ. phys.-chem. Ges. 32, 794—797. —

<sup>3)</sup> J. pr. Chem. [2] 61, 293—306.

*Isofenchylalkohols.* Der *Fenchylalkohol* wurde aus d-Fenchon durch Reduktion mit Na und A. dargestellt, derselbe durch Behandeln mit  $\text{PCl}_5$  in P. Ä.-Lsg. und durch Eintragen des so gewonnenen Fenchylchlorids in siedendes Chinolin in *Fenchen* übergeführt und dieses durch Erwärmen mit einem Gemisch von Eisessig und 50%iger  $\text{H}_2\text{SO}_4$  in den *Isofenchylalkohol* umgewandelt. *Fenchylalkohol* <sup>1)</sup>, Sdp. 201 bis 202°, Smp. 45°,  $D_{15}^{20} = 0,8254$ ,  $\alpha_D = -10,9^\circ$ . *Fenchylphenylurethan* mittels Phenylisocyanats, breite Nadeln oder Blättchen, Smp. 82 bis 82,5°. *Fenchylformiat*,  $\text{HCOOC}_{10}\text{H}_{17}$ , Fl., Sdp.<sub>40</sub> 115°, Sdp.<sub>13</sub> 84 bis 85°,  $D_{15}^{20} = 0,988$ ,  $\alpha_D = -73^\circ 14'$ . *Fenchylacetat*,  $\text{CH}_3\text{COOC}_{10}\text{H}_{17}$ , Fl., Sdp.<sub>10</sub> 87°,  $D_{15}^{20} = 0,972$ ,  $\alpha_D = -63^\circ 21'$ . *Fenchylbenzoat*, schwer flüchtiges, dickes, nicht erstarrendes Öl. *Fenchylphtalestersäure*,  $\text{C}_6\text{H}_4(-\text{COOH}, -\text{COOC}_{10}\text{H}_{17})$ , Smp. 145 bis 145,5°. *Ag-Salz*,  $\text{C}_6\text{H}_4(-\text{COOAg}, -\text{COOC}_{10}\text{H}_{17})$ , weißer, ziemlich lichtbeständiger Niederschlag. *Fenchen*, Sdp. 154 bis 156°,  $D_{15}^{20} = 0,8660$  bis 0,8665. *Isofenchylalkohol*,  $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}$ , Sdp.<sub>13</sub> 97 bis 98°,  $D_{15}^{20} = 0,9613$ ,  $\alpha_D = -13^\circ 44'$ , erstarrt teilweise zu feinen, biegsamen Nadeln, Smp. 61,5 bis 62°,  $D_{15}^{20} = 0,8225$ ,  $\alpha_D = -25,73^\circ$ . *Isofenchylphenylurethan*, Smp. 106 bis 107°. *Isofenchylacetat*, Fl., Sdp.<sub>8</sub> 89 bis 90°,  $D_{15}^{20} = 0,9724$ ,  $\alpha_D = -14^\circ 46'$ . *Isofenchylphtalestersäure*, Smp. 149 bis 160°. *Kohlenwasserstoff*,  $\text{C}_{10}\text{H}_{16}$ , durch Erhitzen des Isofenchylalkohols in Bzl.-Lsg. mit frisch geschmolzenem  $\text{ZnCl}_2$ , Sdp. 155 bis 156°,  $D_{17}^{20} = 0,8636$ ,  $[\alpha]_D^{17} = +15^\circ 46'$ . Bei dem Übergange des Isofenchylalkohols zu dem Kohlenwasserstoff  $\text{C}_{10}\text{H}_{16}$  findet also ein Drehungswechsel statt. *Keton*,  $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}$ , durch Oxydation des Isofenchylalkohols mit Chromsäuremischung, nicht erstarrende Fl., Sdp. 193 bis 194°,  $D_{15}^{20} = 0,950$ ,  $\alpha_D = -8^\circ 25'$ , ist isomer mit dem gewöhnlichen Fenchon. Bei der Oxydation des Isofenchylalkohols findet also kein Drehungswechsel statt. *Ketonoxim*,  $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{NOH}$ , kompakte, säulenförmige oder prismatische Kristalle aus A., Smp. 82°. Bei der Reduktion des Ketons mit Na in alkoh. Lsg. entsteht ein, eine ölige, nicht erstarrende Fl. darstellender Alkohol vom Sdp.<sub>8</sub> 83 bis 84°, welcher anscheinend mit Phenylisocyanat nicht reagiert, dagegen beim Behandeln mit Phtalsäureanhydrid einen mit der Fenchyl- bzw. Isofenchylphtalestersäure nicht identischen sauren Phtalsäureester vom Smp. 110 bis 111° bildet. Wf.

Julien Flatau und Henry Labbé in Paris. Verfahren zur Trennung von Geraniol und Citronellol. [D. R.-P. Nr. 106494] <sup>2)</sup>. — Im Verfahren des Patentes Nr. 101549 <sup>3)</sup> kühlt man die Ligroinlsg. des Gemisches der sauren Phtalsäureester des *Geraniols* und *Citronellols* auf  $-5^\circ$  ab, bis sich der Phtalsäureester des Geraniols in Kristallen abzuscheiden beginnt. Die weitere Kristallisation bzw. neue Kristallisationen werden durch Einwerfen eines Kristalls des reinen Geraniolesters unterstützt. Statt der Ligroinlsg. kann man auch das ölige Gemisch der Ester mit einem Kristall des reinen Geraniolesters versetzen. *Oett.*

Marcel Delépine. Acetale einwertiger Alkohole <sup>4)</sup>. — Die Verbrennungswärme von je 1 g der folgenden Verbb. wird bestimmt: von

<sup>1)</sup> Siehe auch Wallach, Ann. Chem. 284, 331; JB. f. 1895, S. 2055 ff.

— <sup>2)</sup> Patentbl. 21, 155. — <sup>3)</sup> Daselbst 20, 168; vgl. JB. f. 1899, S. 878. —

<sup>4)</sup> Compt. rend. 131, 684—686; Bull. soc. chim. [3] 23, 912—915.

*Dimethylformal*,  $\text{H}_2\text{C}(\text{OCH}_3)_2$ , zu 6077,8 cal., von *Diäthylformal*,  $\text{H}_2\text{C}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ , zu 7429,1 cal., von *Dipropylformal*,  $\text{H}_2\text{C}(\text{OC}_3\text{H}_7)_2$ , zu 8205,1 cal., von *Diisobutylformal*,  $\text{H}_2\text{C}(\text{OC}_4\text{H}_9)_2$ , zu 8697,35 cal., von *Diisoamylformal*,  $\text{H}_2\text{C}(\text{OC}_5\text{H}_{11})_2$ , zu 9064,5 cal., von *Dimethylacetal*,  $\text{H}_3\text{C} \cdot \text{CH}(\text{OCH}_3)_2$ , zu 6873,3 cal. und von *Diäthylacetal*,  $\text{H}_3\text{C} \cdot \text{CH}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ , zu 7872,2 cal. Aus diesen Werten werden die Verbrennungswärmen und Bildungswärmen der einzelnen Verbb. berechnet, dieselben entsprechen für die Formale den Gleichungen  $C = n \cdot 155,5 - 4$  und  $F = n \cdot 7,8 + 73$ . Die Acetale geben etwas abweichende Werte. Die Differenz, welche in Beziehung auf die Homologie dieser thermischen Erscheinungen zwischen Formaldehyd und Acetaldehyd besteht, verschwindet in den Acetalen. Die Bildung der Formale und Acetale ist wenig exothermisch. Fro.

A. Bienenenthal. Über die Einwirkung des Glycerin- $\alpha$ -chlorhydrins auf einige tertiäre Aminbasen<sup>1)</sup>. — Äquimol. Mengen *Glycerin- $\alpha$ -chlorhydrin*,  $\text{OH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{Cl}$ . und Triäthylamin,  $\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ , 8 Stunden im Rohr auf dem Wasserbade erhitzt, geben eine gelbe zähe Masse, aus der *Triäthyl- $\beta$ - $\gamma$ -dioxypopylammoniumchlorid*,  $\text{OH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3 \cdot \text{Cl}$ , isoliert werden konnte. Mit feuchtem  $\text{Ag}_2\text{O}$  wurde die wäss. Lsg. des zugehörigen Hydroxyds als ätzende Fl. erhalten, welche Metallsalze zerlegt und beim Eindampfen *Triäthylamin* abspaltet. *Pikrat*,  $\text{C}_9\text{H}_{22}\text{O}_2\text{N} \cdot \text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_2(\text{NO}_2)_3$ , grüngelbe dicke Säulen, Smp. 114°. *Pt-Salz*,  $(\text{C}_9\text{H}_{22}\text{O}_2\text{N} \cdot \text{Cl})_2 \text{PtCl}_4$ , monosymmetrische gelbe Tafeln, aus A., Smp. 215,5°. Tripropylamin und Glycerin- $\alpha$ -chlorhydrin geben bei sechstündigem Erhitzen auf 140° *Tripropyl- $\beta$ - $\gamma$ -dioxypopylammoniumchlorid*,  $\text{HO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{N}(\text{C}_3\text{H}_7)_3 \cdot \text{Cl}$ . *Pikrat*,  $\text{C}_{12}\text{H}_{28}\text{O}_2\text{N} \cdot [\text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_2(\text{NO}_2)_3]$ , kleine Säulen, Smp. 79 bis 80°. *Au-Salz*,  $\text{C}_{12}\text{H}_{28}\text{O}_2\text{NCl} \cdot \text{AuCl}_3$ , gelbe Nadeln, Smp. 94 bis 95°. Aus Glycerin- $\alpha$ -chlorhydrin und N-Methylpiperidin bildet sich bei gelindem Erwärmen *Methyl- $\beta$ - $\gamma$ -dioxypopyl-piperidiniumchlorid*,  $\text{OH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CH}_2 \cdot (\text{CH}_3) \cdot \text{C}_5\text{H}_{10}\text{NCl}$ , Säulen aus A., die bei 229° sintern und bei 233 bis 234° schm. *Pt-Salz*,  $(\text{C}_9\text{H}_{20}\text{O}_2\text{NCl})_2 \text{PtCl}_4$ , gelbe dicke Prismen, Smp. 206 bis 207° unter Zers. *HgCl<sub>2</sub>-Doppelsalz*,  $\text{C}_9\text{H}_{20}\text{O}_2\text{N} \cdot \text{Cl} + 5 \text{HgCl}_2$ , feste Kristalle aus A., Smp. 169 bis 170°. Aus Glycerin- $\alpha$ -chlorhydrin und Chinolin erhält man bei 6- bis 7stündigem Erhitzen auf 140° das  *$\beta$ - $\gamma$ -Ihoxypropyl-chinoliniumchlorid*,  $[\text{HO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CH}_2] \text{C}_9\text{H}_7\text{N} \cdot \text{Cl}$ , Blättchen aus A., Smp. 170° unter Bräunung. Die stark alkalisch reagierende wäss. Lsg. des entsprechenden Hydroxyds färbt sich an der Luft kirschrot. *Pt-Salz*,  $(\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{O}_2\text{NCl})_2 \text{PtCl}_4$ , gelbe Täfelchen, Smp. 282 bis 283°. *Au-Salz*,  $\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{O}_2\text{N} \cdot \text{Cl} \cdot \text{AuCl}_3$ , amorpher roter Niederschlag, Smp. 100 bis 101°. *Hg-Doppelsalz*,  $\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{O}_2\text{N} \cdot \text{Cl} + 2 \text{HgCl}_2$ , durchsichtige Nadeln, Smp. 114 bis 115°. *Pikrat*,  $\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{O}_2\text{N} \cdot \text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_2(\text{NO}_2)_3 + \text{H}_2\text{O}$ , gelbe feste Kristalle, Smp. 120°. *Strychninglycerin- $\alpha$ -chlorhydrin*,  $\text{OH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}_{21}\text{H}_{22}\text{O}_2\text{N}_2 \cdot \text{Cl}$ , entsteht aus den Komponenten durch einstündiges Erhitzen mit wenig W. auf 190°. Säulen aus A., die bei 190° noch nicht geschmolzen waren. Die wäss. Lsg. des entsprechenden Hydroxyds färbt sich an der Luft kirschrot. *Pt-Salz*,  $(\text{C}_{21}\text{H}_{22}\text{O}_2\text{N}_2\text{Cl})_2 \cdot \text{PtCl}_4$ , gelbe Nadeln aus A., Smp. 230°. *Au-Salz*,  $\text{C}_{21}\text{H}_{22}\text{O}_2\text{N}_2\text{Cl} \cdot \text{AuCl}_3$ , orange Nadeln, Smp. 214°. *Pikrat*,  $\text{C}_{21}\text{H}_{22}\text{O}_2\text{N}_2 \cdot \text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_2(\text{NO}_2)_3 + \text{H}_2\text{O}$ ,

<sup>1)</sup> Ber. 33, 3500—3506.

Säulen aus W., zers. sich bei 280°. *Hg-Doppelsalz*,  $C_{21}H_{22}O_4N_2Cl$  +  $2HgCl_2 + H_2O$ , säulenförmige Kristalle aus A., Smp. 199°. Aus  $\alpha$ -Pikolin,  $C_5H_4 \cdot N \cdot CH_3$ , und Glycerin- $\alpha$ -chlorhydrin wurde bei 140° ein *Additionsprod.* gebildet, dessen *Pt-Salz* annähernd der Formel  $[C_5H_4N(CH_3)Cl \cdot CH_2 \cdot CH(OH)CH_2 \cdot OH]_2PtCl_4$  entsprach. Aus *Chinin* konnte mit Glycerin- $\alpha$ -chlorhydrin kein *Additionsprod.* erhalten werden. *Bsch.*

Alois Fischer und Berthold Winter. Über die Einwirkung von Schwefelsäure auf Dimethylpropandiol<sup>1)</sup>. — Bei einer 3 stündigen Einw. von 20%iger  $H_2SO_4$  auf das von Apel und Tollens aus Isobutyraldehyd und Formaldehyd durch Kondensation mit Kalk dargestellte *Pentaglycol*,  $(CH_3)_2C(CH_2OH)_2$ , bei 200° entstehen 3 Verbb., nämlich *Methylisopropylketon*, *Isovaleraldehyd* und ein bei 180° sd. *Oxyd*,  $C_{10}H_{20}O_2$ , welches aus 2 Moll. *Pentaglycol* unter Austritt von 2 Moll. W. entstanden ist und die Konstitutionsformel  $(CH_3)_2C(-CH_2-O-CH_2-, -CH_2-O-CH_2-)C(CH_3)_2$  besitzt. *Methylisopropylketon*,  $C_5H_{10}O$ , wasserhelle, leicht bewegliche, ketonartig riechende Fl., Sdp. 92 bis 93°, lieferte bei der Oxydation mit  $KMnO_4$  Oxalsäure und beim Behandeln mit Natriumbisulfit, wenn auch schwierig, eine Bisulfitverb. *Oxim*, gelbes Öl, Sdp. 157 bis 158°. *Isovaleraldehyd*, Sdp. 92°. *Oxyd*,  $C_{10}H_{20}O_2$ , farblose, lichtbrechende Fl., unl. in W., l. in A., Ä., mit Wasserdämpfen flüchtig, Sdp. 180°, gab bei der Oxydation mit  $KMnO_4$  in alkalischer Lsg. Dimethylmalonsäure, farblose, glänzende Kristalle, Smp. 185°. Beim Behandeln mit rauchender  $HBr$  geht es in das Dibromid des *Pentaglycols* über, aus welchem durch Kochen mit W. wieder das *Pentaglycol* erhalten wird. *Wt.*

C. Harries. Über Citronellalacetal<sup>2)</sup>. — Citronellal liefert mit methylalkoh.  $HCl$  56 Proz., mit salzsaurem Formimidoäther 87 Proz. der Theorie an  $C_{12}H_{24}O_2$ . *Citronellaldimethylacetal*,  $(CH_3)_2C:CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH(OCH_3)_2$ , Sdp.<sub>12-13</sub> 110 bis 112°, D.<sub>11.5</sub> 0,885. Auch *Citronellaldiäthylacetal* wurde dargestellt. *Fro.*

G. D. Davis. Die Gewinnung von Glycerin aus Seifenunterlaugen<sup>3)</sup>. — Vf. gibt einen geschichtlichen Überblick über die Gewinnung des *Glycerins* unter Angabe der einschlägigen Literatur. Er bespricht dann den gegenwärtigen Stand der Glyceringewinnung aus Seifenunterlaugen, die an das Glycerin zu stellenden Ansprüche in betreff der Reinheit, sowie die Ursachen, welche etwaige Verunreinigungen des *Glycerins* bewirken können. Um Rückstände und besonders unreine Fraktionen aufzuarbeiten, empfiehlt Vf. ein Verfahren, welches auf der Verwendung basischer Bleisalze beruht. *Bsch.*

Charles Sudre und Charles Victor Thierry in Paris. Verfahren zur Gewinnung des *Glycerins* aus den Destillationsrückständen der alkoholischen Gärung. [D. R.-P. Nr. 114492]<sup>4)</sup>. — Die glycerinhaltigen Rückstände werden vor der Dest. des *Glycerins* im Vakuum bei gewöhnlichem Druck auf etwa 200° erhitzt, wobei die das Aufblähen verursachenden Stoffe ausgetrieben werden. *Odt.*

<sup>1)</sup> Wien. Akad. Ber. 109, IIb, 186—203. — <sup>2)</sup> Ber. 33, 857. — <sup>3)</sup> Chem. Soc. Ind. J. 19, 112—118. — <sup>4)</sup> Patentbl. 21, 1519.

Heinrich Struve. Zur Kenntnis der Eigenschaften des Glycerins<sup>1)</sup>. — Bei der Untersuchung der Eigenschaften des *Glycerins* fand Vf., daß das reinste *Glycerin* des Handels noch 6,2 bis 8 Proz. W. enthält. Das käufliche *Glycerin* verliert beim Trocknen unter der Luftpumpe nicht seinen gesamten Wassergehalt, sondern 1,52 Proz. W. bleiben zurück. Das möglichst entwässerte *Glycerin* ist überaus hygroskopisch und nimmt aus der umgebenden Luft nach und nach 17,46 Proz. W. auf. Bei der Dest. von *Glycerin* mit W. verflüchtigen sich zugleich mit den Wasserdämpfen kleine Mengen von *Glycerin*, welche Tatsache mit der Angabe von Gantter<sup>2)</sup> in Widerspruch steht. Wt.

Calixte Ferrier. Prüfen von Glycerinen<sup>3)</sup>. — Handelsproben von *Glycerin* sollen die D. 1,240 besitzen und nicht mehr als  $\frac{5}{1000}$  Asche oder unverbrennbare Stoffe enthalten. Den Aschengehalt bestimmt man für gewöhnlich so, daß man den Abdampfückstand abbrennt und den kohlehaltigen Rückstand bis zum Verschwinden des C erhitzt. Da diese Manipulation leicht Verluste zur Folge hat, weil beim zu starken Erhitzen gewisse Salze sich verflüchtigen, so schlägt Vf. folgende Abänderung vor: Der kohlehaltige, schwammige, nach dem Abbrennen des Abdampfückstandes verbleibende Anteil wird mit 5 bis 6 ccm W. digeriert und nach erfolgter Digerierung mittels Kapillarpipette die Fl. abgehoben. Diese Prozedur wiederholt man nochmals und verglüht dann den kohlehaltigen Rückstand, der, nachdem die l. Salze entfernt sind, sich leicht durch Calcinieren von C befreien läßt. Zu diesem Glührückstand gibt man schließlich den wäss. Salzauszug, verdampft die Fl. und erhitzt den Rückstand zur dunklen Rotglut. Tr.

Ferdinand Jean. Zur Bestimmung von Glycerin in Fetten und Seifen<sup>4)</sup>. — Vf. hat das Verfahren von Laborde<sup>5)</sup> auf die Bestimmung des *Glycerins* in Fetten und Seifen übertragen. Man löst 10 g Seife in w. W., fällt mit einer konz. Zinksulfatlsg., filtriert in einen Kolben, wäscht mit w. W. aus und verdampft das Filtrat nach Zusatz von 10 Tropfen  $H_2SO_4$  im Sandbade. Sobald die Fl. auf 2 bis 3 ccm eingedampft ist, gibt man 5 bis 6 ccm konz.  $H_2SO_4$  hinzu, setzt ein Kühlrohr von 50 cm Länge auf und erwärmt im Sandbade auf ungefähr 150°. Wenn die ausgeschiedene Kohle in Gestalt von Flocken in der Säure schwimmt, läßt man erkalten, gibt 5 ccm  $HCl$  1:1 hinzu und erwärmt wieder bis zum Auftreten weißer Dämpfe. Nach dem Abkühlen gibt man 100 ccm W. zu, kocht auf, filtriert und wäscht völlig aus. Die Kohle spritzt man in eine gewogene Platinschale, gibt einige Tropfen  $NH_3$  zu, verdampft das W. und erhitzt den Rückstand bis fast zur Rotglut. Das Gew. der Kohle mit 2,5 multipliziert, gibt das *Glycerin* an. Zur Bestimmung des *Glycerins* in Fetten und Ölen verseift man 10 g Substanz mit alkoh.  $NaOH$  und verfährt mit der Seife in der angegebenen Weise. Wt.

Oskar Nagel. Das Ruymbekesche Glycerinverfahren<sup>6)</sup>. — Die Seifenunterlage, welche nicht mehr als 0,5 bis 1 Proz. freies Alkali

<sup>1)</sup> Zeitschr. anal. Chem. 39, 95—99. — <sup>2)</sup> Daselbst 34, 423; JB. f. 1895, S. 2890. — <sup>3)</sup> Monit. scientif. [4] 14, II, 808. — <sup>4)</sup> Ann. Chim. anal. appl. 5, 211—213; Ref. Chem. Centr. 71, II, 293. — <sup>5)</sup> Ann. Chim. anal. appl. 4, 76 u. 110; JB. f. 1899, S. 891. — <sup>6)</sup> Österr. Chemikerzeit. 3, 207; Ref. Chem. Centr. 71, II, 356.

(als NaOH berechnet) enthalten darf, wird zuerst mit  $\text{H}_2\text{SO}_4$  neutralisiert, die Fl. filtriert und das Filtrat unter vermindertem Druck in zwei Konzentrationsgefäßen, und zwar im ersten auf 22° und im zweiten auf 28° Bé, konz. Bei dieser Konz. scheidet die Fl. den größten Teil der Salze aus. Man läßt die über der Salzmasse stehende Fl. ab und bringt erstere auf ein Vakuumfilter. Jetzt wird die Lauge bei 60 bis 65 mm Druck durch direkten Dampf von 9 atm. erhitzt, wobei das Glycerin mit den Wasserdämpfen überdestilliert. Das Destillat wird im Vakuum bis zur D. 1,263 bis 1,265 eingedampft, nochmals mit Wasserdampf destilliert und nochmals konz. Das auf diese Weise gewonnene *Glycerin* entspricht in bezug auf D. und Cl-Gehalt allen Anforderungen der Dynamitfabriken. Es kann eventuell durch Behandeln mit Tierkohle wasserhell gemacht werden. Wt.

Otto Rosauer. Das Ruymbekesche Glycerinverfahren<sup>1)</sup>. — Bei seiner Kritik des Ruymbekeschen *Glycerinverfahrens* empfiehlt Vf., die Seifenunterlauge anstatt mit  $\text{H}_2\text{SO}_4$  mit Olein zu sättigen und die gebildete Seife in der Seifenfabrik weiter zu verarbeiten. Weiter empfiehlt Vf., eine zweite Dest. des *Glycerins* zu vermeiden. Ein nach dem Ruymbekeschen Verfahren konz. Rohglycerin enthält noch 18 bis 20 und noch mehr Proz. anorganische Salze und schäumt infolgedessen bei der Dest., wodurch das Destillat verunreinigt und eine zweite Dest. erforderlich wird. Zur Verhütung des Übersäuerns muß der Salzgehalt des Rohglycerins auf mindestens 10 Proz. herabgedrückt werden, was durch Zusatz von Ferrosulfat und Kalk zu der Lauge vor dem Eindampfen erreicht wird. Die von unl.  $\text{CaSO}_4$  bzw. den unl. Kalkseifen abfiltrierte Glycerinlag. liefert nach der Konz. im Vakuum unter Anwendung von mindestens 3 Kühlern bereits durch eine einmalige Dest. ein für die Dynamitfabriken genügend reines Glycerin. Schließlich schlägt Vf. vor, das im Vakuum abgeschiedene Salz nicht zu filtrieren, sondern zu zentrifugieren, weil dadurch ein viel trockeneres Prod. erhalten würde. Wt.

Oskar Nagel. Das Ruymbekesche Glycerinverfahren<sup>2)</sup>. — Im Hinblick auf die von Rosauer<sup>3)</sup> an dem Ruymbekeschen *Glycerinverfahren* geübte Kritik zeigt Vf., daß die Neutralisation der Seifenunterlauge mit Olein unzweckmäßig ist, weil dabei eine völlig wertlose Seife erhalten wird. Bei der Neutralisation mit anorganischen Säuren werden auch ohne Anwendung von Ferrosulfat zufriedenstellende Resultate erzielt. Ein Übersäuern der Lauge tritt nicht ein, wenn dieselbe vorher auf 28° Bé konz. ist. Ein gutes Vakuumfilter liefert ein ebenso trockenes Salz wie die Centrifuge. Mit Ausnahme derjenigen Anteile, welche sich in den ersten Vorlagen ansammeln, muß das *Glycerin* bei dem Ruymbekeschen Verfahren zum zweitenmal destilliert werden. Wt.

Alexander Petschnikow. Über die Einwirkung von Schwefelsäure auf das Glycerin, welches aus Allylmethyltertiärbutylcarbinol er-

<sup>1)</sup> Österr. Chemikerzeit. 3, 295—296; Ref. Chem. Centr. 71, II, 356—357. — <sup>2)</sup> Österr. Chemikerzeit. 3, 296; Ref. Chem. Centr. 71, II, 357. — <sup>3)</sup> Österr. Chemikerzeit. 3, 295—296; siehe das vorstehende Ref.

halten wird<sup>1)</sup>. — Bei der Dest. des reinen Glycerins,  $(\text{CH}_3)_3\text{C} \begin{array}{l} \text{CH}_3 \\ \diagup \\ \text{C}(\text{OH}) \end{array}$  —  $\text{CH}_2 \cdot \text{CHOH} \cdot \text{CH}_2\text{OH}$ , welches aus *Allylmethyltertiärbutylcarbinol* erhalten wird, wurde ein in W. unl. Öl und ein flüssiges, in W. l. Prod. erhalten. Wurde das nicht ganz reine Glycerin destilliert, so bildete sich außer diesen zwei Prodd. noch eine kristallinische Verb. Die in W. l. Verb., dickliche Fl., Sdp. 214 bis 215°,  $\text{D}_4^{20}$  0,9837,  $\text{D}_{20}^{20}$  0,9699,  $\text{D}_{20}^{20}$  0,9716,  $\text{D}_4^{20}$  0,96998, hat die Zus.  $\text{C}_9\text{H}_{18}\text{O}_2$ , d. h. des Glycerins — 1 Mol.  $\text{H}_2\text{O}$ . Theoretisch sind für eine solche Formel 3 isomere ( $\alpha$ -,  $\beta$ - und  $\gamma$ -) Oxydalkohole oder 5 isomere ungesättigte Glycole möglich, von denen 2, welche die OH-Gruppe an der Doppelbindung enthalten, sich in Oxyaldehyd und Oxyketon hätten umlagern müssen. Die optische Untersuchung aber ergab, daß in der Verb. keine Doppelbindung enthalten ist, was auch dadurch bestätigt wurde, daß  $\text{KMnO}_4$  und Br durch dieselbe nicht sofort entfärbt, ebenso wie ammoniakalische  $\text{AgNO}_3$ -Lsg. und  $\text{CuO}$ -Lsg. nicht verändert werden, was also sowohl gegen die ungesättigten Glycole, als auch gegen die Oxyaldehyd- oder Oxyketonformel spricht. Die Substanz kann also nur ein Oxydalkohol sein. Beim Erwärmen des Prod. mit Acetanhydrid auf 100° während 72 Stunden wurde der Ester  $\text{C}_9\text{H}_{17}\text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$  erhalten, woraus hervorgeht, daß nur eine OH-Gruppe im Mol. vorhanden ist. Beim Erwärmen mit  $\text{H}_2\text{O}$  während 9 Stunden auf 150°, wobei eine Hydratation zum Glycerin erwartet wurde, blieb das Prod. unverändert. Mithin scheiden die Formeln für  $\alpha$ - und  $\beta$ -Oxydalkohole aus und es bleibt nur die  $\gamma$ -Oxydalkoholformel übrig. Nun wurden bei der Oxydation des Prod. mit  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  und  $\text{H}_2\text{SO}_4$  tafelförmige Kristalle der Verb.  $\text{C}_8\text{H}_{14}\text{O}_2$ , Smp. 96 bis 98°, Erstarrungsp. 84 bis 82°, ll. in A. und Ä., schwerer in W., erhalten. Diese Kristalle sind nun identisch mit denjenigen, welche bei der Dest. des unreinen Glycerins erhalten wurden, welches als Verunreinigung  $\beta$ -Methyltertiärbutyläthylenmilchsäure enthält. Diese Säure wurde in einem besonderen Versuche oxydiert und lieferte in der Tat dieselbe kristallinische Verb., aus der das *Ba-Salz*,  $(\text{C}_8\text{H}_{15}\text{O}_3)_2\text{Ba}$ , und das *Ca-Salz*,  $(\text{C}_8\text{H}_{15}\text{O}_3)_2\text{Ca}$ , erhalten wurden. Das K-Salz war sehr zerflüßlich.

Diese Kristalle sind also als  $\gamma$ -Lacton der Formel  $(\text{CH}_3)_3\text{C} \begin{array}{l} \text{CH}-\text{O} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{C}-\text{CH}-\text{CH}_2 \end{array} \text{CO}$  aufzufassen. Die Entstehung dieses Lactons aber bei der Oxydation des Oxydalkohols läßt für den letzteren die Wahl zwischen den beiden Formeln:



d. h. zwischen einem  $\gamma$ - und  $\delta$ -Oxydalkohol, unentschieden. — Das in W. unl. Öl kann auch durch Erwärmen des Glycerins aus dem Allylmethyltertiärbutylcarbinol mit  $\text{H}_2\text{SO}_4$  auf dem Wasserbade erhalten werden. Sdp. des Öles 200 bis 220°. Die analytischen Resultate sprechen dafür, daß das Öl ein Gemisch eines vollständigen Esters des Glycerins, der durch Ausscheiden von 3 Moll.  $\text{H}_2\text{O}$  aus 2 Moll. Glycerin entsteht,

<sup>1)</sup> J. russ. phys.-chem. Ges. 32, 780—794.



und eines unvollständigen Esters, welcher aus 2 Moll. Glycerin durch Verlust von 2 Moll.  $\text{H}_2\text{O}$  entsteht,  $\text{C}_{18}\text{H}_{34}\text{O}_3 + \text{C}_{18}\text{H}_{36}\text{O}_4$ , darstellt. Dafür spricht auch die Analyse des beim Erhitzen auf  $100^\circ$  während 9 Tage mit Acetanhydrid erhaltenen Essigesters,  $\text{C}_{18}\text{H}_{34}\text{O}_3 + \text{C}_{18}\text{H}_{34}\text{O}_2(\text{O} \cdot \text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2$ . Beim Erhitzen des Öles mit  $\text{H}_2\text{O}$  im geschmolzenen Rohr auf  $100^\circ$ , dann auf  $170^\circ$  während 6 Stunden wurde der größte Teil des vollständigen Glycerinesters hydratisiert, was durch die Analyse des Acetylderivats bewiesen wurde. Die Oxydation des Öles mit  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  und  $\text{H}_2\text{SO}_4$  lieferte das oben beschriebene Lacton.

*Lac.*

Max Bamberger und Anton Landsiedl. Erythrit in *Trentepohlia Jolithus*<sup>1)</sup>. — Vff. wiesen das Vorkommen von *Erythrit*,  $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}_4$ , in der *Trentepohlia Jolithus* genannten Alge nach. Sie erhielten denselben aus dem äth. Extrakt derselben in vollkommen wasserhellen Kristallen vom Smp.  $118^\circ$  (unkorr.). Aus dem Verdampfungsrückstande des äth. Extrakts erhielten sie einen braunen, lackartigen Körper und farblose Kristalle, deren Natur noch nicht aufgeklärt ist. Bei der Dest. der Alge mit Wasserdämpfen wurde ein dickes, gelbes, äth. Öl erhalten, welches intensiv den charakteristischen Geruch der Alge besitzt. *Wf.*

L. Maquenne. Partielle Synthese des l-Erythrits<sup>2)</sup>. — Nach Wohl verlieren die durch  $\text{H}_2\text{O}$ -Abspaltung aus den Glucosoximen entstehenden Nitrile unter der Einw. von Basen CNH und gehen in Aldehydzucker, niedere Homologe von dem Ausgangsmaterial, über. Vff. beschreibt nun in dieser Arbeit die Zwischenprodd., welche zum l-Erythrit führen, und führt von dem letztgenannten A. die hauptsächlichsten charakteristischen Eigenschaften an. *Xylosoxim* erhält man, wenn pulverförmige Xylose mit einer konz. alkoh.  $\text{NH}_2\text{OH}$ -Lsg. behandelt wird. Der Körper ist in der Kälte viscos, bei  $100^\circ$  halbfüssig, l. in W. und A., wird aus alkoh. Lsg. durch Ä. als Sirup gefällt. *Acetylxyloonsäurenitril* erhält man aus dem vorgenannten Oxim beim Erhitzen mit 5 Tln. Essigsäureanhydrid in Ggw. von wenig  $\text{CH}_3\text{COONa}$ . Weiße Blättchen, Smp.  $81,5^\circ$ , l. in A., kaum l. in kaltem W., schm. in sd. W. *l-Erythroacetamid* entsteht, wenn eine Lsg. des vorgenannten Nitrils im 12fachen Gew.  $\text{NH}_3$  bis zur Sirupdicke eingedampft wird. Beim Stehen wird der erhaltene Sirup kristallinisch. Farblose Prismen, Smp.  $166^\circ$ , l. in kaltem W., wl. in A., unl. in Ä. *l-Erythrit*,  $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}_4$ . Zur Darst. dieses A. hydrolysiert man das Erythroacetamid mit verd.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , sättigt hierauf mit Soda, konz. im Vakuum, red. die erhaltene Lsg. von Erythrose mit Na-Amalgam in schwach saurer Fl., um die isomerisierende Wirkung des Alkalis aufzuheben. Sobald Fehlingsche Lsg. nicht mehr red. wird, neutralisiert man, konz., nimmt mit A. auf und trennt das Rk.-Prod. vom  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  sowie Ammonsalzen, dampft die alkoh. Lsg. ein, nimmt von neuem mit absolutem A. auf, sättigt mit HCl und fügt Benzaldehyd zu. Das sofort abgeschiedene unl. Acetat des Erythrits wird nach längerem Stehen gesammelt und in alkoh. Lsg. mit  $\text{H}_2\text{SO}_4$  hydrolysiert, den Benzaldehyd treibt man mit Wasserdampf ab, neutralisiert, dampft ein und nimmt den Rückstand mit A. auf. Die konz. alkoh. Lsg. scheidet bald reine Kristalle von l-Erythrit ab. Derselbe bildet feine,

<sup>1)</sup> Wien. Akad. Ber. 109, II b, 452—454. — <sup>2)</sup> Compt. rend. 130, 1402—1404; Bull. soc. chim. [3] 23, 587—591.

glänzende Nadeln (aus A.) oder voluminöse Prismen (aus W.), ll. in W. und A., Smp.  $88^{\circ}$ , in 6%iger wäss. Lsg.  $[\alpha]_D + 4,3^{\circ}$ , in 1,5%iger alkoh. Lsg. —  $15^{\circ}$ . Tr.

Marcel Delépine. Acetale mehrwertiger Alkohole<sup>1)</sup>. — Vf. bestimmt die Verbrennungswärme und die Bildungswärme der Formale und Acetale vom Glycol, i-Erythrit und d-Mannit. — *Methylenglycol*,  $C_2H_4O_2:CH_2$ , Sdp.  $74,5$ , erhält man leichter als nach Trillat und Cambier durch 8stündiges Erhitzen von Paraformaldehyd mit Glycol in Ggw. von wenig HCl. Das *Diformal des Erythrits*,  $C_4H_6O_4(CH_2)_2$ , analog bereitet, kristallisiert direkt aus und sd. unzers. bei  $198^{\circ}$ . Das *Diacetal des Erythrits*,  $C_4H_6O_4(CH.CH_3)_2$ , Smp.  $94,5$  bis  $95^{\circ}$ , Sdp.  $201^{\circ}$ , ist bisher unbekannt und wird dargestellt, indem Erythrit in möglichst wenig HCl gelöst und mit Acetaldehyd versetzt wird. Die Verbrennungswärmen sind für *Glycolformal* 5530,9 cal., für *Glycolacetal* 6343,6 cal., für *Erythritdiformal* 5097,8 cal., für *Erythritdiacetal* 6023,0 cal., für *Mannittriformal* 4968,9 cal., für *Mannittriacetal* 5911,2 cal. Die aus diesen Zahlen berechneten Verbrennungs- und Bildungswärmen zeigen, daß die von der Homologie der Formale und Acetale hervorgerufene Differenz von 150 bis 152 cal. geringer als die gewöhnliche von 156 cal. ist. Die Bildungswärme wächst mit der Atomzahl der Alkohole. Fro.

Stefan Maximowitsch. Über den fünfatomigen Alkohol aus Methylallylcarbinol<sup>2)</sup>. — Vf. führte das von B. Sorokin<sup>3)</sup> dargestellte *Methylallylcarbinol* durch Oxydation mit  $KMnO_4$  in einen fünfatomigen Alkohol von der Formel  $C_8H_{13}(OH)_5$  über, welcher als *Tetrahydroxyl-derivat des Methylallylcarbinols* bezeichnet werden kann. Derselbe lieferte bei der Acetylierung ein *Tetraacetylderivat*, welchem kleine Mengen eines Pentaacetylestere beigemischt waren. Alkohol,  $C_8H_{13}(OH)_5$ , dicker, schwer beweglicher, nicht kristallisierender Sirup von süßem Geschmack, ll. in W. und A., fast unl. in Ä. *Tetraacetylverb.*,  $C_8H_{13}(OH)(OC_2H_5O)_4$ , dicker Sirup, ll. in A. und Ä., ziemlich ll. in W. Wt.

Stefan Maximowitsch. Ein fünfwertiger Alkohol aus dem Methylallylcarbinol<sup>4)</sup>. — Bei der Oxydation von *Methylallylcarbinol* mit  $CrO_3$ -Gemisch und  $KMnO_4$  erhielt Sorokin<sup>5)</sup>  $CO_2$ , Essigsäure und  $\beta$ -Methyloxyglutarsäure. Vf. vermutete, daß sich diese Säuren durch die weitere Oxydation des zuerst erhaltenen fünfwertigen A. gebildet haben müssen, der nach folgender Rk. entstand:  $CH_2=CH.CH_2.(CH_3)C.OH.CH_2-CH=CH_2 + O_2 + 2H_2O = CH_2OH.CHOH.CH_2.(CH_3)C(OH).CH_2.CH(OH).CH_2OH$ . Er versuchte daher diesen A. zu erhalten, was ihm auch bei Anwendung geringerer Mengen und verd. (1%iger) Lsg. von  $KMnO_4$  gelang. Bei der Oxydation wurde mit Eisstückchen gekühlt. Der erhaltene A., *Tetrahydroxylverb. des Methylallylcarbinols*,  $C_8H_{13}(OH)_5$ , wurde von den sich daneben bildenden Säuren durch Behandlung mit Ä., in dem er fast ganz unl. ist, getrennt. Er ist ein dickflüssiges Öl, das weder beim Abkühlen, noch beim Stehenlassen während 2 Jahre erstarrt, von süßlichem Geschmack, in W. und A. l.

<sup>1)</sup> Compt. rend. 131, 745–747; Bull. soc. chim. [3] 23, 915–917. — <sup>2)</sup> J. pr. Chem. [2] 62, 295–300. — <sup>3)</sup> Ann. Chem. 185, 169; vgl. JB. f. 1876, S. 355. — <sup>4)</sup> J. russ. phys.-chem. Ges. 32, 61–65. — <sup>5)</sup> Dasselbst 9, 16; 11, 388; JB. f. 1877, S. 1073; f. 1879, S. 361.

Um seine Wertigkeit festzustellen, wurde der A. mit Essigsäureanhydrid erhitzt. Der erhaltene Essigester ist eine dicke farblose Fl., ll. in W., A. und Ä., die, wie die Bestimmung der Acetylgruppen beweist, den Tetraacetyläster,  $C_{18}H_{13}OH(O.COCH_3)_4$ , mit einer geringen Menge beigemischten Pentaacetylästers, darstellt. *Lw.*

M. Höehnel. Das Vorkommen von Dulcit in der Rinde von *Evonymus artropurpureus*<sup>1)</sup>. — In der genannten Rinde ist nicht, wie bisher angenommen wurde, Mannit, sondern *Dulcit*,  $C_8H_{14}O_6$  (Smp. 188°), enthalten, der durch sein Hexaacetylderivat (Smp. 170°), sowie durch seine Umwandlung in Schleimsäure als solcher identifiziert wurde. *Tr.*

### Alkoholische Getränke.

Wein. — Maximilian Ripper. Beiträge zur Chemie des Weines und der Weinanalyse<sup>2)</sup>. — Diese Arbeit befaßt sich mit der Untersuchung der Aldehyde und ihrer Verbb. im *Weine*. Um auf Aldehyde zu prüfen, destilliert Vf. aus 200 ccm Wein 20 ccm ab und prüft das Destillat mit salzsaurem Phenylhydrazin, Guyons Reagens, mit Phenylendiaminchlorhydrat, ammoniakalischer Ag-Lsg., Resorcin und HCl. Alle genannten Reagenzien gaben die für Aldehyde und Ketone charakteristischen Rkk. Ob die Aldehyde als solche im Wein vorhanden sind, ist unentschieden, möglicherweise bilden sie sich beim Erhitzen des Weines oder sie treten als Spaltungsprodd. auf. Um den Aldehyd quantitativ zu bestimmen, titriert Vf. 50 ccm Wein nach Zusatz von 5 ccm  $H_2SO_4$  (1:3) mit  $\frac{1}{50}$  n-Jodlsg. in Ggw. von Stärke bis zur bleibenden Blaufärbung. Alsdann gibt man zu 50 ccm Wein 50 ccm  $\frac{1}{50}$  n- $KHSO_3$ -Lsg. und läßt das Ganze in einem verkorkten Kolben  $\frac{1}{4}$  Stunde stehen. Nach dieser Zeit fügt man 5 ccm  $H_2SO_4$  (1:3) hinzu und titriert mit  $\frac{1}{50}$  n-Jodlsg. zurück. Die  $KHSO_3$ -Lsg. wird vorher gegen Jodlsg. titriert. Zieht man die für 50 ccm Wein nötige Jodmenge von derjenigen ab, die 50 ccm Wein nach Zusatz von 50 ccm  $KHSO_3$  verbrauchten, und zieht diese Differenz von der Jodmenge ab, die 50 ccm  $KHSO_3$  für sich allein benötigten, so gibt die letztgenannte Differenz die der Aldehydmenge entsprechende Jodmenge an. Der Aldehyd wird zweckmäßig auf  $CH_3COH$  berechnet. Beim Ausbau des Weines gehen die Aldehyde mit eiweißhaltigen Prodd. Verbb. ein. Wiederholtes Abstechen des Weines bringt ihn mit neuem O in Berührung. Ein sehr geringer TL A. wird zu Aldehyd oxydiert. Neu gebildeter Aldehyd verbindet sich mit N-haltigen Bestandtl. zu unl. Verbb., die ausfallen. Sind sämtliche eiweißhaltigen Prodd. beseitigt, so bleiben die Aldehyde im Wein zurück, der Wein wird frnig, er altert. *Tr.*

Fr. Bolm. Bemerkungen zur Weinanalyse<sup>3)</sup>. — Vf. bespricht zunächst die Bestimmung des spez. Gew. und des A. Da die käuflichen Pyknometer selten bis zur Marke 50 g W. fassen (Fehler + 0,04), so

<sup>1)</sup> Pharm. Zeitg. 45, 210—211. — <sup>2)</sup> Zeitschr. landw. Vers.-Wes. Öst. 3, 26—34; Ref. Chem. Centr. 71, 1, 437. — <sup>3)</sup> Zeitschr. Unters. Nahrungs- u. Genußm. 3, 667—676.

verfährt der Verf. bei Bestimmung der D. wie folgt: Angenommen, das Pyknometer fasse bei 15° 49,9673 g W., leer wiege es 17,4872 g, mit Wein gefüllt 67,1415, so beträgt die

$$D. = \frac{67,1415 - 17,4872}{(49,9673 + 17,4872) - 17,4872} = 0,99373.$$

Das mit W. von 15° bis zur Marke gefüllte Pyknometer wiegt 49,9673 + 17,4872 = 67,4545 g. Zieht man hiervon 50 g ab, so erhält man 17,4545 (korrigierte Tara des Pyknometers). Letztere Zahl wird für ein 50 g fassendes Pyknometer in Rechnung gesetzt, das leer 17,4545 g wiegt. Wir erhalten demnach Pyknometer + Wein 67,1415, Pyknometer

$$\text{leer } 17,4545, \text{ Differenz } 49,6870, D. = \frac{49,6870}{50} = 0,99374. \text{ Vf. weist}$$

ferner darauf hin, daß der Wasserinhalt sowie das Gewicht von geäicheten Pyknometern durch längeren Gebrauch sich nicht verändern. Bei der Extraktbestimmung soll man die Fl. nach Vf. so weit eindampfen, bis sie beim Neigen der Schale sich nicht sofort, sondern erst nach einiger Zeit in Bewegung setzt. Beim Trocknen des Extraktes muß man auf die Gleichheit der angewendeten Trockenzellen, sowie der kleinen Zugöffnungen acht haben. Auch empfiehlt sich die Verwendung von Trockenschalen zum Wägen des hygroskopischen Extraktes. Zur Bestimmung der Mineralbestandteile verkohlt man am besten in der schräg gestellten Schale unter zeitweiligem Drehen das Extrakt und behandelt den Rückstand mit einer Lsg. von CO<sub>2</sub> in W. In einer Tabelle ist der Weinsäuregehalt für den Verbrauch von 1/3 n-Lauge zusammengestellt. Bei der Zuckerbestimmung im Weine hat sich die Überführung des Cu<sub>2</sub>O in CuO bewährt.

Tr.

Ernst Kramer. Chemische Untersuchungen der Weinsorten von Krain<sup>1)</sup>. — Vf. suchte durch eine lange Reihe von Weinuntersuchungen die sogenannten Grenzwerte der Weine von Krain festzustellen. Es wurden bestimmt: spez. Gew., A., Extrakt, freie und flüchtige Säuren, Zucker, Asche, Phosphorsäure und Glycerin, das Verhältnis von A. zu Glycerin und wurde außerdem Zustand, Farbe, Geschmack und Geruch der Weine geprüft.

Wt.

F. Tretzel. Zur Bestimmung der Medizinalweine<sup>2)</sup>. — Medizinalweine sollen nicht mehr als 10 bis 11 Vol.-Proz. Weingeist und 0,44 bis 0,55 Proz. Säure enthalten. Ferner ist ein erheblicher Gehalt an CH<sub>3</sub>COOH und SO<sub>2</sub> unstatthaft. Konservierungsstoffe (Salicylsäure, Borsäure, Fluorverbb.), sowie Saccharin sind in Krankenweinen zu verwerfen. Süßweine weisen viel unvergorenen Zucker, 15 bis 20 Proz. A., zuweilen auch viel CH<sub>3</sub>COOH auf. Beereweine sind für Kranke nicht geeignet, da sie reich an Säuren sind.

Tr.

J. Wortmann. Untersuchungen über das Umschlagen der Weine<sup>3)</sup>. — Nach Vf. zeigten trübe Flaschenweine, deren Trübung durch kleine eckige Körperchen bedingt war, lebhaftere Molekularbewegung. Es liegen Inhaltskörper der Hefezellen und Degenerations-

<sup>1)</sup> Zeitschr. landw. Vers.-Wes. Öst. 3, 447—455; Ref. Chem. Centr. 71, II, 220. — <sup>2)</sup> Pharm. Zeitg. 45, 414. — <sup>3)</sup> Weinbau und Weinhandel 1899; Ref. Chem. Centr. 71, I, 1311.

prodd. des Hefeplasmas vor. Schleierartige feine Trübung des *Weines* rührt von Plasmakörnchen toter Hefezellen her. Schönen der Weine beseitigt diesen Übelstand nicht, wohl aber Umgären. Vermieden wird ein solches Übel, wenn man nur vollständig vergorene Weine, die hefe-arm sind und bleiben, auf die Flasche bringt. Den Grund, warum Hefezellen im Weine absterben, ohne daß die Membranen gelöst werden und ihr Inhalt den Wein trübt, konnte Vf. nicht ermitteln. Tr.

R. Meissner. Neuere Untersuchungen über das Zählerwerden der Weine <sup>1)</sup>. — Wie schon Wortmann beobachtet hat und was vom Vf. neuerdings bestätigt wird, kann das Zählerwerden von *Most* und *Wein* sowohl durch Bakterien als auch durch echte Sproßpilze (Schleimhefen) bedingt sein. Sproßpilze zeigen ausgesprochenes O-Bedürfnis, im *Moste* mit 5 Proz. A. können sie sich noch vermehren, ihr Wachstum wird erst bei 6 Proz. A. vermindert, desgleichen durch Gerbsäure. Ohne weiteres kann man *Most* und *Weine* nicht zähe machen, da die Bedingungen, die eine Entw. der Pilze zulassen, noch unbekannt sind. Tr.

F. Carpentieri. Über die Bestimmung der Trockensubstanz der Weine mit einigen densimetrischen Methoden <sup>2)</sup>. — Die von Houdart vorgeschlagene Methode liefert zu niedrige, die von Laszoló zu hohe Resultate. Berechnet man aber die mit dem Oenobarometer von Houdart gewonnenen Resultate mit den von de Cillis bearbeiteten Tabellen, so erhält man praktisch brauchbare, wenn auch noch immer etwas niedrige Werte. Ähnliches gilt von den mit der Chlaromonteschen Modifikation der Laszoló-Methode erhaltenen Werten. Wf.

Jules Wolff. Die Bestimmung des Extraktes in Weinen, welche durch Alkohol stumm gemacht sind <sup>3)</sup>. — Vf. führt die Erscheinung, daß die Bestimmung des zuckerfreien Extraktes in Süßweinen, wie er gefunden, oft unwahrscheinliche Resultate gibt, darauf zurück, daß bei zuckerreichen *Weinen* (20 bis 25 g Zucker in 100 ccm Wein) die Zuckerbestimmung mit großen Multiplikationsfehlern behaftet ist und zu hoch ausfällt. Zur Vermeidung dieser Fehler vergärt Vf. den von A. befreiten Wein mit Bierhefe und analysiert den vergorenen Wein dann in der üblichen Weise. Wf.

Em. Viard. Die Bestimmung des Extraktes in Weinen, welche durch Alkohol stumm gemacht sind <sup>4)</sup>. — Nach dem Vorschlage von Wolff <sup>5)</sup> soll die Bestimmung des Extraktes erst nach der Vergärung des Zuckers vorgenommen werden. Die von demselben mitgeteilten vergleichenden Extraktbestimmungen vor und nach der Vergärung zeigen auffälligerweise teils eine Zunahme, teils eine Abnahme des zuckerfreien Extraktes, während lediglich eine Zunahme zu erwarten war. Denn bei der Gärung würden auf 100 Tle. Zucker etwa 3 Tle. Glycerin, 0,64 Tle. Bernsteinsäure und 1,00 Tl. Cellulose, Fett u. a. ge-

<sup>1)</sup> Ber. über die Verhandl. des 17. deutschen Weinbau-Kongr. Trier 1899, S. 104—113; Ref. Chem. Centr. 71, II, 218. — <sup>2)</sup> Staz. sperim. agrar. ital. 33, 341—356; Ref. Chem. Centr. 71, II, 1216. — <sup>3)</sup> Ann. Chim. anal. appl. 5, 133—134; Zeitschr. Unters. Nahrungs- u. Genußm. 3, 235—237; Ref. Chem. Centr. 71, I, 1109. — <sup>4)</sup> Ann. Chim. anal. appl. 5, 252—254; Ref. Chem. Centr. 71, II, 446. — <sup>5)</sup> Ann. Chim. anal. appl. 5, 133—134; siehe das vorstehende Referat.

bildet, so daß unter Berücksichtigung von Verdunstungsverlusten auf mindestens 3 g Zunahme zu rechnen war. Vf. glaubt die Ursache der Schwankungen in dem ermittelten Extrakt ebenfalls nur auf Fehler bei der Zuckerbestimmung zurückführen zu müssen, die aber bei genauer Innehaltung der in Vfs. Buch „*Traité général de la vigne et des vins*“, S. 487, gegebenen Fällungsvorschriften vermieden werden. Wt.

L. Magnier de la Source. Zur Bestimmung des Weinsteins in Weinen<sup>1)</sup>. — Bei der Bestimmung des Weinsteins in Weinen nach der Methode von Berthelot und Fleurieu scheidet sich der Weinstein schnell ab, wenn einer seiner Komponenten in erheblichem Überschuß vorhanden ist, dagegen nur unvollkommen bei annähernd gleichwertigem Gehalt an Weinsäure und Kali. Daher ist stets ein Überschuß von einem der Komponenten anzuwenden, entweder von Kali, wenn die Weinsäure, von Weinsäure, wenn Kali vollständig bestimmt werden soll. Sehr zu empfehlen ist der Zusatz des Kalisalzes in Form von KBr (etwa 0,05 g), von dem auch ein großer Überschuß nichts schadet. Arbeitet man unter Beobachtung dieser Vorsichtsmaßregeln, so stimmen die Ergebnisse dieser Methode mit derjenigen vom Vf.<sup>2)</sup> überein. Wt.

Ed. Delle. Der Nachweis von Stärkezucker im Wein<sup>3)</sup>. — Vf. weist darauf hin, daß das Verfahren von Tony-Garcin teils einen sicheren Schluß, teils beachtenswerte Verdachtsmomente liefert, wenn in einem Wein Stärkezucker vorhanden ist. Man schüttelt 100 ccm Wein in einem gut verschließbaren Gefäße mit 30 g Tierkohle und filtriert nach ungefähr 2 Stunden. Ein normaler, ausgegorener Wein dreht alsdann im Polarimeter höchstens + 13'. Dreht der mit Tierkohle behandelte Wein bei einem Gehalt von weniger als 2 g reduzierendem Zucker im Liter vor und nach der Inversion mehr als + 13', so ist die Ggw. von Stärkezucker erwiesen. Bei größerem Zuckergehalt wird der Beweis unsicher. Wt.

X. Rocques. Polarimetrische Bestimmung von Zucker im Wein<sup>4)</sup>. — Vf. weist auf den Einfluß hin, den Bleiessig auf die optischen Eigenschaften der Lävulose bzw. des Invertzuckers ausübt. In alkalischer Lsg. wird, wie auch schon Swoboda und Pellet erkannt, das Drehungsvermögen durch Pb-Salze stark vermindert, kann sogar in Rechtsdrehung umschlagen. Ohne Einw. sind Pb-Salze in saurer Lsg. Man soll deshalb beim Klären des Weines nur so viel Bleiessig verwenden, daß eine saure Rk. bestehen bleibt. Tr.

X. Rocques. Polarimetrische Bestimmung von Zucker im Wein<sup>5)</sup>. — A. vermindert, proportional seiner Stärke, das Drehungsvermögen des Invertzuckers, nicht aber dasjenige des Rohrzuckers. Durch A. wird die optische Aktivität der Dextrose wenig, die der Lävulose stark beeinflusst. A. darf daher bei der Polarisation des Weines nicht anwesend sein. Im Liter Fl. lassen sich Dextrose (x) und Lävulose (y)

<sup>1)</sup> Ann. Chim. anal. appl. 5, 281—285; Ref. Chem. Centr. 71, II, 692. —

<sup>2)</sup> Ann. Chim. anal. appl. 3, 37; JB. f. 1898, S. 946 f. — <sup>3)</sup> Rev. intern. falsif. 13, 131—132; Ref. Chem. Centr. 71, II, 744. — <sup>4)</sup> Ann. Chim. anal. appl. 5, 182—186; Ref. Chem. Centr. 71, II, 69. — <sup>5)</sup> Ann. Chim. anal. appl. 5, 216—219; Ref. Chem. Centr. 71, II, 291.

aus der Polarisation ( $R$ ) in Kreisgraden und der Menge ( $P$ ) des gewichtsanalytisch bestimmten red. Zuckers ermitteln.

$$x = \frac{R + m \cdot P}{0,106 + m}, y = P - x \cdot m = \frac{\alpha_D \cdot l}{v},$$

worin  $\alpha_D$  das spezifische Drehungsvermögen der Lävulose unter Berücksichtigung der Temperatur ist,  $l = 2$  (Länge des Polarisationsrohres),  $v = 1000$  (Vol. der Fl.).  $m$  hat für  $10^\circ$  den Wert 0,1916, für  $15^\circ$  0,1860, für  $20^\circ$  0,1748, für  $25^\circ$  0,1692. Diese Werte erhält man mit der Formel für  $\alpha_D$  von Jungfleisch und Grimbert. Tr.

H. Pellet. Zur Bestimmung reduzierender Zucker durch Wägung des ausgeschiedenen Kupfers als Kupferoxyd <sup>1)</sup>. — Bezugnehmend auf eine Notiz von Bolm teilt Vf. mit, daß er diese Wägungsform schon 1890 vorgeschlagen. Um die Wirkung red. Gase auszuschließen, sollte man nur in einer Muffel oxydieren. Vf. arbeitet gegenwärtig eine Reduktionsmethode aus, die sich auf die Bestimmung des Invertzuckers neben Rohrzucker anwenden läßt. Tr.

F. Carpentieri. Über den Nachweis des Zusatzes freier Schwefelsäure zum Wein <sup>2)</sup>. — Vf. schlägt eine neue Methode zum Nachweis des Zusatzes freier  $H_2SO_4$  zum Wein vor, welche auf der Bestimmung des Verhältnisses Asche zu  $H_2SO_4$  basiert. Dies Verhältnis erniedrigt sich bei Zusatz von freier  $H_2SO_4$ , sei es, daß dieselbe bei der Gärung, sei es, daß sie nachher zugesetzt wurde, sei es auch, daß sie zur Verdeckung des vorherigen Zusatzes von W. zugesetzt wurde. Das fragliche Verhältnis ist auch niedriger bei mit  $H_2SO_4$  versetzten Weinen, als bei normal gegipsten Weinen. Sind die Weine vor der Behandlung mit  $H_2SO_4$  entsäuert worden, so kann das Verhältnis Asche zu  $H_2SO_4$  nicht mehr zum Vergleich mit unverfälschtem Wein dienen. Ist die Entsäuerung durch Kalisalze vorgenommen, so kann vielleicht ein Vergleich der l. und unl. Alkalinität der Asche verfälschter und nicht verfälschter Weine von Vorteil sein; ist dagegen die Entsäuerung durch Ca-Verbb. bewirkt, so wird auch dieser Weg keine sicheren Anzeichen der Verfälschung liefern. Wt.

Francesco Lopresti. Einfache Methode zum Nachweis des Alauns im Wein <sup>3)</sup>. — Zum Nachweise des Alauns, welcher dem Wein zugesetzt wird, um ihn entweder vor Erkrankungen zu schützen, oder um kranken Wein zu verbessern, konzentriert Vf. 50 ccm Wein auf  $\frac{1}{3}$  des Vol., entfärbt mit Tierkohle, neutralisiert das Filtrat genau mit KOH oder NaOH, füllt auf 50 ccm auf und prüft die Lsg. mit einigen Tropfen frisch bereiteter Campecheholzinktur. Ist der Wein frei von Alaun, so erscheint die Lsg. orangegelb, ist dagegen Alaun vorhanden, so färbt sie sich violett oder blau. Wt.

J. Ferreira da Silva. Über eine Fehlerquelle bei der Untersuchung von Salicylsäure in Weinen <sup>4)</sup>. — Da gewisse portugiesische Weine neuerdings als mit Salicylsäure versetzt erklärt worden sind, so

<sup>1)</sup> Ann. Chim. anal. appl. 5, 180—181; Ref. Chem. Centr. 71, II, 68. —

<sup>2)</sup> Staz. sperim. agrar. ital. 33, 307—340; Ref. Chem. Centr. 71, II, 1216. —

<sup>3)</sup> Staz. sperim. agrar. ital. 33, 373—377; Ref. Chem. Centr. 71, II, 1216. —

<sup>4)</sup> Compt. rend. 131, 423—424; Bull. soc. chim. [3] 23, 795—796.

hat Vf. eine Anzahl portugiesischer Weine auf Salicylsäure geprüft, indem er den angesäuerten Wein entweder mit einem Gemisch gleicher Tle. Ä. und P.Ä. oder mit Ä. ausschüttelte. Die erstgenannte Methode gab mit  $\text{FeCl}_3$  immer ein negatives Resultat. Bei der zweiten Methode wurde die Ä.-Ausschüttelung nach Pellet, Grobert und Baudrimont geprüft. Hierbei resultierte eine schwach rosa oder violettrote Färbung, durch welche Spuren von Salicylsäure vorgetäuscht werden könnten. Es scheinen gewisse portugiesische Weine einen in Ä. eingehenden Stoff zu enthalten, der mit Salicylsäure viel Ähnlichkeit hat und mit  $\text{FeCl}_3$  eine der Salicylsäure-Rk. ähnliche Rk. bei Verwendung eines großen Wein-Vol. gibt. Tr.

H. Pellet. Eine Fehlerquelle beim Nachweis von Salicylsäure in Wein <sup>1)</sup>. — Ferreira da Silva <sup>2)</sup> hat nachgewiesen, daß durch Ä. ebenso wie durch P.Ä., jedes allein genommen, aus Wein unter Umständen eine Substanz ausgeschüttelt wird, welche die *Salicylsäurerk.* gibt, ohne daß *Salicylsäure* vorhanden wäre. Die fragliche Substanz ist aber in einer Mischung gleicher Voll. Ä. und P.Ä. unl. Die Extraktion des Weines darf daher nur mit einem solchen Gemisch vollzogen werden. Auch die Methode Pellet-de Grobert ist hierin abzuändern. Wt.

F. Wirthle. Über den Nachweis von Saccharin im Wein und Bier, wenn dieselben keine Salicylsäure enthalten <sup>3)</sup>. — Vf. verfährt zur Ausführung des Saccharin-Nachweises im Wein folgendermaßen: 100 ccm Wein werden in einer Schale auf etwa 20 ccm eingedampft, der Rückstand in einen Scheidetrichter gespült, mit  $\text{H}_2\text{SO}_4$  stark angesäuert und die Fl. dreimal mit je 50 ccm Ä. ausgeschüttelt. Die äth. Lsg. wird in einen Erlenmeyer-Kolben filtriert, etwa 10 ccm einer 0,5 %igen NaOH-Lsg. hinzugegeben, umgeschüttelt und der Ä. hierauf abdestilliert. Der Rückstand wird in einem kleinen Porzellanschälchen eingedampft und die Masse dann unter Zusatz von ungefähr 1 g NaOH im Lufttrockenkasten langsam auf  $215^\circ\text{C}$  erhitzt und die Temperatur  $\frac{1}{4}$  Stunde zwischen  $210$  und  $220^\circ$  erhalten, wobei das Thermometer so in den Trockenkasten eingesetzt sein muß, daß dasselbe vom  $37$ . Grad an über den Korkstopfen außen hinausragt. Die erkaltete Schmelze wird mit warmem W. aufgenommen, mit  $\text{H}_2\text{SO}_4$  vorsichtig angesäuert und mit Ä.-P.Ä. extrahiert. Der Abdampfungsrückstand der äth. Lsg. wird mit einigen ccm W. aufgenommen und tropfenweise mit stark verd.  $\text{FeCl}_3$ -Lsg. versetzt. Nach diesem Verfahren gaben Weine, welche in 100 ccm 1 mg Saccharin enthielten, mit  $\text{FeCl}_3$  eine sehr schöne Violett-färbung, und man ist auch imstande, auf diesem Wege im Biere noch 1 mg Saccharin in 100 ccm nachzuweisen. Wt.

A. Sanna Pintus. Über eine schnelle Methode zum Nachweis von Abrastol im Wein <sup>4)</sup>. — Man versetzt einige ccm Wein, der in der Kälte mittels Tierkohle entfärbt ist, mit dem gleichen Vol. von  $\text{N}_2\text{O}_3$  enthaltendem  $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ , welche Lsg. durch Lösen von 100 g Hg in 97 ccm

<sup>1)</sup> Ann. Chim. anal. appl. 5, 418—421; Ref. Chem. Centr. 71, II, 1293—1294.  
— <sup>2)</sup> Compt. rend. 131, 423—424; vgl. vorstehendes Referat. — <sup>3)</sup> Chemikerzeit. 24, 1035. — <sup>4)</sup> Staz. sperim. agrar. ital. 33, 274—277; Ref. Chem. Centr. 71, II, 596.



$\text{HNO}_3$  von 42° Bé und Vermischen der Lsg. nach dem Erkalten mit 35 ccm W. hergestellt wird. Bei Ggw. von *Abrastol* (*Asaprol*) tritt sofort Gelbfärbung ein. Vorher muß man sich noch von der Abwesenheit künstlicher Farbstoffe im Wein überzeugen, welche in größeren Mengen den Nachweis des *Abrastols* stören. Wf.

L. Torr . Zur Färbung des Weines<sup>1)</sup>. — Da bei französischen Rotweinen vom Handel eine intensive Färbung vorgenommen wird, empfiehlt Vf. den vom Most zu kaum  $\frac{2}{3}$  ausgenutzten, in den Trestern verbleibenden, natürlichen Traubenfarbstoff zu gewinnen und zur Auf rbung des Weines zu benutzen. Den intensivsten Farbauszug erhält man aus den Trestern nach dem Verfahren von Debouno. Nach Abzug des Mostes überläßt man die Trester 6 bis 10 Tage sich selbst, übergießt sie dann mit etwas Weißwein und erhält dadurch eine Fl., welche ungefähr 17 mal so stark gefärbt ist wie ein schöner Petit-Bouschet. Wf.

Zolt n v. V mosy. Ist Phenolphthalein ein unschädliches Mittel zum Kenntlichmachen von Tresterweinen?<sup>2)</sup>. — Vf. stellte durch Versuche fest, daß die von L. Liebermann zur Kenntlichmachung von Tresterweinen empfohlene latente Färbung derselben mit Phenolphthalein (1 g auf 100 l Wein) ohne jede Besorgnis vorgenommen werden kann, da das Phenolphthalein in dieser Menge auf den menschlichen Organismus gänzlich wirkungslos zu nennen ist. Wf.

Truchon. Ein neuer Farbstoff für Rotweine<sup>3)</sup>. — Neuerdings hat man einen „Toulouser Rot“ genannten Farbstoff in Rotweinen beobachtet. Derselbe ist aus einem gelben, blauen und roten Körper zusammengesetzt und läßt sich auf die übliche Weise nachweisen. Zu seinem Nachweis bringt man 50 ccm Wein in eine Porzellanschale, säuert mit 2 ccm  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (1:10) an, bringt ein Stück Wolle hinein und kocht genau 5 Minuten. Die Wolle wird dann sofort ausgewaschen. Bei Ggw. des Farbstoffs ist sie lebhaft erdbeerfarben, bei nicht gef rbt m Wein schwach schmutzig graurot gefärbt. Wf.

J. Bellier. Ein neuer Weinfarbstoff und der Nachweis von Orseille, Cochenille, Phytolacca und des Farbstoffs der roten Rübe im Wein<sup>4)</sup>. — Vf. machte darauf aufmerksam, daß in letzter Zeit mit einem Orseillerot genannten Farbstoffe aufgef rbte Rotweine in den Handel gebracht werden. Zur Fällung solcher Farbstoffe bedient Vf. sich des Albumins oder eines möglichst schwach ammoniakalischen, entfetteten Kaseins. Der abfiltrierte Niederschlag wird ausgewaschen, zwischen Filterpapier möglichst ausgedrückt und noch feucht mit A. von 85 bis 87° und 3 bis 4 Proz.  $\text{NH}_3$  ausgeschüttelt. Die alkoh. Lsg. wird in der Porzellanschale zur Trockne gebracht, der Rückstand in W. gelöst, das Eindampfen wiederholt und der Rückstand nun mit A. von 95° extrahiert. Es wurde so aus dem fraglichen Wein eine schön rote alkoh. Lsg. und ein in A. unl., dagegen in W. l. blauer Rückstand erhalten. Der verwendete Farbstoff war ein Gemisch von Orseille und

<sup>1)</sup> Rev. intern. falsif. 13, 132—135; Ref. Chem. Centr. 71, II, 747. — <sup>2)</sup> Chemikerzeit. 24, 679—680. — <sup>3)</sup> Ann. Chim. anal. appl 5, 292—293; Ref. Chem. Centr. 71, II, 691—692. — <sup>4)</sup> Ann. Chim. anal. appl. 5, 407—413; Ref. Chem. Centr. 71, II, 1296—1297.

**Indigocarmin.** Zum Nachweise von *Orseille*, *Cochenille*, *Phytolacca* und dem Farbstoffe der roten Rübe kann folgendes Reagens dienen: 40 g  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  und 20 g  $\text{HgO}$  werden mit wenig W. erwärmt, bis die Masse weiß wird, dann auf 100 ccm verd.; 10 ccm Wein mit 1 ccm des Reagens gekocht und filtriert. *Orseille* und *Cochenille* geben ein rotes, *Phytolacca* und der *Roterübenfarbstoff* ein farbloses oder gelbliches Filtrat.

**Branntwein.** — Emile Barbet in Paris. Verfahren zur Herstellung aromatischen Branntweins aus vergorenen Würzen. D. R.-P. Nr. 114481<sup>1)</sup>. — Die aus möglichst reinem Zucker oder Stärkemehl hergestellten Würzen werden vor der Vergärung mit organischer Säure angesäuert. Die vergorene Würze wird in geschlossenen Gefäßen auf 60° und darüber unter Druck erhitzt, wobei man in die heiße Würze Gärungskohlensäure einleitet. Hierauf wird destilliert und der *Branntwein* einer künstlichen Alterung mit Wärme unterzogen. Die beim Einleiten der Gärungs- $\text{CO}_2$  in die heiße Würze unter Druck zum Teil entweichenden leicht flüchtigen Prodd. werden kondensiert und dem fertigen Branntwein zugesetzt.

Oett.

F. Sauer in Wandsbeck. Verfahren zum Altmachen alkoholischer Flüssigkeiten. [D. R.-P. Nr. 110484]<sup>2)</sup>. — Die mit  $\text{H}_2\text{O}_2$  vermischte alkoh. Fl. wird der Einw. von Induktionsströmen ausgesetzt, wodurch die in der Fl. befindlichen Verunreinigungen oxydiert und in aromatische Verb. übergeführt werden sollen.

Oett.

C. A. Crampton und F. D. Simons. Nachweis fremder Farbstoffe in Spirituosen<sup>3)</sup>. — Der Nachweis basiert auf der Unlöslichkeit der im *Caramel* und *Pflaumensaft* enthaltenen Farbstoffe in Ä., während die färbenden Prinzipien des Eichenholzes größtenteils in Ä. l. sind. Zur Ausführung der Methode benutzen Vff. eine Bürette, die oben eine tropftrichterartige Erweiterung besitzt und eine Marke für ein bestimmtes Vol. (25 ccm) trägt. 50 ccm der zu untersuchenden Fl. werden auf dem Wasserbade eingedampft, der Rückstand wird mit W. in eine 50 ccm haltende Meßflasche gespült, mit 25 ccm absol. A. versetzt und mit W. auf 50 ccm aufgefüllt. Man mischt, bringt 25 ccm der Mischung in den beschriebenen App., schüttelt sie mit 50 ccm Ä. und läßt  $\frac{1}{2}$  Stunde stehen. Die untere Schicht wird durch Zusatz von W. wieder auf das ursprüngliche Vol. (25 ccm) gebracht, nach dem Umschütteln abgelassen und dann im Tintometer mit den noch restierenden 25 ccm der ursprünglichen Lag. verglichen. Wurden auf diese Weise weniger als 36,4 Proz. der ursprünglichen Farbe entfernt (Maximum für natürlich gefärbte Spirituosen 51,1 Proz.; Mittel 41,7 Proz.), so sind fremde Farbstoffe zugegen.

Bsch.

**Bier.** — Paul Kropf in Chicago. — Gärverfahren für Bier zur Beschleunigung der Klärung und Aromatisierung desselben unter Vermeidung einer Nachgärung. [D. R.-P. Nr. 106487]<sup>4)</sup>. — Durch die in üblicher Weise hergestellte, mit Hefe versetzte Bierwürze wird noch vor Beendigung der Hauptgärung in geeigneter Weise 4 bis 6 Stunden lang

<sup>1)</sup> Patentbl. 21, 1557. — <sup>2)</sup> Daselbst, S. 710. — <sup>3)</sup> Amer. Chem. Soc. J. 22, 810—813. — <sup>4)</sup> Patentbl. 21, 100.

ein Strom ozonisierter Luft gepreßt. Das eventuell filtrierte *Bier* wird hierauf carbonisiert. Durch die ozonisierte Luft werden bei gleichzeitiger Unterdrückung der Gärung die Vorgänge der Eiweiß- und Hopfenharzabscheidung, sowie der Bildung der im Bier nötigen aromatischen Substanzen in erheblich kürzerer Zeit als bisher vollendet. *Oett.*

August Müller in Stuttgart. Verfahren zur Herstellung eines alkoholfreien kohlensäurehaltigen Getränkes aus Bier oder anderen vergorenen Flüssigkeiten. [D. R.-P. Nr. 114744] <sup>1)</sup>. — Die betreffende Fl. wird im Vakuum bei gleichzeitigem Durchleiten eines indifferenten Gases (z. B. CO<sub>2</sub>) bei niedriger Temperatur zum Sieden gebracht. Die erhaltene alkoholfreie Extraktlg. wird hierauf unter Ausschluß der Luft mit CO<sub>2</sub> gesättigt. *Oett.*

Demichel. Die Genauigkeit aräometrischer Ablesungen und die Berechnung der Dichte von Bierstammwürzen <sup>2)</sup>. — Vf. untersuchte die Einflüsse, welche bei Verwendung von *Aräometern* die Einstellung des Meniskus beeinflussen, insbesondere bei alkoh. Spindelungen. Hierbei können schon unwägbare Substanzmengen als Beimischung durch Beeinflussung der Oberflächenspannung der Fl. den Grad des Eintauchens der Spindel ganz merklich verändern, so z. B. genügt dazu das Öffnen einer Ätherflasche in der Nähe der zu spindelnden alkoh. Fl. Ablesungen auf  $\frac{1}{10}^{\circ}$  Genauigkeit sind schon durchaus unsicher. Eine Teilung der Skala in  $\frac{1}{6}$  Grade und Schätzung der Zehntel ist völlig ausreichend. Da für amtlich geeichte Alkoholometer ein Fehler von  $0,1^{\circ}$  gestattet bleibt, bei der Ablesung selbst wiederum ein Fehler von  $0,1^{\circ}$  unterlaufen kann, so können sie bei der Spindelung der alkoh. Destillate seitens verschiedener Beobachter bis auf  $0,4^{\circ}$  steigen, entsprechend  $0,27^{\circ}$  *Bierstammwürze*. Da nun bei der Spindelung der Destillationsrückstände die gleiche Fehlermöglichkeit besteht, so können Differenzen bis  $0,54^{\circ}$  Stammwürze gefunden werden. Deshalb müßte eine Abweichung um diese Größe gestattet bleiben. *Wf.*

E. Jacobsen in Charlottenburg. Verfahren zur Geschmacksverbesserung unvergorener Auszüge aus Getreidemalz durch Behandlung derselben mit Wasserstoffsuperoxydlösungen. [D. R.-P. Nr. 107500] <sup>3)</sup>. — Unvergorene Auszüge aus *Malz* werden, mit geringen Mengen einer H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Lsg. versetzt, 1 Stunde stehen gelassen, hierauf  $\frac{1}{2}$  Stunde gekocht, von dem ausgeschiedenen Eiweiß abfiltriert und die Lsg. eingedampft. *Oett.*

C. G. Bohm in Fredersdorf a. d. Ostbahn. — Verfahren zur Vorbereitung des Maischgutes in Brauereien durch Waschen, Weichen und Naßschroten in kontinuierlichem Betriebe. [D. R.-P. Nr. 110227] <sup>4)</sup>. — Das *Malz* wird in kontinuierlichem Gange gewaschen, dann in einem zweiten Behälter mit temperiertem W. geweicht und hierauf durch die Naßschrotmühle in den Vormaischbottich gebracht. *Oett.*

Leonhard Joseph in Köln a. Rh. Verfahren der elektrischen Behandlung von wachsendem Getreide bei der Malzbereitung. [D. R.-P. Nr. 109913] <sup>5)</sup>. *Oett.*

<sup>1)</sup> Patentbl. 21, 1583. — <sup>2)</sup> Ann. Chim. anal. appl. 5, 205—208; Ref. Chem. Centr. 71, II, 355—356. — <sup>3)</sup> Patentbl. 21, 322. — <sup>4)</sup> Dasselbst, S. 822. — <sup>5)</sup> Dasselbst, S. 710.

Y. Kozai. Chemische und biologische Untersuchungen über Sakebereitung<sup>1)</sup>. — In dieser Abhandlung wird die Technik der *Sake*-bereitung besprochen. Dieselbe besteht in der Darst. des Koji (Pilzmalzes), des Moto (der Hefe), der eigentlichen Gärung und dem Pressen, Klären und Pasteurisieren. Die Pilzflora der Kojikörner besteht aus Bakterien, Schimmel- und Sproßpilzen. Das Kojienzym (*Aspergillus Oryzae*) vermag aus Stärke, Dextrin, Melitriose, Saccharose und Maltose Glucose zu bilden, Inulin und Lactose verändern es nicht. Schon ein Gehalt von 2 Proz. A. wirkt schädlich auf das Enzym, doch erlischt seine Aktivität erst bei 28 Proz. A. Da der A.-Gehalt der Sake nie über 18 Proz. beträgt, so scheint das Enzym während des Prozesses der Sakebereitung wirksam zu bleiben. Vf. konstatierte in vielen Koji-proben einen weißen Schimmelpilz, der an den von Lindner beschriebenen Pilz *Sachisia suaveolens* erinnert, geringe Gärkraft besitzt, Saccharose, Raffinose, Dextrose, Fructose und Maltose vergärt, Rhamnose, Lactose, Trehalose und Melicitose aber nicht angreift. Die zu den Sproßpilzen zählende Sakehefe vergärt Saccharose, Maltose, d-Mannose, d-Fructose, Glucose und Methylglucosid leicht, schwieriger Trehalose und d-Galactose, hingegen Lactose und Rhamnose nicht. Melibiose wird nicht hydrolysiert, Melitriose in Melibiose und Fructose gespalten. Bei 60° wird die Hefe in 5 Minuten getötet, gegen das Eintrocknen ist sie widerstandsfähig. Im Koji kommen ferner zwei Kahlmhefen, eine *Torula*- und eine rote Hefe vor. Versuche, bei denen zur Sakebereitung reine Hefe Verwendung fand, verliefen günstig. Für die Sakebereitung ist die Pasteurisierung von Wichtigkeit. Um eine Sakehefe zu gewinnen, züchtet man Reinkulturen, indem man hierbei von der im Moto vorwaltenden Heferasse ausgeht.

Tr.

## Äther und Ester.

Wladimir Sagrebín. Über die Geschwindigkeitskonstanten der Bildung der einfachen Äther<sup>2)</sup>. — Über diese Arbeit ist bereits früher<sup>3)</sup> aus anderer Quelle berichtet worden.

Tr.

G. Ambühl. Ein neuer Apparat zur Ätherdestillation<sup>4)</sup>. — Aus einem gewöhnlichen, mit Kork bzw. Kautschuk verschlossenen Destillierkolben wird man nie einen absolut reinen Äther, der keinen Rückstand hinterläßt, erhalten können. Vf. beschreibt einen für diese Zwecke sehr geeigneten *Ätherdestillationsapp.*, den er bereits 1896 auf der schweizerischen Landesausstellung in Genf demonstriert hat und welcher bei der Firma J. G. Cramer, Zürich, zu haben ist. Vorlegeröhrchen, Kühler und Ansatzbogen sind bei dem App. aus einem Stück, welches mit dem Kolben durch Quecksilberverschluß verbunden werden kann. Trocknet man den Ä. über Na oder CaCl<sub>2</sub>, so erhält man bei der Dest. aus diesem App. völlig wasserfreien Ä., der ohne Rückstand verdunstet.

Bsch.

<sup>1)</sup> Centralbl. f. Bakter. u. Parasitenk. II, 6, 385—405. — <sup>2)</sup> Zeitschr. physik. Chem. 34, 149—156. — <sup>3)</sup> J. russ. phys.-chem. Ges. 31, 19—27; vgl. JB. f. 1899, S. 278. — <sup>4)</sup> Chemikerzeit. 24, 464.

A. Baeyer und V. Villiger. Über Diäthylperoxyd<sup>1)</sup>. — Es ist den Vff. gelungen, das Peroxyd eines A., nämlich *Diäthylperoxyd*,  $C_4H_{10}O_2 = C_2H_5 \cdot O \cdot O \cdot C_2H_5$ , herzustellen. Um dasselbe zu erhalten, schüttelt man 210 g Diäthylsulfat und 250 g  $H_2O_2$  (12%ig) unter allmählichem Zusatz von 360 g 50%iger KOH, wobei die Temperatur 20° nicht übersteigen soll. Es entweicht O. Wenn kein  $H_2O_2$  mehr nachweisbar ist, säuert man mit verd.  $H_2SO_4$  an und unterwirft die Fl. der fraktionierten Dest. Die bei 55 bis 75° sd. Fraktion enthält das Diäthylperoxyd. Bei 75 bis 100° geht A. neben unverändertem Diäthylsulfat und einer noch nicht rein erhaltenen Substanz über, vermutlich *Äthylhydroperoxyd*,  $C_2H_5 \cdot O \cdot OH$ . Die Fraktion zwischen 55 bis 75° wird mit W. und NaOH gewaschen, mit  $K_2CO_3$  getrocknet und wiederholt fraktioniert. Der größte Anteil zeigt den Sdp.<sub>710</sub> 63 bis 64°. Ausbeute an Diäthylperoxyd etwa 50 Proz. der Theorie. Das *Diäthylperoxyd* ist eine farblose Fl. vom Geruch des Bromäthyls, Sdp. 65°,  $D_4^{15}$  0,8273. Es verhält sich inaktiv gegen  $KMnO_4$ ,  $CrO_3$  und Titanschwefelsäure, scheidet aus KJ kein J ab und bräunt Pyrogallol erst nach längerem Stehen. Aktiver O = 1 At. pro 1 Mol  $C_4H_{10}O_2$ . Eigenartig sind die Verbrennungserscheinungen des Diäthylperoxyds. Bei Annäherung eines auf 250° erhitzten Thermometers brennt es schnell und ohne Geräusch ab. Nähert man in einer  $CO_2$ -Atmosphäre der Fl. einen heißen Kupferdraht, so verschwindet dieselbe nach Entfernung des Drahtes sehr schnell ohne Geräusch, ohne Lichtentw. und ohne ins Sieden zu geraten. Es liegt hier ein Fall einer *verlangsamten Explosion* vor. Als Verbrennungsprodd. treten dabei auf Formaldehyd, CO und  $C_2H_6$ . Die Tatsache, daß bei der Reduktion des Diäthylperoxyds mittels Zn und Eisessig A. entsteht, spricht für die Formel  $C_2H_5 \cdot O \cdot O \cdot C_2H_5$  und gegen die Formel  $(C_2H_5)_2O : O$ , nach welcher in diesem Falle Ä. entstehen müßte. Die Vff. bevorzugen daher auch nach Analogieschlüssen für  $H_2O_2$  die  $HO \cdot OH$ , gegenüber der neueren mit vierwertigem O. Bsch.

V. Zunino. Einwirkung von Kalilauge auf Epichlorhydrin in Gegenwart von Alkoholen. II. Mitteilung<sup>2)</sup>. — *Glycerindiisopropyläther*,  $C_9H_{20}O_3$ , aus Epichlorhydrin, 10%iger KOH und Isopropylalkohol. Geruchlose gelbliche Fl.,  $D_4^{15}$  0,917, Sdp. 112 bis 113°. *Tertiärer Dibutyläther*,  $C_{11}H_{24}O_3$ , aus Epichlorhydrin, KOH und Trimethylcarbinol vom Smp. 28°. Farblose Fl.,  $D_4^{15}$  0,921, Sdp. 209 bis 210. *Glycerindihexyläther*,  $C_{15}H_{32}O_3$ , aus Gärungshexylalkohol vom Sdp. 150° dargestellt. Gelbliche Fl. von stechendem Geruch,  $D_4^{15}$  0,987, Sdp. 180°. *Glycerindioctyläther*,  $C_{19}H_{40}O_3$ , gelbliche Fl. von stechendem Geruch,  $D_4^{15}$  0,990, Sdp. 224°. *Glycerindibenzyläther*,  $C_{17}H_{20}O_3$ , schwach aromatisch riechende Fl.,  $D_4^{15}$  0,918, Sdp. 157 bis 158°. Entsteht, wenn man Epichlorhydrin mit KOH langsam erwärmt und tropfenweise Benzylalkohol zufügt. Sonst kann leicht Kaliumbenzoat und Toluol gebildet werden. Bsch.

E. W. Biron. Über die Verseifung von Salpetersäureäthylester durch Wasser<sup>3)</sup>. — Im Gegensatz zu Millon<sup>4)</sup> fand Vf., daß Äthylnitrat in W. l. ist. Bei gewöhnlicher Temperatur enthält die gesättigte wäss.

<sup>1)</sup> Ber. 33, 3387—3393. — <sup>2)</sup> Accad. dei Lincei Rend. [5] 9, I, 309—311.

— <sup>3)</sup> J. russ. phys.-chem. Ges. 32, 656—667. — <sup>4)</sup> Ann. Chem. 47, 373.

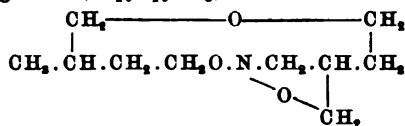
Lsg. 1 Proz. des Esters, bei  $84,5^{\circ}$  1,65 g Ester in 100 g W. Die Löslichkeit in 100 g W. zwischen  $55$  und  $85^{\circ}$  wird durch die Formel ausgedrückt:  $2,2239 - 0,03642 t + 0,0003512 t^2$ . Bei gewöhnlicher Temperatur wird der Ester außerordentlich langsam verseift, bei Temperaturen aber, die nicht weit von  $100^{\circ}$  entfernt sind, ist die Verseifungsgeschwindigkeit meßbar. Infolge der geringen Löslichkeit und Verseifungsgeschwindigkeit des Esters kann man die Versuche in Ggw. eines Überschusses von  $C_2H_5NO_3$  ausführen, was eine konstante Konz. des Esters ermöglicht. Durch Integration der Differentialgleichung der Geschwindigkeit und Entw. der logarithmischen Funktion in eine Reihe erhielt Vf. die Gleichung:  $X = x_0 + a\vartheta + b\vartheta^2 + c\vartheta^3 + \dots$ , wo  $X$  die Menge der gebildeten  $HNO_3$ ,  $x_0$  die Menge  $HNO_3$  zu Beginn des Versuchs,  $\vartheta$  die Zeit,  $a, b, c, \dots$  bestimmte Funktionen von  $k_1$ , der Konstanten der Verseifungsgeschwindigkeit des Esters durch W., und  $k_2$ , der Konstanten der Beschleunigung, welche die Rk. durch freie  $HNO_3$  erhält. Bleibt man beim Glied  $b\vartheta^2$  stehen, was den Beobachtungsfehlerquellen entspricht, und nimmt man als Einheit der Konz. die normale an, so hat man  $k_1 = 0,004246$  und  $k_2 = 0,0135$ . Daraus folgt, daß 1 n- $HNO_3$  Äthylnitrat 4,17 mal schneller als reines  $H_2O$  verseift. Indem er dieses Resultat mit den Angaben Ostwalds für die Verseifung des Methylacetats vergleicht, bei dem Essigsäure 4- bis 5 mal schneller als  $H_2O$  verseift und starke Säuren,  $HNO_3$ ,  $HCl$ ,  $HBr$ , mehr als 1000 mal so schnell als  $H_2O$ , kommt der Vf. zum Schluß, daß auf die Größe der Beschleunigung der Rk. des  $H_2O$  mit Estern das Verhältnis der Stärke der Säure des Esters und der Säure, welche als Katalysator wirkt, von Einfluß ist und nicht bloß die Stärke des Säurekatalysators allein maßgebend ist.

Lw.

J. Kissel. Über die Reaktion zwischen den Salpetrigsäureestern mit Alkoholen und Ketonen bei Gegenwart eines Überschusses von Chlorwasserstoff (in alkoholischer Lösung). Fortsetzung <sup>1)</sup>. — In Fortsetzung seiner früher <sup>2)</sup> veröffentlichten Arbeit teilt Vf. jetzt mit, daß die Behandlung des Esters  $C_{15}H_{30}O_3$ , welcher als Hauptprod. der Rk. zwischen Salpetrigsäureamylester,  $C_2H_5OH$  und  $HCl$  erhalten wurde, mit  $HJ$  gezeigt hat, daß in ihm, wenigstens zum Teil, ein Ester der Formel  $C_{12}H_{24}O_3$  vorhanden ist, der sich von ersterem dadurch unterscheidet, daß statt einer  $C_6H_{11}$ -Gruppe eine  $C_2H_5$ -Gruppe vorhanden ist. Nachträglich teilt er noch mit, daß die Fraktion Sdp.<sub>12</sub> 165 bis  $168^{\circ}$ ,  $D_0^{17}$  0,9129 und  $M$  (nach Traube) 258,8 und die Fraktion Sdp.<sub>35</sub> 195 bis  $201^{\circ}$ ,  $D_0^{19}$  0,894 und  $M$  253,5 hat. Um ein einheitliches Prod. zu erhalten, untersuchte Vf. die Rk. zwischen Salpetrigsäureisoamylester und Isoamylalkohol bei Ggw. von  $HCl$  (in isoamylalkoh. Lsg.). Es wurde dabei so wie in der schon zitierten Arbeit verfahren. In dem Teile des Prod., welcher mit  $H_2O$ -Dampf flüchtig war, wurde eine Verb. von der Zus.  $C_{10}H_{22}O_3$  isoliert, die wahrscheinlich ein Isoamyläther eines Äthylenglycols ist. Als Hauptprod. der Rk. wurde ein Ester erhalten, für dessen Struktur, da er nicht mehr, wie früher vermutet

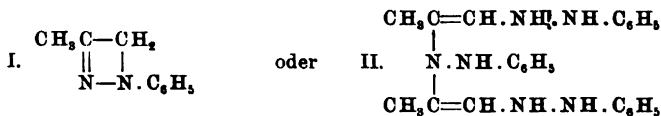
<sup>1)</sup> J. russ. phys.-chem. Ges. 32, 390—419. — <sup>2)</sup> Daselbst 28, 882; JB. f. 1896, S. 668.

wurde, als neutraler Isoamylester der Oxyvaleriansäure,  $(\text{CH}_3)_2\text{CH}.\text{CH}(\text{O}.\text{C}_5\text{H}_{11})\text{COOC}_5\text{H}_{11}$ , betrachtet werden kann, die Wahl zwischen den Formeln: I.  $(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{OH}).\text{CH}(\text{O}.\text{C}_5\text{H}_{11})\text{CH}_2(\text{O}.\text{C}_5\text{H}_{11})$ , Isoamylester des dreiwertigen Isoamylalkohols, oder II.  $(\text{CH}_3)_2\text{CH}.\text{CH}(\text{O}.\text{C}_5\text{H}_{11})\text{CH}(\text{OH}).\text{OC}_5\text{H}_{11}$ , Isoamylester des Oxydhydrats, das dem Isovalerianaldehyd entspricht, übrig bleibt. Die Bildung der Säure bei der Behandlung der alkoh. Lsg. des Esters mit wäss. KOH-Lsg. oder metallischem Na schließt die Formel I aus und macht II wahrscheinlicher, wenn sie auch nicht ganz stimmt. Oxydiert man den Ester vorsichtig mit  $\text{KMnO}_4$ , so entsteht eine Säure,  $\text{C}_{12}\text{H}_{24}\text{O}_4$ , die als  $(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{O}.\text{C}_5\text{H}_{11})\text{CH}(\text{OC}_5\text{H}_9)\text{COOH}$  zu betrachten ist und von welcher das *Ag-Salz*,  $\text{C}_{12}\text{H}_{23}\text{O}_4\text{Ag}$ , und das *Ca-Salz*,  $(\text{C}_{12}\text{H}_{23}\text{O}_4)_2\text{Ca}$ , dargestellt wurden. Oxydiert man noch weiter, so entsteht aus dem Ester Isovaleriansäure neben einem nicht näher untersuchten Ester, Sdp.<sub>40</sub> 123 bis 125°, und einer ohne Zers. selbst im Vakuum nicht destillierbaren Säure. Neben dem Hauptprod. der Rk. bildet sich noch eine N-haltige Verb.,  $\text{C}_{10}\text{H}_{19}\text{NO}_3$ , deren Struktur wahrscheinlich:

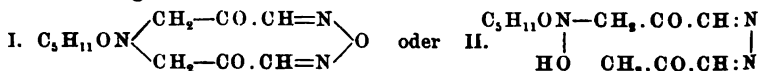


ist. Sie wird aus alkalischer Lsg. durch Hg- oder Cu-Salz gefällt. Nach langem Stehen im Exsiccator wird sie zu einem braunen, dicken, fast unbeweglichen Sirup. Die Rk. zwischen Salpetrigsäureisobutylester und einer alkoh. Lsg. von HCl bei Ggw. von Äthylalkohol gab als Hauptprod. die *Ester*  $\text{C}_{10}\text{H}_{23}\text{O}_3$  (wahrscheinlich  $(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{O}.\text{C}_4\text{H}_9)\text{CH}(\text{OH}.\text{OC}_2\text{H}_5)$ )

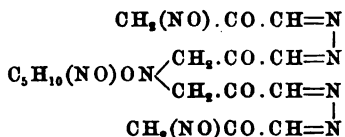
und  $\text{C}_{12}\text{H}_{24}\text{O}_4$  (wahrscheinlich  $\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{C}(\text{O}.\text{C}_4\text{H}_9)\text{CH}(\text{OH}.\text{OC}_2\text{H}_5)$ ). Daneben wurde noch eine *Säure* beobachtet, deren Ca-Salz, in W. schwer l., der Zus.  $[(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{O}.\text{C}_4\text{H}_9)\text{CO}_2]_2\text{Ca}$  entspricht. Aus Aceton, Isoamylsalpetrigsäureester und HCl in äthylalkoh. Lsg. entsteht eine Verb.,  $\text{C}_8\text{H}_{16}\text{O}_3$ , Sdp.<sub>25</sub> 140 bis 142°, Sdp.<sub>55</sub> 157°, welche als *Isoamylester des Acetonalkohols*,  $\text{CH}_3\text{COCH}_2.\text{O}.\text{C}_5\text{H}_{11}$ , anzusprechen ist. Mit Phenylhydrazin gibt sie körnige Kristalle, Smp. 147°, für welche die Formeln:



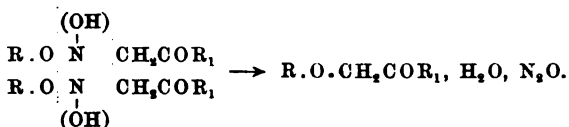
denkbar sind. Wahrscheinlicher ist Formel II. Es wurden noch Fraktionen vom Sdp.<sub>15</sub> 160 bis 165° und Sdp.<sub>13</sub> 177 bis 181° isoliert, die wahrscheinlich als  $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{O}.\text{CH}_2.\text{CO}.\text{CH}_2.\text{O}.\text{C}_6\text{H}_{11}$  zu betrachten sind. Die alkalischen Lsgg., welche beim Behandeln der Reaktionsprodd. mit NOOH erhalten werden, enthalten auch hier einen amorphen, braunen, hygroskopischen, N-haltigen Stoff, dessen Hg-Verb. wahrscheinlich die Zus.  $\text{C}_{11}\text{H}_{19}\text{N}_3\text{O}_4.\text{HgCl}_2.2\text{HgCl}$  besitzt. Für diese N-Verb. sind zwei Formeln möglich:



Wahrscheinlicher ist II, denn bei der Einw. von  $\text{HNO}_2$  entsteht eine *N*-reiche Verb., der vielleicht die Struktur zukommt:



Aus Methylpropylketon, Salpetrigsäureisoamylester und  $\text{HCl}$  in äthylalkoh. Lsg. wurden *N*-freie Prodd. nicht isoliert, sondern als Hauptprod. tritt die Verb.  $\text{C}_{10}\text{H}_{19}\text{NO}_3$ , Sdp.<sub>15</sub> 165 bis 170°, auf, der wahrscheinlich die Struktur  $\text{CH}_2(\text{OH}) \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}=\text{N} \cdot \text{OC}_5\text{H}_{11}$  zukommt. Daneben wurde noch eine Fraktion, Sdp.<sub>25</sub> 204 bis 212°, isoliert, deren Zus.  $\text{C}_{10}\text{H}_{25}\text{N}_3\text{O}$  entspricht und die eine *Hg*-Verb. von der Formel  $\text{C}_{10}\text{H}_{25}\text{N}_3\text{OHgCl}_2 \cdot \text{HgCl}$  gibt. Aus den alkalischen Lsgg. wurde noch eine amorphe, braune, stark hygroskopische Verb. erhalten, deren Zus. der Formel  $\text{C}_{20}\text{H}_{33}\text{N}_5\text{O}_9$  entspricht. Ihre *Hg*-Verb. hat die Zus.  $\text{C}_{20}\text{H}_{33}\text{N}_5\text{O}_9 \cdot \text{HgCl}_2 \cdot 2\text{HgCl}$ . Vf. nimmt an, daß alle diese Rkk. sich nach folgenden Gleichungen abspielen. Zuerst tritt eine  $\text{H}_2\text{O}$ -Abspaltung ein, und zwar entweder nach 1.  $\text{RO} \cdot \text{NO} + 2\text{CH}_3\text{R}_1 = \text{RON} < \begin{smallmatrix} \text{CH}_3\text{R}_1 \\ \text{CH}_2\text{R}_1 \end{smallmatrix} + \text{H}_2\text{O}$  oder 2.  $\text{RO} \cdot \text{NO} + \text{CH}_3\text{R}_1 = \text{RON}=\text{CHR}_1 + \text{H}_2\text{O}$ . Daneben kann noch eine aldolartige Kondensation stattfinden: 3.  $\text{R} \cdot \text{O} \cdot \text{NO} + \text{CH}_3\text{R}_1 = \text{R} \cdot \text{O} \cdot \text{N}(\text{OH}) \cdot \text{CH}_2\text{R}_1$ . Die ersten beiden Fälle liefern substituierte Hydroxylamine, der dritte Oxyhydroxylaminderivate. Die entstehenden Ester sind als sekundäre Prodd. aufzufassen, welche durch Zers. oder Umlagerung der zuerst entstehenden *N*-Derivate gebildet werden, nach dem Schema:



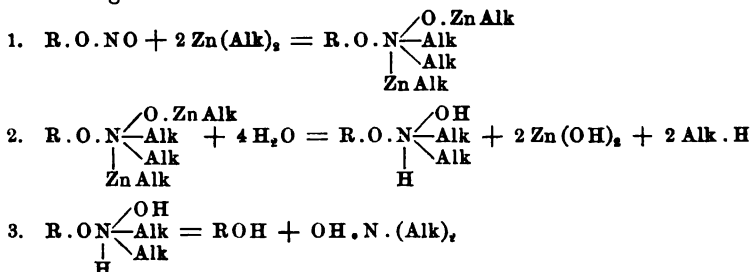
Vf. glaubt, daß sich diese Versuche zu einem Verfahren zur Darst. mehratomiger einbasischer Säuren oder ihrer Ester werden ausarbeiten lassen können. Lw.

J. J. Bewad. Über die Reaktion von Salpetrigsäureestern und Nitroparaffinen mit Zinkalkylen<sup>1)</sup>. — Zweck dieser Arbeit ist das Studium des Verhaltens von C-N-Verbb., welche oxydierten N enthalten, zu Zn-Alkyls. Zuerst wurden in dieser Beziehung die Salpetrigsäureester und Nitroparaffine untersucht. Die Rk. wurde in äth. Lsg. unter Kühlung — zuerst mit fließendem W., dann bei gewöhnlicher Temperatur — durchgeführt. Für die Vollendung der Rk. ist sehr viel Zeit — mehrere Monate — notwendig. Bei der Rk. der Zn-Alkyle mit Salpetrigsäureestern wurden Prodd. erhalten, welche bei der Zers. mit  $\text{H}_2\text{O}$  außer dem  $\text{Zn}(\text{OH})_2$  und einem Grenzkohlenwasserstoff, der dem Radikal des Zn-Alkyls entspricht, noch gesättigte Alkohole liefern, von denen einer derjenige ist, dessen  $\text{HNO}_2$ -Ester verwendet wurde, während der andere dem Radikal des Zn-Alkyls entspricht; ferner entstehen

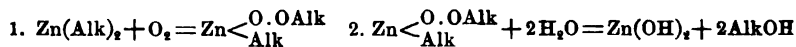
<sup>1)</sup> J. russ. phys.-chem. Ges. 32, 420—454 u. 455—544.



$\beta$ -bisubstituierte Hydroxylamine, in denen an Stelle der H-Atome die Radikale des Zn-Alkyls getreten sind. Die Vorgänge lassen sich wahrscheinlich durch folgendes Schema erklären, wenn auch die intermediären Prodd. nicht gefaßt werden konnten.

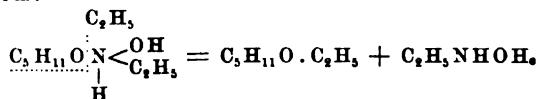


Dieses Schema erklärt die Entstehung aller bei der Rk. erhaltenen Prodd., bis auf den A., welcher dem Radikal des Zn-Alkyls entspricht. Dieser bildet sich wahrscheinlich als Nebenprod., indem ein Teil des Zn-Alkyls oxydiert wird, so daß die Rkk. stattfinden:



1. *Salpetrigsäureisopropylester und Zinkäthyl.* Die Rk. war nach vier Monaten vollendet. Beim Zers. mit W. schied sich  $\text{Zn(OH)}_2$  ab und es entwich Äthan. Neben Äthyl- und Isopropylalkohol bildete sich  $\beta$ -Diäthylhydroxylamin,  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{N.OH}$ , sehr flüchtige Fl., Sdp.<sub>10</sub> 40,5 bis 41°, Sdp.<sub>767</sub> 132 bis 132,5°, erstarrt in einer Kältemischung zu einer kristallinischen Masse, Smp. — 3°, D.<sub>4</sub><sup>0</sup> 0,8853, D.<sub>20</sub><sup>0</sup> 0,867, wl. in W., leicht in organischen Solventien. Von seinen Salzen wurden dargestellt: *HCl-Salz*,  $\text{C}_4\text{H}_{11}\text{NO.HCl}$ , Smp. 72 bis 73°, und das *Oxalat*,  $(\text{C}_4\text{H}_{11}\text{NO})_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$ , Smp. 134 bis 138°. Durch Reduktion der Base mit Zn und  $\text{H}_2\text{SO}_4$  entstand das Diäthylamin, das durch Darst. seiner Salze und seine physikalischen Eigenschaften identifiziert wurde. In zugeschmolzenen Röhren bleibt die Hydroxylaminbase unverändert, an der Luft oxydiert sie sich aber. Sie red. die Metalloxydsalze und liefert beim Behandeln mit  $\text{CuSO}_4$  Acetaldehyd neben  $\text{NH}_3$ , Äthyl- und Diäthylamin. Das stimmt mit den Ergebnissen der Arbeiten anderer Forscher über die Oxydation der Amine und  $\beta$ -substituierten Hydroxylamine überein.

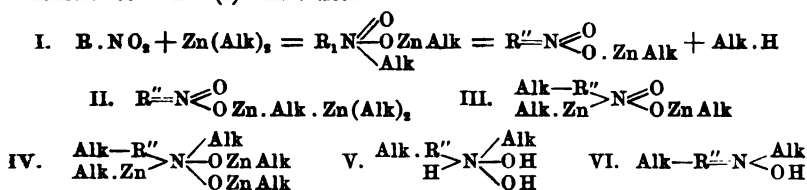
2. *Salpetrigsäureisoamylester und Zinkäthyl.* Nach 6 Monaten war die Rk. vollendet. Es bildeten sich Äthan, Isoamyl- und Äthylalkohol und das mit dem früheren nach allen seinen Rkk. vollständig identische  $\beta$ -Diäthylhydroxylamin. Es sind noch Anzeichen dafür vorhanden, daß sich auch Isoamyläthylester bildet. Wahrscheinlich entsteht er aus dem Zwischenprod.:



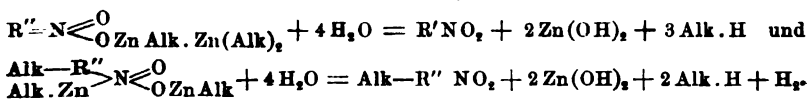
Abgesehen von seinen schon früher erwähnten Salzen wurden noch das *HBr-Salz*,  $\text{C}_4\text{H}_{11}\text{NO.HBr}$ , Smp. 55 bis 56,5°, *HJ-Salz*, Smp. 165 bis 167°, und ein *saures Oxalat*, das aber nicht gut zur Formel  $\text{C}_4\text{H}_{11}\text{NO.C}_2\text{H}_2\text{O}_4$ ,

stimmte, dargestellt. Mit metallischem Na reagiert die Hydroxylaminbase ziemlich energisch, das erhaltene Prod. ist aber kein einheitliches, sondern ein Gemisch von Na-Derivaten von Verb., welche durch eine tiefe Veränderung der Substanz entstanden sind. Beim Versuch, den Essigester des  $\beta$ -Diäthylhydroxylamins durch Einw. von Acetanhydrid auf die Base zu erhalten, wurde nur Acetaldehyd und Äthylamin erhalten.

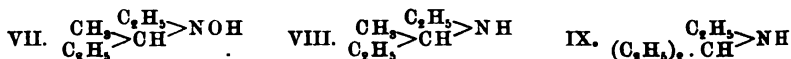
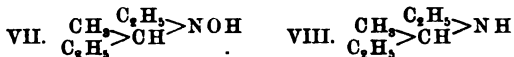
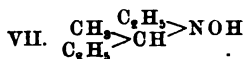
3. *Salpetrigsäurepropylester und Zn-Propyl.* Nach 2 Monaten war die Rk. vollendet. Neben Propan- und Propylalkohol bildete sich das  $\beta$ -Dipropylhydroxylamin,  $(C_3H_7)_2NOH$ , tafelförmige farblose Kristalle, Smp. 28,5 bis 29,5°, Sdp.<sub>17–20</sub> 69 bis 70°, Sdp.<sub>748</sub> 157 bis 159°, in W. wl., ll. in organischen Solventen. *HCl-Salz*,  $C_6H_{15}NO \cdot HCl$ , kristallinisches Pulver, Smp. 87 bis 88° (beginnt bei 85° zusammenzusintern); *HBr-Salz*,  $C_6H_{15}NO \cdot HBr$ , kristallinisches Pulver, Smp. 74 bis 75°; *HJ-Salz*, farblose Tafeln, sehr hygroskopisch. Bei der Reduktion mit Zn und  $H_2SO_4$  gab die Hydroxylaminbase Dipropylamin. Bei der Oxydation mit  $CuSO_4$  in der Kälte wurden Propionaldehyd, Dipropylamin, Propylamin und  $NH_3$  erhalten. Ähnlich reagiert Zn-Propyl mit anderen Salpetrigsäureestern. So wurde bei seiner Einw. auf Salpetrigsäureisopropylester Isopropyl- und Propylalkohol und  $\beta$ -Dipropylhydroxylamin, mit dem eben beschriebenen identisch, erhalten. Die Rk. von Zn-Methyl mit Alkylinitriten verläuft viel energischer und konnte daher noch nicht genau untersucht werden. — Bei der Rk. von Zn-Alkylen mit Nitroparaffinen entstehen folgende Prodd.: a)  $\beta$ -substituierte Hydroxylamine, wobei ein Substituent das primäre Radikal des Zn-Alkyls und der andere ein primäres, sekundäres oder tertiäres Radikal ist, welches so viel C-Atome enthält, als zusammen im Nitroparaffin und im Radikal des Zn-Alkyls vorhanden sind; b) zwei Nitroparaffine — das für die Rk. genommene und ein komplizierteres, das durch Ersatz eines H-Atoms des ersteren durch das Radikal des Zn-Alkyls gebildet wurde; c) gesättigte Alkohole, welche dem Radikal des Zn-Alkyls entsprechen, als Nebenprodd. Da hier die Zwischenprodd. isoliert worden sind, so kann man leicht das Reaktionsschema (I) aufstellen.



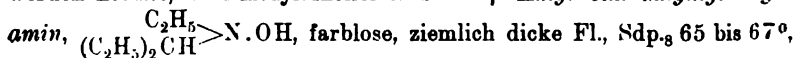
Durch Anlagerung eines zweiten Mol. Zn-Alkyl entsteht dann die Verb. II. Diese Verb. erleidet dann mit der Zeit eine Umlagerung unter Bildung von III. Diese addiert wiederum ein Mol. Zn-Alkyl unter Auflösung der O-Doppelbindung, wobei das Prod. IV entsteht. Durch Zers. mit  $H_2O$  muß IV die Verb. V liefern, aus der durch  $H_2O$ -Verlust das  $\beta$ -substituierte Hydroxylamin (VI) hervorgeht. Bei der Zers. von II und III durch  $H_2O$  entstehen die Nitroparaffine nach den Reaktionen:



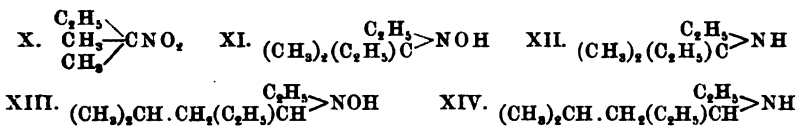
Die Bildung geringer Mengen primärer Alkohole, welche den Radikalen des Zn-Alkyls entsprechen, ist wahrscheinlich auf eine vorübergehende Oxydation des Zn-Alkyls durch den O der Luft oder des Nitroparaffins zurückzuführen. Es bildet sich dann  $\text{Zn} \begin{smallmatrix} \text{O. OAlk} \\ \text{Alk} \end{smallmatrix}$ , welches bei der Zers. mit  $\text{H}_2\text{O}$  den Alkohol  $\text{Alk. OH}$  liefert. — 1. *Nitroäthan und Zinkäthyl.* Die Rk. wurde in äth. Lsg. unter Kühlung des Kolbens mit Eiswasser ausgeführt. Schon nach einigen Stunden beginnen sich unter  $\text{C}_2\text{H}_5$ -Entw. Kristalle von der Zus.  $\text{C}_2\text{H}_5\text{NO}_2 \cdot 2 \text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_5)_2 - \text{C}_2\text{H}_5$  abzuscheiden. Nach 7 Tagen verschwinden die Kristalle wieder. Bei der Zers. einer Portion derselben mit  $\text{H}_2\text{O}$  wurden Nitroäthan und sekundäres Nitrobutan erhalten. Der Kolben wurde etwa 10 Tage gekühlt und dann  $2\frac{1}{2}$  Monate bei 8 bis  $10^\circ$  stehen gelassen, worauf der Kolbeninhalt mit Eiswasser zers. wurde. Neben Äthylalkohol, Nitroäthan, sekundärem Nitrobutan und einer neutralen Substanz, Sdp.  $180$  bis  $181^\circ$ ,  $D_4^{20}$  1,1741, deren Natur nicht festgestellt werden konnte, entstand  $\beta$ -Äthyl-sek.-butylhydroxylamin (VII), farblose, ziemlich dicke Fl., Sdp.<sub>3</sub>  $57$  bis  $58^\circ$ , Sdp.<sub>2</sub>  $59,5$  bis  $60^\circ$ , Sdp.<sub>756</sub>  $155$  bis  $158^\circ$ ,  $D_4^{20}$  0,892,  $D_4^{20}$  0,8757, bei  $-15^\circ$  noch nicht erstarrend, wl. in W., ll. in  $\text{CS}_2$  und anderen organischen Solventien. Oxydiert sich sehr leicht und verharzt beim langen Aufbewahren.



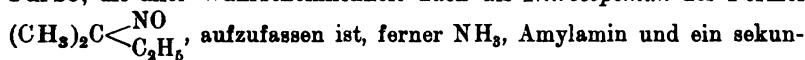
Von seinen Salzen wurden dargestellt: *HCl-Salz*,  $\text{C}_6\text{H}_{15}\text{NO} \cdot \text{HCl}$ , hygroskopisch, Smp.  $56$  bis  $57^\circ$ ; *neutrales Oxalat*,  $(\text{C}_6\text{H}_{15}\text{NO})_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$ , Smp.  $114$  bis  $114,5^\circ$ ; *saures Oxalat*,  $\text{C}_6\text{H}_{15}\text{NO} \cdot \text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$ , Smp.  $93$  bis  $95^\circ$ . Kristallisierte  $\text{PtCl}_4$ - und  $\text{AuCl}_3$ -Salze konnten nicht erhalten werden. Bei der Reduktion mit Sn und  $\text{HCl}$  oder Zn und  $\text{H}_2\text{SO}_4$  entstand ein Amin, das vom Vf. zuerst für Triäthylamin gehalten wurde, dann erwies es sich aber als Äthyl-sek.-butylamin (VIII), was dadurch bestätigt wurde, daß es mit Benzolsulfochlorid und  $\text{NaOH}$  das *Benzolsulfonamid*,  $\text{C}_6\text{H}_4\text{N} \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ , Smp.  $43$  bis  $44^\circ$ , und beim Behandeln seines  $\text{HCl}$ -Salzes mit  $\text{KNO}_2$  das *Nitrosamin*,  $\text{C}_6\text{H}_{14}\text{N} \cdot \text{NO}$ , gab, Sdp.<sub>15-16</sub>  $87$  bis  $88^\circ$ , Sdp.<sub>760</sub>  $200$  bis  $203^\circ$  (unter Zers.), leichtes, aromatisch riechendes Öl. Bei der Oxydation mit  $\text{CuSO}_4$  bilden sich aus der Hydroxylaminbase Acetaldehyd, Methyläthylketon, Äthyl-sek.-butylamin, sekundäres Butylamin und  $\text{NH}_3$ . Mit metallischem Na reagiert die Base, wobei aber offenbar eine weitgehende Zers. des Mol. eintritt. — Dieselben Prodd. erhält man auch, wenn man Zn-Äthyl und Nitroäthan in Bzl.-Lsg. aufeinander reagiren läßt, ebenso wenn man diese beiden Stoffe ohne Lösungsmittel zusammenbringt. Im letzteren Falle ist die Rk. viel früher beendet als beim Arbeiten in äth. oder Bzl.-Lsg. — 2. *Nitropropan und Zinkäthyl.* Es wurde, wie früher, in äth. Lsg. gearbeitet. Nach 2 Monaten wurde der Kolbeninhalt mit Eiswasser zers. Außer Äthan, Nitropropan, sekundärem Nitropentan,  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{CH} \cdot \text{NO}_2$ , Sdp.<sub>746</sub>  $152$  bis  $155^\circ$ , einer geringen Menge eines neutralen Öles, dessen Natur nicht aufgeklärt werden konnte, und Äthylalkohol entstand  $\beta$ -Äthyl-sek.-amylhydroxyl-



Sdp.<sub>27</sub> 86 bis 86,5°, Sdp.<sub>756</sub> 167 bis 170°, D.<sub>0</sub><sup>0</sup> 0,8903, D.<sub>0</sub><sup>20</sup> 0,8744, wl. in W., ll. in organischen Solventien, in einem Kältgemisch zu einer kristallinischen Masse erstarrend, Smp. — 8°. Seine Salze: *HCl-Salz*, C<sub>7</sub>H<sub>17</sub>NO.HCl, hygroskopisch; *HJ-Salz*, C<sub>7</sub>H<sub>17</sub>NO.HJ; *neutrales Oxalat*, (C<sub>7</sub>H<sub>17</sub>NO)<sub>2</sub>C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, Smp. 118 bis 119°. Bei der Reduktion mit Zn und H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> wurde aus der Base *Äthyl-sek.-amylamin* (IX), Sdp.<sub>756</sub> 120 bis 122°, gewonnen, dessen *PtCl<sub>4</sub>-Salz*, (C<sub>7</sub>H<sub>17</sub>N.HCl)<sub>2</sub>PtCl<sub>4</sub>, bei etwa 100° schm. (Beginn 95°, Ende 102°). Das Amin gibt ein *Benzolsulfonamid*, C<sub>7</sub>H<sub>16</sub>N.SO<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, viereckige Täfelchen, Smp. 58 bis 58,5°, und ein *Nitrosamin*, blaßgelbe Fl., Sdp.<sub>16</sub> 101 bis 102°, beide in Alkalien unl. Bei der Oxydation der Hydroxylaminbase mit CuSO<sub>4</sub> wurden Acetaldehyd, Diäthylketon, NH<sub>3</sub>, sekundäres Amylamin, (C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>2</sub>CH.NH<sub>2</sub>, und Äthyl-sek.-amylamin, das mit dem bei der Reduktion erhaltenen identisch ist, erhalten. — 3. *Nitroisopropan und Zinkäthyl*. Nach drei Monaten wurde der Kolbeninhalt zers. Neben Äthan, Nitroisopropan, tertiärem Nitropentan (X), Sdp.<sub>761</sub> 148 bis 150°, und Äthylalkohol wurde *β-Äthyltertiäramylhydroxylamin* (XI) erhalten, farblose, ziemlich dicke Fl., Sdp.<sub>12</sub> 58,5 bis 60,5°, Sdp.<sub>760</sub> 156 bis 160°, D.<sub>0</sub><sup>0</sup> 0,8912, erstarrt beim Abkühlen auf — 80° nicht, wird aber dann zu einer sehr dicken Fl.



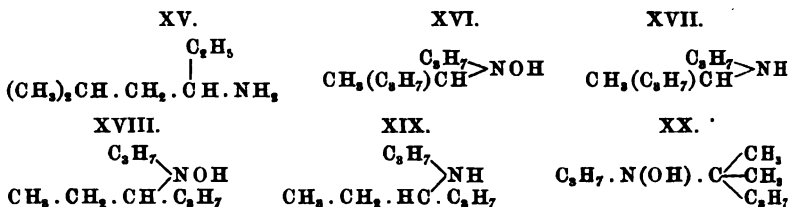
Sein *HCl-Salz*, C<sub>7</sub>H<sub>17</sub>NO.HCl, große Kristalle, Smp. 83° (beginnt bei 80° zusammenzusintern). Bei der Reduktion mit Zn und H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> gibt die Hydroxylaminbase das *Äthyltertiäramylamin* (XII), dessen *HCl-Salz* den Smp. 155° hat und dessen *PtCl<sub>4</sub>-Salz*, (C<sub>7</sub>H<sub>17</sub>N.HCl)<sub>2</sub>PtCl<sub>4</sub>, unter Zers. bei 194 bis 200° schm. Es gibt ein in Alkali unl. *Benzolsulfonamid*, C<sub>7</sub>H<sub>16</sub>N.SO<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, Smp. 90 bis 91° (beginnt bei 88° zu sintern). Bei der Oxydation der Hydroxylaminbase mit CuSO<sub>4</sub> wurden erhalten CO<sub>2</sub>, Acetaldehyd, Aceton (wahrscheinlich auch Methyläthylketon), eine NO-Verb., Smp. 43 bis 43,5°, unl. in W., ll. in Chlf. mit blauer Farbe, die aller Wahrscheinlichkeit nach als *Nitrosopentan* der Formel



aufzufassen ist, ferner NH<sub>3</sub>, Amylamin und ein sekundäres Amin, das mit dem bei der Reduktion erhaltenen identisch ist. —

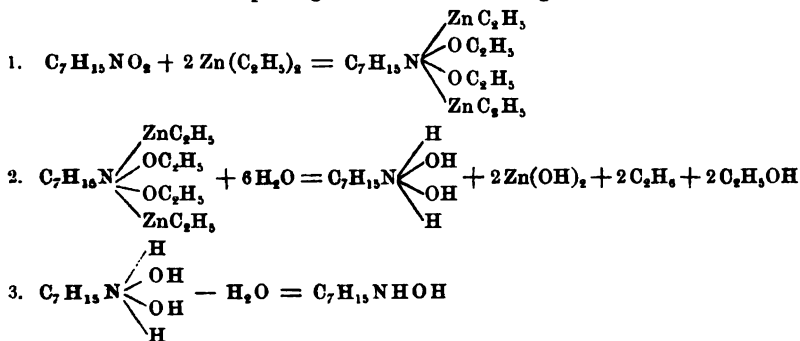
4. *Nitropentan und Zinkäthyl*. Es wurde das Nitropentan, (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CH.CH<sub>2</sub>.CH<sub>2</sub>NO<sub>2</sub>, Sdp. 162 bis 166°, verwendet. Nach 4 Monaten wurde der Kolbeninhalt durch H<sub>2</sub>O zers. Neben Äthan, Äthylalkohol, dem verwendeten Nitropentan, sekundärem Nitroheptan (Methyl-2-nitro-4-hexan) wurde das *β-Äthyl-sek.-heptylhydroxylamin* (XIII) erhalten, farblose dicke Fl., Sdp.<sub>12-13</sub> 91,5 bis 93,5°, D.<sub>0</sub><sup>0</sup> 0,8797, D.<sub>0</sub><sup>20</sup> 0,8641, beim Abkühlen auf — 20° erstarrt es noch nicht, wird aber sehr dick. *HCl-Salz*, C<sub>9</sub>H<sub>21</sub>NO.HCl, sehr hygroskopisch, Smp. 66 bis 74°; *HBr-Salz*, C<sub>9</sub>H<sub>21</sub>NO.HBr, noch hygroskopischer als das vorhergehende. Bei der Reduktion mit Zn und H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> entsteht das sekundäre *Äthyl-sek.-heptylamin* (XIV), dessen *HCl-Salz*, C<sub>9</sub>H<sub>21</sub>N.HCl, den Smp. 92 bis 97° hat und das ein *Benzolsulfonamid*, C<sub>9</sub>H<sub>20</sub>N.SO<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, schweres, blaßgelbes,

in Alkalien unl. Öl, liefert. Bei der Oxydation der Hydroxylaminbase mit  $\text{CuSO}_4$  wurden erhalten: Acetaldehyd, Äthylisobutylketon, Spuren von Isovaleriansäure (aus dem Äthylisobutylketon entstanden),  $\text{NH}_3$ , primäres sekundäres Heptylamin (XV) und das sekundäre Äthyl-sek-heptylamin, das mit dem bei der Reduktion erhaltenen identisch ist. —



5. *Nitromethan und Zinkäthyl*. Nach etwa 3 Wochen wurde der Kolbeninhalt verarbeitet. Neben Äthan, Äthylalkohol, Nitromethan, Nitropropan und einem neutralen Öl, Sdp. 179 bis 182°, unl. in Alkalien, dessen Struktur nicht aufgeklärt wurde, wurde  $\beta$ -Äthylpropylhydroxylamin,  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2 > \text{NOH}$ , erhalten, dicke, farblose Fl., Sdp.<sub>10–11</sub> 57 bis 58°, Sdp.<sub>765</sub> 143 bis 147,  $D_4^{20}$  0,8778, wl. in W., ll. in allen organischen Solventien. Das *HCl-Salz*,  $\text{C}_5\text{H}_{13}\text{NO} \cdot \text{HCl}$ , hygroskopisch, Smp. 55 bis 58°. Bei der Reduktion mit Zn und  $\text{H}_2\text{SO}_4$  entsteht das Äthylpropylamin, dessen *HCl-Salz* bei 225 bis 226° unter teilweiser Zers. und dessen *PtCl<sub>4</sub>-Doppelsalz*,  $(\text{C}_5\text{H}_{13}\text{NHCl})_2\text{PtCl}_4$ , bei 184 bis 185° schm. Bei der Oxydation mit  $\text{CuSO}_4$  erhielt Vf. Acet- und Propionaldehyd,  $\text{NH}_3$  und Amine, die er nicht näher untersuchte. — 6. *Nitroäthan und Zinkpropyl*. Nach  $2\frac{1}{2}$  Monaten wurde der Kolbeninhalt verarbeitet. Außer Propan, Propylalkohol, Nitroäthan und wahrscheinlich sekundärem Nitropentan (Nitro-2-pentan) bildet sich noch  $\beta$ -Propylsek-amyldihydroxylamin (XVI), dicke Fl., Sdp.<sub>16</sub> 90,5 bis 92°, Sdp.<sub>760</sub> 183°,  $D_4^{20}$  0,8807,  $D_4^{20}$  0,8654, beim Abkühlen auf  $-80^\circ$  erstarrt es nicht, wird aber sehr dick. Das *HCl-Salz*,  $\text{C}_8\text{H}_{19}\text{NO} \cdot \text{HCl}$ , hygroskopische Kristalle, Smp. 63 bis 65°. Bei der Reduktion mit Zn und  $\text{H}_2\text{SO}_4$  wurde Propylsek-amyldamin (XVII), Sdp.<sub>764</sub> 145 bis 146°, erhalten. *HCl-Salz*,  $\text{C}_8\text{H}_{19}\text{N} \cdot \text{HCl}$ , Smp. 145,5 bis 146,5, *PtCl<sub>4</sub>-Doppelsalz*,  $(\text{C}_8\text{H}_{19}\text{N} \cdot \text{HCl})_2\text{PtCl}_4$ , Smp. 163 bis 165°. Bei der Oxydation mit  $\text{CuSO}_4$  wurden Propionaldehyd, Methylpropylketon,  $\text{NH}_3$ , primäres Amylamin und dasselbe sekundäre Amin, welches die Reduktion liefert, erhalten. — 7. *Nitropropan und Zinkpropyl*. Nach  $1\frac{1}{2}$  Monaten wurde der Kolbeninhalt mit Eiswasser zers. Außer Propan, Nitropropan und wahrscheinlich sekundärem Nitrohexan (Nitro-3-hexan) wurde  $\beta$ -Propylsek-hexylhydroxylamin (XVIII), erhalten, dicke Fl., Sdp.<sub>14</sub> 95 bis 97°, Sdp.<sub>760</sub> 185°,  $D_4^{20}$  0,8815,  $D_4^{20}$  0,8637, beim Abkühlen in Eis wird es sehr dick. Es reagiert mit metallischem Na, offenbar aber unter weitgehender Zers. des Mol. *HCl-Salz*,  $\text{C}_9\text{H}_{21}\text{NO} \cdot \text{HCl}$ , hygroskopisch, Smp. 52 bis 54°; *HBr-Salz*,  $\text{C}_9\text{H}_{21}\text{NO} \cdot \text{HBr}$ , noch hygroskopischer als das *HCl-Salz*, Smp. 44 bis 45°. Bei der Reduktion mit Zn und  $\text{H}_2\text{SO}_4$  entsteht *Propylsek-hexylamin* (XIX), Sdp.<sub>749</sub> 163 bis 165°. *HCl-Salz*,  $\text{C}_9\text{H}_{21}\text{N} \cdot \text{HCl}$ , Smp. 118,5 bis 119,5°; *PtCl<sub>4</sub>-Doppelsalz*,  $(\text{C}_9\text{H}_{21}\text{N} \cdot \text{HCl})_2\text{PtCl}_4$ , Smp. 142 bis 143°.

Gibt ein in Alkalien unl. Benzolsulfonamid. Bei der Oxydation mit  $\text{CuSO}_4$  wurden erhalten:  $\text{NH}_3$ , primäres Hexylamin ( $\text{HCl}$ -Salz, Smp. 227 bis 229°), das auch bei der Reduktion erhaltene sekundäre Amin, Propionaldehyd und Äthylpropylketon. — 8. *Nitroisopropan und Zinkpropyl*. Nach 3 Monaten wurde der Kolbeninhalt verarbeitet. Es wurden erhalten: Propan, Nitroisopropan, *tertiäres Nitrohexan* (*Methyl-2-nitro-2-pentan*), farblose, bewegliche Fl., Sdp.<sub>756</sub> 172 bis 176°, Sdp.<sub>3-9</sub> 51 bis 54°, D.<sub>0</sub> 0,9487, und  $\beta$ -*Propyltertiärhexylhydroxylamin* (XX), dicke, farblose Fl., Sdp.<sub>7-8</sub> 74 bis 77°, wl. in W., mit allen organischen Solventien mischbar. *HCl*-Salz,  $\text{C}_9\text{H}_{21}\text{NO} \cdot \text{HCl}$ , Smp. 77 bis 81°. Bei der Oxydation mit  $\text{CuSO}_4$  wurden nachgewiesen: Propionaldehyd, Aceton, Methylpropylketon,  $\text{NH}_3$ , ferner Amine, die nicht weiter untersucht wurden, und ein Öl, Sdp. 100 bis 110°, bei  $-18^\circ$  noch nicht erstarrend, das bei der Reduktion Hexylamin gibt und wahrscheinlich Methyl-2-nitroso-2-pentan ist. — Es wurde nun die Einw. von Zn-Alkylen auf tertiäre Nitroparaffine untersucht und gefunden, daß sich dabei entweder ein  $\beta$ -monosubstituiertes Hydroxylamin oder ein Amin bildet, das der angewandten  $\text{NO}_2$ -Verb. entspricht. So entsteht bei der Einw. von Zn-Äthyl auf Chlorpikrin  $\beta$ -Tertiärheptylhydroxylamin. Wie Vf. nämlich schon früher gezeigt hat, entstehen bei der Einw. von Zn-Äthyl auf Chlorpikrin 4 Nitroparaffine: tertiäres Nitroheptan (Äthyl-3-nitro-3-pentan), Nitromethan, sekundäres Nitropentan (Nitro-3-pentan) und Nitropropan. Bei der weiteren Einw. von Zn-Alkyl müssen Derivate aller dieser Prodd. entstehen. Aus den Prodd. der Rk. wurde ein *HCl*-Salz,  $\text{C}_7\text{H}_{17}\text{NO} \cdot \text{HCl}$ , prismatische Kristalle, Smp. 146 bis 146,5°, isoliert, aus dem durch  $\text{KOH}$   $\beta$ -Tertiärheptylhydroxylamin,  $\text{C}(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{NHOH}$ , kristallinisches Pulver, Smp. 68,5 bis 69,5°, Sdp. 185° unter Zers., wl. in W., ll. in Ä. und Bzl., abgeschieden wird. Bei der Reduktion mit Zn und  $\text{H}_2\text{SO}_4$  gibt es tertiäres Heptylamin [Äthyl-3-amino-3-pentan- $\text{C}(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{NH}_2$ ], dessen *HCl*-Salz,  $\text{C}_7\text{H}_{17}\text{N} \cdot \text{HCl}$ , bei 260° noch nicht schm. und dessen *PtCl*-Salz,  $(\text{C}_7\text{H}_{17}\text{N} \cdot \text{HCl})_2\text{PtCl}_4$ , sich zwischen 185 bis 195° zers. Vf. nimmt an, daß sich das Hydroxylaminderivat aus dem tertiären Nitroheptan gebildet hat nach folgenden Rkk.:



9. *Nitrobenzol und Zinkäthyl*. Das Nitrobenzol muß zur äth. Lsg. des Zn-Äthyls sehr vorsichtig und tropfenweise hinzugesetzt werden, sonst erfolgt eine Explosion. Während der Rk. entwich Äthan und Äthylen, und bei der Zers. des Kolbeninhalts wurde *Anilin* isoliert. — Zn-Methyl

verhält sich zu den Nitroparaffinen, wie es scheint, anders als Zn-Äthyl oder Zn-Propyl, jedoch sind die Prodd. bei seiner Anwendung noch nicht genügend untersucht. — Die  $\beta$ -disubstituierten Hydroxylamine entstehen überall in guter Ausbeute: die niedrigste war 33 Proz., die höchste 78 Proz. — Es ist also durch diese Arbeit nachgewiesen, daß die Gruppe  $-N=O$  in den  $HNO_3$ -Ethern und den aus den Nitroparaffinen in der ersten Phase der Rk. entstehenden Isonitroparaffinen mit Zn-Alkylen ganz analog der  $-CO$ -Gruppe in den Oxal- und Ameisensäureestern, Aldehyden und Chloranhydriden der Carbonsäuren reagiert. *Lx.*

Berthelot. Bemerkungen über die Zersetzung der Salpetersäureester und des Nitroglycerins durch Alkalien und über die relative Beständigkeit der Sprengstoffe<sup>1)</sup>. — Wird Äthylnitrat mit festem Ätzkali bei 100° im Rohre behandelt, so entsteht eine braune Masse, welche dem Einwirkungsprod. von KOH auf Aldehyd gleicht. Beim Behandeln von Nitroglycerin mit KOH bildet sich außer  $KNO_3$  auch  $KNO_2$  in namhafter Menge. Diese Rk. läßt zwei Erklärungen zu. Wenn sich bei Behandlung von Nitroglycerin mit KOH neben Nitrat auch Nitrit bildet, so muß auch neben dem durch Verseifung frei gewordenen Glycerin ein O-reicheres Prod. des Glycerins, etwa ein Aldehyd oder ein Derivat desselben, entstehen. Vielleicht treten auch beide Rkk. nebeneinander auf. Die Bildung dieses Aldehyds kann aber auch bei der ursprünglichen Darst. des Nitroglycerins stattgefunden haben nach der Gleichung:  $C_3H_8O_3 + NO_3H = C_3H_6O_3 + NO_2H + H_2O$ . Die salpetrige Säure wirkt dann auf Glycerin ein unter Bildung eines gemischten oder Salpetersäure-Salpetrigsäureesters,  $C_3H_5(NO_2)_2(NO)O_3$ . Dieser Ester könnte bei Behandlung mit KOH leicht Salpetersäure und salpetrige Säure liefern. Wenn nun Nitroglycerin oder die analogen Präparate eine gewisse Menge Aldehyde oder Salpetrigsäurederivate enthalten, so leidet ihre Beständigkeit durch die Anwesenheit derselben beträchtlich. Solche Verunreinigungen, welche durch analytische Methoden schwer auffindbar sind, können auch durch Verwendung einer nitrose Dämpfe enthaltenden Salpetersäure bewirkt werden. *Bsch.*

Emil Callenberg in Haltern i. W. Verfahren zur Darstellung von Sprengstoffen. [D. R.-P. Nr. 108402]<sup>2)</sup>. — Zur Verhinderung des raschen Verderbens von sogenannten *Sicherheitssprengstoffen* beim Lagern, sowie anderer Mängel setzt man den *Nitrokörpern* oder *Salpetersäureestern* allein oder den Mischungen derselben mit anderen Stoffen Terpentinöl zu. *Oett.*

Chemische Fabrik vorm. Goldenberg, Geromont u. Co. in Winkel a. Rh. Verfahren zur Herstellung von Dynamit. [D. R.-P. Nr. 110621]<sup>3)</sup>. — Um die Empfindlichkeit des Nitroglycerins gegen Stoß und Druck zu vermindern, wird zum Aufsaugen des Nitroglycerins statt Infusorienerde Factis verwendet. Da dem Factis die Eigenschaft zukommt, in einigen Fl. aufzuquellen, so werden auch andere gegen Stöße unempfindliche Sprengkörper hergestellt durch inniges Mischen der gequollenen Masse mit in den betreffenden Fl. unl. Sprengstoffen und Centrifugieren derselben, wodurch die überschüssige Fl. entfernt wird. *Oett.*

<sup>1)</sup> Compt. rend. 131, 519—521; Ann. chim. phys. [7] 21, 307—311. —

<sup>2)</sup> Patentbl. 21, 378. — <sup>3)</sup> Daselbst, S. 783.

W. Macnab und E. Ristori. Untersuchungen über moderne Explosivstoffe. II. Mitteilung<sup>1)</sup>. — Es wurden Versuche angestellt, die Maximaltemperatur von Explosionen auf thermoelektrischem Wege festzustellen.

Fa.

Skubich. Über den zeitlichen Verlauf und das chemische Gleichgewicht der Reaktion zwischen Schwefelsäure und Alkohol<sup>2)</sup>. — Auf Grund seiner Versuche, die auch graphisch dargestellt sind, kommt Vf. zu folgendem Ergebnis. Der Verlauf von 4 Temperaturkurven zeigt, daß die Reaktionsgeschwindigkeit und Entfernung vom Gleichgewicht in korrelativer Beziehung zueinander stehen. Der Einfluß der Temperatur auf die Reaktionsgeschwindigkeit ist überraschend groß, ein Temperaturintervall von etwa 60° beschleunigt dieselbe um das Mehrtausendfache. Bei 12 bis 22° ist die Esterifizierung nach etwa 2 Jahren, bei 70 bis 75° nach etwa 5 Stunden beendet. Bei 100° macht sich nach etwa 4 Stunden Ätherbildung bemerkbar. Die bei verschiedenen Temperaturen beobachtete geringe Verschiebung der Gleichgewichtslage ist das Resultat mehrerer, zum Teil im entgegengesetzten Sinne wirkender Faktoren.

Tr.

W. Ramsay und G. Rudorf. Die Einwirkung von Wärme auf Äthylschwefelsäure<sup>3)</sup>. — Äthylschwefelsäure gibt beim Erhitzen gasförmige Prodd., die aus SO<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, CO und Äthylen bestehen. CO<sub>2</sub> und CO treten bei einer bestimmten Temperatur fast in gleichen Mengen auf. Dies scheint darauf hinzudeuten, daß Oxydation des Alkoholradikals zu Oxalsäure stattfindet, welch letztere durch H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> sofort zerlegt wird. Glycol mit H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> erhitzt, liefert aber kein CO, wodurch die Erklärung wieder fraglich wird. Wenn Äthylen durch heiße H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> streicht, so sind die Zers.-Prodd. annähernd im gleichen Mengenverhältnis vorhanden, als wenn Äthylschwefelsäure erhitzt wird. Es wurde nachgewiesen, daß selbst bei 250° CO die H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> nicht ihres O berauben kann. Daher muß auch die auftretende CO<sub>2</sub> als direkt gebildet und nicht etwa aus CO entstanden angenommen werden.

Bsch.

Aktiengesellschaft für Anilinfabrikation in Berlin. Verfahren zur Darstellung von Schwefelsäuredimethylester. [D. R.-P. Nr. 113239]<sup>4)</sup>. — Dimethylsulfat wird in einfacher und billiger Weise erhalten durch Einw. von rauchender H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> auf Methylalkohol bei mittlerer Temperatur und Dest. des Reaktionsgemisches im Vakuum. Man erhält aus 200 g Methylalkohol 260 g Dimethylester.

Oett.

Aktiengesellschaft für Anilinfabrikation in Berlin. Über die schädliche Einwirkung von Schwefelsäuredimethylester auf die Atmungsorgane<sup>5)</sup>. — Veranlaßt durch die Mitteilung, daß Dimethylsulfat gesundheitschädliche Wirkungen auf die Respirationorgane ausübt, hat obige Firma Tierversuche anstellen lassen. Dabei hat sich gezeigt, daß die Dämpfe des Dimethylsulfats die Schleimhäute und Atmungsorgane stark angreifen. Da die Dämpfe des Dimethylsulfats geschmacklos und nahezu geruchlos sind und bis zu einem gewissen Grade anästhetisierend wirken, so tritt die schädliche Wirkung erst auf,

<sup>1)</sup> Lond. R. Soc. Proc. 66, 221. — <sup>2)</sup> Apoth.-Zeitg. 15, 851–852, 859–860. — <sup>3)</sup> Chem. News 82, 253. — <sup>4)</sup> Patentbl. 21, 1279. — <sup>5)</sup> Chem. Ind. 23, 559.



wenn die Dämpfe schon längere Zeit eingeatmet wurden, dann aber auch um so schlimmer. Bsch.

F. Ullmann und P. Wenner. Über Dimethylsulfat als Alkylierungsmittel. Vorläufige Mitteilung<sup>1)</sup>. — Die Vff. fanden, daß das *Dimethylsulfat*,  $\text{SO}_2(\text{O} \cdot \text{CH}_3)_2$ , das Jodmethyl in allen Fällen ersetzen kann und dabei meist glatter und schneller einwirkt als dieses. Als besonderer Vorteil wird der hohe Sdp. (188°) des Dimethylsulfats erwähnt, welcher ein Arbeiten in offenen Gefäßen in den meisten Fällen gestattet. Entgegen den Angaben von Claesson und Lundvall konnte Anilin in Ä.-Lsg. durch Dimethylsulfat leicht in *Monomethylanilin* und Anilinmethylsulfat neben Spuren von Dimethylanilin übergeführt werden. *m-Nitranilin* gab glatt *m-Nitrodimehtylanilin*. *Aminophenazine* und *-naphthacridine* reagieren bei Einw. von Dimethylsulfat in der Weise, daß die Aminogruppe intakt bleibt, während die Alkylierung am Azinstickstoff ausschließlich stattfindet. Die Bildung von Amino-Acridinum bzw. Phenazoniumverbb. ist wohl darauf zurückzuführen, daß das Dimethylsulfat sich zuerst an den stark basischen Acridin- bzw. Azinstickstoff anlagert unter Bildung des entsprechenden methylschwefelsauren Salzes. Da dasselbe aber in dem zur Alkylierung dienenden indifferenten Lösungsmittel unl. ist und ausfällt, so findet weitere Einw. auf die Aminogruppe nicht mehr statt. — *Na-Salze aromatischer Sulfosäuren* können durch kurzes Erwärmen mittels Dimethylsulfat in die entsprechenden *Methyläther* verwandelt werden. *Chinoline* werden unter heftiger Reaktion in die *Chinoliniumverbindungen* durch Dimethylsulfat übergeführt. Bsch.

J. Cavalier und E. Prost. Über einige Phosphorsäureester<sup>2)</sup>. — Die Vff. haben im Anschluß an die Arbeiten von Cavalier<sup>3)</sup> *Phosphorsäureester des n-Propyl-, Isopropyl- und Isobutylalkohols* dargestellt. *Neutrale Ester* werden durch Einw. von Jodalkyl auf Trisilberphosphat, die *sauren Ester* durch Einw. von  $\text{P}_2\text{O}_5$  auf die entsprechenden Alkohole erhalten. Letztere wurden durch die verschieden l. Ba-Salze getrennt. — *Propylester*: *Tripropylphosphat*,  $\text{PO}_4(\text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_3)_3$ , farblose Fl., Sdp.<sub>47</sub> 138°, Sdp.<sub>22</sub> 133,5° ohne Zers., wl. in W. *Pb-Salz des Dipropylphosphorsäureesters*,  $[\text{PO}_4(\text{C}_3\text{H}_7)_2]_2\text{Pb}$ , kleine wasserfreie Nadeln, Smp. 145 bis 147°. Bei 210° tritt Zers. ein nach der Gleichung:  $[\text{PO}_4(\text{C}_3\text{H}_7)_2]_2\text{Pb} = \text{PO}_4(\text{C}_3\text{H}_7)_3 + \text{PO}_4(\text{C}_3\text{H}_7)\text{Pb}$ . — *Ba-Salz des Monopropylphosphorsäureesters*,  $\text{PO}_4(\text{C}_3\text{H}_7)\text{Ba} + 2\text{H}_2\text{O}$ . 100 g W. lösen bei 20,5° 8,08 Tle., bei 60° 6,98 Tle., bei 85° 3,87 Tle. *Isopropylester*: *Triisopropylphosphat*,  $\text{PO}_4[\text{CH}(\text{CH}_3)_2]_3$ , angenehm riechende Fl., Sdp.<sub>58</sub> 136°, schwer verseifbar durch  $\text{Ba}(\text{OH})_2$ . *Ba-Salz des Monoisopropylphosphorsäureesters*,  $\text{PO}_4(\text{C}_3\text{H}_7)\text{Ba} + 2\text{H}_2\text{O}$ . 100 g W. lösen bei 16° 3,52 Tle., bei 50° 3,16 Tle. und bei 80° 1,70 Tle. des Salzes. *Isobutylester*: *Triisobutylphosphat*, selbst im Vakuum nicht ohne Zers. destillierbar. *Pb-Salz des Diisobutylphosphorsäureesters*, Smp. 169 bis 170°, ll. in W. *Ba-Salz des Monoisobutylphosphorsäureesters*,  $\text{PO}_4[\text{CH} \cdot \text{CH}(\text{CH}_3)_2]\text{Ba} + 2\text{H}_2\text{O}$ . 100 g W. lösen bei 24,5° 5,65 Tle., bei 52° 3,30 Tle. und bei 85° 2,57 Tle. des Salzes. Zum Schluß werden die

<sup>1)</sup> Ber. 33, 2476—2477. — <sup>2)</sup> Bull. soc. chim. [5] 23, 678—681. —

<sup>3)</sup> Ann. chim. phys. [7] 18, 451; vgl. JB. f. 1899, S. 915.

Löslichkeitsverhältnisse der neutralen Ester und der Salze der sauren Ester in W. ausführlich besprochen. *Bsch.*

Peter Bergell. Darstellung des Lecithins<sup>1)</sup>. — Um Lecithin in reinem Zustande aus Eidotter zu gewinnen, werden 150 Eidotter (etwa 2,2 kg) mit 10 Liter 96%igem A. extrahiert und das Filtrat bei 0° mit 40 g Cadmiumchlorid in alkoh. Lsg. versetzt. Der kristallinische, weiße Niederschlag wird mit Ä. extrahiert und darauf mit der 8fachen Menge 80%igem A. gekocht, und werden dann 25 g Ammoniumcarbonat in konz. Lsg. bis zur deutlich alkalischen Rk. eingetragen. Es wird heiß filtriert, auf — 10° abgekühlt, das ausgeschiedene Lecithin in wenig Chlf. gelöst, mit Aceton gefällt und der weiße Niederschlag über H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet. Ausbeute 60 bis 70 g. Aus der alkoh. Mutterlauge ließen sich noch 20 bis 30 g gewinnen. Zers. der trockenen Substanz tritt erst beim Erhitzen über 100° ein. Die Untersuchung auf Fettsäuren ergab die Anwesenheit aller 3 Säuren. Die Menge der festen Säuren überwog die der Ölsäure im Verhältnis 1,4:1. Im Gegensatz zu Strecker fand Vf., daß das Platindoppelsalz, scharf getrocknet, seine Ätherlöslichkeit verliert, auf Zusatz einiger Tropfen W. zum Ä. sich wieder löst. *P. R.*

G. Bardet. Therapeutische Wirkung der sauren Salze der Glycerinphosphorsäure<sup>2)</sup>. — Die sauren Salze der Glycerinphosphorsäure, z. B. das Ca- und Na-Salz, erhöhen bei innerlicher Darreichung den Phosphatgehalt des Harns nicht wesentlich, dagegen steigt das Verhältnis von Harnstoff zum Gesamtstickstoff von 80 und 85 auf 85 und 90 zu 100. Auch wird die Acidität des Harns erhöht. Ihre Wirkung ist derjenigen der neutralen Salze ähnlich, aber noch intensiver. Auf die Acidität des Harns wirken sie wie freie Phosphorsäure, erhöhen dieselbe aber in geringerem Grade wie diese. *Bsch.*

## Schwefelderivate der Kohlenwasserstoffe und Alkohole.

L. Ferretto. Kritische Temperaturen einiger organischer Schwefelverbindungen<sup>3)</sup>. — Vf. hat nach Altschuls Methode<sup>4)</sup> die kritischen Temperaturen verschiedener S-Verbb. bestimmt, deren Resultate in folgender Tabelle zusammengefaßt sind:

	Formel	Sdp. t	Kritische Temperatur θ	Differenz θ — t
Äthylsulfhydrat	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> .SH	Sdp. 760,15 37°	228°	191,8°
Isoamylsulfhydrat	C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> .SH	Sdp. 760 129,5°	334° (?)	—
Methylsulfid . . .	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> S	Sdp. 755,41 38°	231,2°	193,2°
Äthylsulfid . . .	(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> S	Sdp. 756,9 92°	284,67°	192,67°
Äthylmethylsulfid.	(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> )(CH <sub>3</sub> )S	Sdp. 763 66,5—67,5°	259,66°	193,16°
Äthyldisulfid . . .	(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> S <sub>2</sub>	Sdp. 758,4 153,6°	368,93°	—
Isoamylsulfid . . .	(C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> ) <sub>2</sub> S	Sdp. 764 214°	391,25°	—
Allylsulfid . . . .	(C <sub>3</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> S	Sdp. 756,39 138—139°	380,38°	—

<sup>1)</sup> Ber. 33, 2584—2586. — <sup>2)</sup> Compt. rend. 130, 956—957. — <sup>3)</sup> Gazz. chim. ital. 30, I, 296—301. — <sup>4)</sup> Zeitschr. physik. Chem. 11, 577; vgl. JB. f. 1893, S. 25.

Zum Schluß weist Vf. auf das konstante Verhältnis der kritischen Temperatur zum Siedepunkt in den analogen Substanzen hin, worauf schon Pawlewski und Guldberg aufmerksam gemacht haben. Dann vergleicht Vf. die kritischen Temperaturen der schwefelhaltigen Verbb. mit denen der entsprechenden sauerstoffhaltigen, wobei sich gleichfalls konstante Differenzen, für Thioalkohole und Alkohole — 14 bis — 16°, für Sulfide und Äther + 91,96 bis 101,6° ergeben. Bsch.

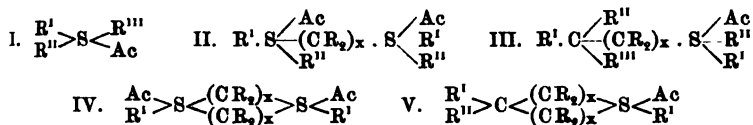
Samuel Smiles. Die Einwirkung von Alkyljodiden auf die Mercurijodidsulfide der aliphatischen Reihe<sup>1)</sup>. — Aus Alkylsulfiden und Mercurijodid entstehen Verbb. der Formel  $R_3SHgJ_2$ . Gleich den anderen Additionsprodd. der Sulfide kommt ihnen jedenfalls die Formel  $R > S < \begin{smallmatrix} HgJ \\ J \end{smallmatrix}$  zu. Folgende Verbb. wurden dargestellt: *Dimethylsulfidquecksilberjodid*,  $(CH_3)_2SHgJ_2$ , gelbe Nadeln aus Aceton, Smp. 75°. *Methyläthylsulfidquecksilberjodid*,  $(CH_3)(C_2H_5)SHgJ_2$ , Prismen aus Aceton, Smp. 59°. *Diäthylsulfidquecksilberjodid*,  $(C_2H_5)_2SHgJ_2$ , gelbe Prismen aus Aceton, Smp. 52°. *Diamylsulfidquecksilberjodid*,  $(C_5H_{11})_2SHgJ_2$ , gelbes, leicht zers. Öl. *Dibenzylsulfidquecksilberjodid*,  $(C_7H_7)_2SHgJ_2$ , hellgelbe Platten aus Aceton, Smp. 37 bis 38°. Die Verbb. spalten, der Luft ausgesetzt oder mit W. gekocht, leicht  $HgJ_2$  ab. Wird Dimethylsulfidquecksilberjodid mit  $CH_3J$  behandelt, so entsteht dasselbe Prod. wie aus Trimethylsulfinjodid und  $HgJ_2$ , nämlich  $(CH_3)_3SJHgJ_2$ . In gleicher Weise entsteht das Triäthylderivat. Die Doppelsalze aus Mercurijodid und Sulfinjodid enthalten nach Ansicht des Vfs. sechswertigen S und besitzen die Konstitution  $R_3 \equiv S(-HgJ)(=J_2)$ . Vf. beabsichtigte, durch Untersuchung der Derivate mit verschiedenen Alkylgruppen Aufklärung über die stereochemische Natur des sechswertigen S zu erhalten, doch ohne Erfolg. Folgende Verbb. konnten dargestellt werden: *Trimethylsulfinjodidquecksilberjodid*,  $(CH_3)_3SJHgJ_2$ , gelbe Prismen aus Aceton, Smp. 165°. *Dimethyläthylsulfinjodidquecksilberjodid*,  $(CH_3)_2(C_2H_5)SJHgJ_2$ , gelbe Prismen aus Aceton, Smp. 87°. *Methyläthylsulfinjodidquecksilberjodid*,  $(CH_3)(C_2H_5)_2SJHgJ_2$ , hellgelbe Prismen aus Aceton, Smp. 67°. *Triäthylsulfinjodidquecksilberjodid*,  $(C_2H_5)_3SJHgJ_2$ , hellgelbe Schuppen aus Aceton, Smp. 112°. Im Anschluß an diese Arbeit wurden Ver-

suche gemacht, das *Methyläthylthetin*,  $\begin{array}{c} CH_3 \\ \diagup \\ C_2H_5 \end{array} S \begin{array}{c} CH_2 \cdot CO \\ \diagdown \\ O \end{array}$ , in optisch aktive Komponenten zu zerlegen, was jedoch nicht gelang. Bsch.

D. Strömholm. Über einige Sulfen- und Thetinverbindungen<sup>2)</sup>. — Der Hauptzweck der Untersuchungen war, solche Derivate des vierwertigen S darzustellen, die vielleicht die Entstehung von Raumisomeren derselben Art wie bei den Kohlenstoffverbb. gestatten könnten. Die Existenz von Stereoisomeren erscheint nicht unmöglich, wenn man die Sulfenverbb. vom vierwertigen S ableitet und ihnen eine der für die C-Verbb. gebräuchlichen, mehr oder weniger ähnliche Tetraederformel beilegt. Unter Annahme der Valenzformel  $R_3 : S \cdot Ac$  und der Voraussetzung, daß Umlagerungen und Inaktivierungen bei den Sulfinen nicht schon freiwillig eintreten, sollte eine Verb. wie Formel I sich in optische

<sup>1)</sup> Chem. Soc. J. 77, 160—168. — <sup>2)</sup> Ber. 33, 823—841.

Antipoden spalten lassen, Verbb. II und III müßten ähnliche Isomerieverhältnisse zeigen wie Weinsäure, und die Verbb. IV und V sollten in cis-trans-Formen vorkommen.



Die Versuche, Isomere nachzuweisen, haben zu keinem positiven Resultat geführt. Die Sulfinverbb. sind an Zahl den wesentlich beständigeren Ammoniumverbb. bei weitem unterlegen. Betreffs ihres Verhaltens ist zu berücksichtigen, daß man, um Umlagerungen zu verhindern, das Gemisch des Sulfids und Alkylhaloids bei gewöhnlicher Temperatur stehen lassen muß. Bei Anwesenheit von Benzylgruppen tritt auch hierbei schon Umlagerung ein. Relativ schnell addieren sich  $\text{CH}_3\text{J}$  und Bromessigsäure; dagegen tritt zwischen Chloracetal, Vinylbromid, Glycolchlorhydrin und Phenacylbromid einerseits und Methylsulfid andererseits nicht einmal bei  $100^\circ$  Rk. ein. Sulfide mit an S doppelt gebundenem C-Atom, ferner solche mit aromatischem Radikal und auch Vinyläthyl-

sulfid reagieren nicht mit  $\text{CH}_3\text{J}$ . Die Sulfide  $\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{S} \\ | \\ \text{CH}_2-\text{S} \end{array} \text{CHR}$  addieren

nur 1 Mol.  $\text{CH}_3\text{J}$ , die Additionsprodd. verhalten sich aber abweichend von den Sulfinjodiden. — *Trimethylsulfinverbindungen.* Trimethylsulfinjodid verflüchtigt sich gegen  $200^\circ$ , ohne zu schmelzen. Pikrat, Smp.  $193^\circ$ . Bitartrat, sehr zerfließliche Blättchen, gibt beim Kochen mit Antimonoxyd weiße Kristalle (aus A.) des Brechweinsteins des Trimethylsulfins,  $(\text{SbO})\text{CO}_2 \cdot \text{C}_3\text{H}_4\text{O}_2 \cdot \text{CO}_2\text{S}(\text{CH}_3)_3 + \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$ . Verb.  $(\text{CH}_3)_3\text{S}\text{Cl} + \text{SnCl}_2$ , voluminöse Kristallmasse, die sich über  $216^\circ$  zers. Verb.  $(\text{CH}_3)_3\text{S}\text{Cl} + \text{PbCl}_2$ , feine, hoch schmelzende Nadeln. Methyläthylisopropylsulfinverbb.,  $(\text{CH}_3)(\text{C}_2\text{H}_5)(\text{C}_3\text{H}_7)\text{S} \cdot \text{Ac}$ . Äthylisopropylsulfid aus  $\text{C}_3\text{H}_7\text{SNa}$  und Isopropyljodid bei  $100^\circ$ . Wasserhelle Fl., Sdp.  $103$  bis  $104^\circ$  (unkorr.), gibt mit  $\text{CH}_3\text{J}$  Methyläthylisopropylsulfinjodid, zerfließliche Kristalle. Verb.  $2 \text{C}_6\text{H}_{15}\text{SJ} + \text{CdJ}_2$ , voluminöse Kristallmasse, Smp.  $166^\circ$  unter Zers. Das Sulfinchlorid konnte durch Penicillium glaucum bzw. Weinsäure nicht gespalten werden. Chloroplatinat,  $[(\text{CH}_3)(\text{C}_2\text{H}_5)(\text{C}_3\text{H}_7)\text{S}]_2 \cdot \text{PtCl}_6$ , rotgelbe rhombische (?) Kristalle, Smp. etwa  $171^\circ$  bzw.  $175$  bis  $176^\circ$ , wenn direkt in ein auf  $160^\circ$  erhitztes Bad gebracht. Zers. sich beim längeren Erhitzen nach der Gleichung  $[(\text{CH}_3)(\text{C}_2\text{H}_5)(\text{C}_3\text{H}_7)\text{S}]_2 \text{PtCl}_6 = 2 \text{C}_3\text{H}_7\text{Cl} + [(\text{CH}_3)(\text{C}_2\text{H}_5)\text{S}]_2 \text{PtCl}_6$ . Chloraurat, haarfeine, lange Kristalle. Chlorostannat, Smp.  $190^\circ$  unter Zers. Methyläthyl-n-propylsulfinverbb. Äthyl-n-propylsulfid, aus  $\text{C}_3\text{H}_7\text{SNa}$  und  $\text{C}_3\text{H}_7\text{J}$  bei  $100^\circ$ , Sdp.  $115$  bis  $117^\circ$  (unkorr.), gibt mit  $\text{CH}_3\text{J}$  ein nicht kristallisierbares Jodid. Chloroplatinat,  $(\text{C}_6\text{H}_{15}\text{S})_2 \text{PtCl}_6$ , licht rotgelbe, monosymmetrische Kristalle, zers. sich bei  $140^\circ$  im Luftbade. Chlorostannat,  $(\text{C}_6\text{H}_{15}\text{S})_2 \text{SnCl}_6$ , glasglänzende Kristalle, Smp.  $220^\circ$ . Methyläthylisobutylsulfinverbb.,  $(\text{CH}_3)(\text{C}_2\text{H}_5)(\text{C}_4\text{H}_9)\text{S} \cdot \text{Ac}$ . Äthylisobutylsulfid, aus  $\text{C}_4\text{H}_9\text{SNa}$  und  $\text{C}_4\text{H}_9\text{Br}$  bei  $105^\circ$ , Sdp.  $129$  bis  $132^\circ$  (unkorr.), liefert mit  $\text{CH}_3\text{J}$  ein öliges Jodid. Chloroplatinat,  $(\text{C}_4\text{H}_9\text{S})_2 \text{PtCl}_6$ , rotbraune, unsymmetrische Kristalle. Methyläthyl-sek.-butylsulfinverbb. Äthyl-sek.-butylsulfid, aus  $\text{C}_4\text{H}_9\text{SK}$

und  $C_2H_5Br$  in alkoh. Lösung; das entstandene Sulfid vereinigt sich langsam mit  $CH_3J$ . *Chloroplatinat*, reguläre Oktaëder. *Methyläthylhexylsulfonverbindungen*,  $(CH_3)(C_2H_5)(C_6O_{13})S.Ac.$  *Äthylhexylsulfid*, aus  $C_2H_5SNa$  und Hexyljodid bei  $185^\circ$  oder aus Hexylmercaptankalium und Äthylbromid in alkoh. Lsg., Sdp.  $170$  bis  $176^\circ$ . *Chloroplatinat*, gelbrote Prismen, Smp.  $124^\circ$ , zersetzt sich beim Aufbewahren (unter Abspaltung von Hexylehlorid[?]). In ähnlicher Weise sind beschrieben die *Chloroplatinate* des *Methyläthylamylsulfins*, des *Methyläthylsek-octyl-*, *Methyldi-n-propyl-* und *diisopropylsulfins*, des *Methyl-n-propylisobutyl-*, *Methylisopropylisobutyl-*, *Methyldiamylsulfins*, des *Methyläthyl-* und *Methylisopropylbenzylsulfins*. — *Oxydiäthylendisulfidmethylsulfonverb.*,  $O:S(CH_2.CH_2)_2S(CH_3)Ac.$  *Bromid*, aus Diäthylendisulfidmethylsulfonbromid und 2 At. Br in wäss. Lsg., weiße Kristalle, Smp.  $181$  bis  $184^\circ$  unter Zers. *Chloroplatinat*,  $(C_5H_{11}S_2O)_2PtCl_6$ . *Diäthylendisulfidmethylsulfonchlorid* gibt in wäss. Lsg. mit Cl eine *Monochlorverb.*,  $C_5H_{10}S_2OCl_2$ , die sich bei  $140^\circ$  zersetzt. *Dichlorverb.*,  $C_5H_9S_2OCl_2$ , weiße Kristalle, die sich bei  $167^\circ$  zersetzt. *Chloroplatinat*,  $(C_5H_9S_2OCl_2)_2PtCl_6$ , rotgelber Niederschlag. *Dimethylacetylthetinsulfonjodid*,  $(CH_3)_2[CH_2.CH(O.C_2H_5)_2]S.J.$ , aus Methylthioacetal und  $CH_3J$ . *Chloroplatinat*,  $(C_6H_{10}S_2)_2PtCl_6$ , gelbe, monosymmetrische Blätter. *Methyläthylacetylthetinsulfonchloroplatinat*, gelbrote, monosymmetrische Kristalle. *Äthylisopropylthetinsulfonbromid*,  $(C_2H_5)(C_4H_7)(CH_2.COOH)S.Br.$ , zähe Fl., die durch Ä. als weißes Pulver niedergeschlagen wird. *Äthylisobutylthetinsulfonbromid*,  $(C_2H_5)(C_4H_9)(CH_2.COOH)S.Br.$ , lange dünne Nadeln aus A + Ä., Smp.  $109^\circ$  unter Zers. *Chloroplatinat*, undeutliche Kristalle. *Tetrahydro- $\alpha$ -thiophensäuremethylthetinsulfonverb.* *Tetrahydro- $\alpha$ -thiophensäure* liefert mit  $CH_3J$  eine einheitliche Verb., die allmählich zur weißen Masse von Thetinsulfonjodid erstarrt. Das freie Thetin,  $C_6H_{10}SO_2 + H_2O$ , bildet zerfließliche Kristalle aus A., Smp.  $105^\circ$ . *Bromid*,  $C_6H_{11}SO_2Br$ , wasserhelle, rhomboëdrische Kristalle, Smp.  $128^\circ$ . *Chloroaurat*,  $C_6H_{11}SO_2AuCl_4$ , gelbe Nadelchen, zers. sich schnell, auf  $170^\circ$  erhitzt. *Chloroplatinat*,  $(C_6H_{11}SO_2)_2PtCl_6$ , unsymmetrische Kristalle, zers. sich bei etwa  $190^\circ$ . Vinylbromid und Methylsulfid wirken nicht aufeinander ein; gleiche Moll.  $C_2H_5SNa$  und  $C_2H_5Br$  in alkoh. Lsg. geben *Vinyläthylsulfid*, wasserhelle Fl., Sd.  $90,5$  bis  $91,5^\circ$  (unkorr.),  $D_{20}^{25} = 0,887$ .  $CH_3J$  bildet bei  $50^\circ$  statt des zu erwartenden Methyläthylvinylsulfins wahrscheinlich *Dimethyläthylsulfonjodid*.

Bsch.

### Säuren. Allgemeines.

W. A. Roth. Affinitätskonstanten einiger Säuren mit Kohlenstoffsiebenring<sup>1)</sup>. — Folgende Durchschnittswerte wurden gefunden:

	K
$\alpha$ -Isophenyllessigsäure ( $\alpha$ -Cykloheptatriëncarbonsäure), $C_7H_7.COOH$ . .	0,00367
$\beta$ -Isophenyllessigsäure ( $\beta$ -Cykloheptatriëncarbonsäure), $C_7H_7.COOH$ . .	0,00401
$\Delta_1$ -Cykloheptencarbonsäure, $C_7H_{11}.COOH$ . . . . .	0,000928
$\Delta_2$ -Cykloheptencarbonsäure, $C_7H_{11}.COOH$ . . . . .	0,00267
	Fa.

<sup>1)</sup> Ber. 33, 2032—2035.

J. Swoboda. Zur maßanalytischen Bestimmung der freien Fettsäuren<sup>1)</sup>. — Aus einer alkoh. Lsg. der Fette scheidet sich bei Anwendung wäss. Alkalilauge leicht das Fett aus und ist nur durch Erwärmen wieder in Lsg. zu bringen. Die Anwendung alkoh. Laugen hat andererseits den Nachteil, daß sich deren Titer fortwährend ändert. Zur Vermeidung dieser Übelstände empfiehlt Vf., die Fette in einer Mischung von 1 Tl. A. und 2 Tln. Amylalkohol zu lösen. Diese Lsg. gestattet anstandslos die Anwendung wäss. Natronlauge. Die Farbenrk. des Indicators tritt deutlich und scharf auf. S.

S. Tanatar und B. Klimenko. Salzbildung in alkoholischer Lösung<sup>2)</sup>. — Vf. haben im Anschluß an eine frühere Mitteilung<sup>3)</sup> die Neutralisationswärmen für folgende Säuren mit KOH und NH<sub>3</sub> in alkoh. Lsg. bestimmt.

	Neutralisationswärme	
	mit KOH	mit NH <sub>3</sub>
Propionsäure . . . .	8,174 cal.	11,763 cal.
Caprylsäure . . . .	8,987 "	11,580 "
Hippursäure . . . .	8,134 "	11,641 "
Essigsäure . . . . .	7,412 "	12,526 "
Chloressigsäure . . .	7,971 "	14,427 "

Tr.

Julius Petersen. Elektrolyse der Alkalisalze der organischen Säuren<sup>4)</sup>. — Vf. hat die Elektrolyse mit den schwach sauren Lsgg. der Kaliumsalze der betreffenden organischen Säure bei 0° mit einem Strom von etwa  $\frac{1}{2}$  Amp. ausgeführt und die dabei auftretenden gasförmigen, flüssigen und festen Prodd. untersucht. Die App., in denen die Elektrolyse vorgenommen wurde, waren mit O-freier CO<sub>2</sub> gefüllt und hatten verschiedene Form, je nachdem die Pt-Elektroden getrennt oder zusammen in dem Zersetzungsgefäß sich befanden oder ihre gegenseitige Entfernung verändert werden sollte. Die Analyse der gasförmigen Bestandteile bei der Elektrolyse wurde vermittelt eines stark modifizierten Pettersonschen App. ausgeführt. Ameisensäure wurde in Form ihres Na-Salzes bei 0° in 2 bis 25%iger Lsg. mit 0,5 bis 5,4 Amp. elektrolysiert. H und CO<sub>2</sub> entstanden hierbei in etwa gleichen Mengen neben wenig O. Bei starken Lsgg. ist der Einfluß der Stromstärke durchgehend gering, in schwachen Lsgg. nimmt die Menge der CO<sub>2</sub> mit steigender Stromstärke ab. Essigsäure. Durch frühere Arbeiten verschiedener Autoren über die Elektrolyse dieser Säure ist die Bildung von CO<sub>2</sub>, O, H, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> und CH<sub>3</sub>COOCH<sub>3</sub> dargetan. Über die Entstehung von C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> sind die Ansichten geteilt und für das Auftreten von Methylacetat ist kein vollständiger Beweis gebracht. Als Vf. die Elektrolyse 331 Std. im Gange hielt, konnte er die beiden fraglichen Prodd. mit Sicherheit nachweisen. Propionsäure. Die Elektrolyse des Kaliumsalzes dieser Säure gibt O, H, CO<sub>2</sub>, C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> und C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>COOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>. Der

<sup>1)</sup> Chemikerzeit. 24, 285. — <sup>2)</sup> Zeitschr. physik. Chem. 35, 94—95. —

<sup>3)</sup> Dasselbst 27, 172; vgl. JB. f. 1898, S. 109. — <sup>4)</sup> Zeitschr. physik. Chem. 33, 99—120, 295—325, 698—720.

Einfluß der Stromstärke ist gering, doch scheint bei Vergrößerung derselben die O-Menge abzunehmen und die Butanmenge zu wachsen. Mit steigender Verdünnung der Lsg. nimmt die Butanmenge ab, während die O-Menge wächst. Die Äthylenmenge steigt anfangs bei der Verdünnung, ihr Maximum ist bei 14 Proz. erreicht, dann nimmt sie bei der Verdünnung wieder ab. Die Menge des gebildeten  $C_2H_4$  übertrifft diejenige des  $C_4H_{10}$  um ein beträchtliches. *Buttersäure*. Das K-Salz dieser Säure gab O, H,  $C_2H_6$ ,  $C_6H_{14}$ , *Isopropylalkohol* und *Isopropylbutyrat*. Veränderungen in der Stromstärke besitzen keine große Wirkung, die O-Menge ist ungefähr konstant, klein sind die Schwankungen des H.  $C_2H_6$  und  $C_6H_{14}$  steigen bei wachsender Stromstärke. Bei steigender Verdünnung nimmt die Menge der Kohlenwasserstoffe stark ab, während die H-Menge wächst. *Isobuttersäure*. Die Elektrolyse des Kaliumsalzes lieferte *Isopropylalkohol*, *Isopropylbutyrat*, kleine Mengen *Diisopropyl*, sowie O, H und  $C_2H_6$ . Die Stromstärke hat hier einen größeren Einfluß auf den Gang der Elektrolyse, als es bei Buttersäure der Fall ist. Dies gilt besonders für  $C_2H_6$  und  $C_6H_{14}$ . *Isovaleriansäure*. Bei der Elektrolyse einer 33%igen Lsg. des K-Salzes mit  $\frac{1}{2}$  Amp. wurde bei lange dauernder Elektrolyse ein Öl erhalten, das aus *Diisobutyl*, *Trimethylisovalerianat*, etwas *Isobutylisovalerianat*, wenig *Isobutyraldehyd* und *Trimethylcarbinol* bestand. Die Gase enthielten viel H, wenig O und Isobutylen, sowie  $\beta$ -Butylen. Mit wachsender Stromstärke nimmt O ab,  $C_4H_8$  aber zu. Die geringer auftretende Isobutylmenge steigt stärker als die des  $\beta$ -Butylens. Mit zunehmender Verdünnung steigt O. *n-Valeriansäure* liefert Octan, *Butylvalerianat*, *Butylen*, *Butylalkohol*, *Butyraldehyd*, viel H und wenig O. *Trimethyl-essigsäure* gibt wahrscheinlich *Hexamethyläthan*, mit einem Isomeren gemischt, aber keinen Ester, ferner 2 *Butylene*, von denen *Isobutylen* vorherrscht und das andere wahrscheinlich  $\beta$ -Butylen ist. Die elektrolysierte Fl. enthielt ferner noch *Trimethylcarbinol*, das aus Isobutylen +  $H_2O$  entstanden sein muß. H tritt reichlich neben wenig O auf. *Capronsäure* scheidet, wenn das K-Salz elektrolysiert wird, ein Öl ab, das aus *n-Dekan*, wenig *Amylcapronat*, *Amylalkohol*, wenig *Amylen* und vermutlich dem *Aldehyd*  $CH_3(CH_2)_5COH$  besteht. Das Amylen scheint die normale Verb. zu sein. Neben diesem scheint noch *Isopropyläthylen* gebildet zu werden. H ist viel, O wenig neben  $C_6H_{10}$  gebildet. Stromstärke sowohl als Konz. beeinflussen die Mengen der gasförmigen Prodd. wenig. *Oxalsäure*. Die Elektrolyse gibt neben wenig O viel  $CO_2$  und H. Veränderung der Stromstärke hat keinen Einfluß auf die Zus. des Gasgemisches, starke Verdünnung der Salzlsg. erhöht den O. *Malonsäure*. Bei sehr lange andauernder Elektrolyse von Kaliummalonat entstehen neben H, O,  $CO_2$  und CO verschwindend kleine Mengen von  $C_2H_4$ . Die Menge des CO wächst schwach durch Vergrößerung der Stromstärke, ansehnlich durch Vergrößerung der Konz. *Bernsteinsäure* lieferte O, H und  $C_2H_4$  neben  $CO_2$ . Zunehmende Stromstärke erhöht die Menge des  $C_2H_4$ , desgleichen die Konz. *Isobernsteinsäure* liefert wenig CO,  $C_2H_4$  und Acetaldehyd neben H, O und  $CO_2$ . Stromstärke und Konz. üben nur einen geringen Einfluß auf die Menge von  $C_2H_4$ . *Pyroweinsäure* gibt neben H, O,  $CO_2$  *Propylen*, *primären* und *sekundären Propylalkohol*. Auf die Propylenmenge sind Stromstärke und Konz. ohne

größeren Einfluß. *Äthylmalonsäure* liefert H, O, CO<sub>2</sub>, *Propylen und Propylalkohol*. Die Propylenmenge wächst mit der Stromstärke und der Konz. *Sebacinsäure* gab bei 0,5 bis 2 Amp. eine verschwindend kleine Menge CO<sub>2</sub>. Die lange anhaltende Elektrolyse von Kaliumsuccinat führte neben Aldehyd zu Äthylalkohol. Von letzterem nimmt Vf. an, daß er durch Hydrieren von dem durch Oxydation von C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> gebildeten Aldehyd entsteht. Entsprechend entsteht bei Kaliummalonat Formaldehyd und Methylalkohol. Die Bildung von Isopropylalkohol bei der Elektrolyse von Pyroweinsäure erklärt Vf. durch H<sub>2</sub>O-Anlagerung an Propylen. Außer dieser Alkoholbildung geht auch eine direkte Oxydation der Olefine vor sich, es entsteht Aldehyd, und dieser wird dann zu primärem Alkohol red.

Tr.

N. Schoorl. Über die Isolierung und Trennung der wichtigsten organischen Säuren<sup>1)</sup>. — Berücksichtigt sind Ameisen-, Essig-, Benzö-, Salicyl-, Bernstein-, Milch-, Oxal-, Äpfel-, Citronen- und Weinsäure. Die mit H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> schwach angesäuerte Mischung (aus der andere organische Verbb. ev. vor dem Ansäuern mit Ä. extrahiert sind) wird im Dampfstrom destilliert, wodurch die ersten vier Säuren übergehen. Sie sind ohne Schwierigkeiten zu erkennen. Die rückständige Lsg. wird, am besten in dem abgebildeten Baas-Bosmannschen Extraktionsapp., systematisch mit Ä. extrahiert, in der Weise, daß man etwa alle 6 Stdn. die Extraktion unterbricht und die äth. Lsg. untersucht und eine neue Extraktion folgen läßt. Infolge ihrer sehr ungleichen Löslichkeit in W. und Ä. gehen durch die fraktionierte Extraktion die einzelnen Säuren, wenn auch nicht ganz getrennt, successive in Lsg. Beispielsweise wurde so aus einer Lsg. von je 0,5 g der letzten sechs Säuren, zusammen in 20 g W. gelöst, bei den einzelnen Extraktionen erhalten:

	I.	II.	III.	IV.	Rest
Dauer der Extraktion	7 Stdn.	8 Stdn.	11 Stdn.	20 Stdn.	nicht extr.
Gewicht des Extraktes	1,7 g	0,6 g	0,35 g	0,3 g	0,05 g
bestehend aus	Bernsteinsäure Milchsäure Oxalsäure Äpfelsäure	Milchsäure Oxalsäure Äpfelsäure Citronensäure Weinsäure	Äpfelsäure Citronensäure Weinsäure		Weinsäure

Die weitere Trennung der einzelnen Gruppen erfolgt durch die Ca-Salze, die nach ihrer Schwerlöslichkeit in W. die Reihenfolge Oxalsäure, Weinsäure, Citronensäure, Bernsteinsäure, Äpfelsäure, Milchsäure bilden, in näher beschriebener Weise. Die Erkennung der einzelnen Säuren wird eingehend beschrieben.

S.

N. Schoorl. Über die Trennung und den Nachweis der am meisten vorkommenden organischen Säuren<sup>2)</sup>. — Der Inhalt dieser Arbeit deckt sich im wesentlichen mit dem der vorgenannten Arbeit.

Bsch.

Fin Sparre. Zur Bestimmung von Ameisensäure bei Gegenwart von Essigsäure<sup>3)</sup>. — Vf. findet das zu vorstehendem Zweck von Leys<sup>4)</sup> angegebene Verfahren umständlich und zeitraubend. Schneller und

<sup>1)</sup> Zeitschr. angew. Chem. 1900, S. 367—370. — <sup>2)</sup> Nederl. Tijdschr. Pharm. 12, 33—61. — <sup>3)</sup> Zeitschr. anal. Chem. 39, 105—106. — <sup>4)</sup> Daselbst 38, 677.



genauer führt zum Ziele ein Verfahren von Portes und Ruyssen<sup>1)</sup> dessen Beschreibung jedoch einen Druckfehler enthalten muß. Berichtigt lautet es: 25 ccm einer 1%igen (nicht 10%igen) Lsg. der zu untersuchenden Fl. werden mit 5 g Natriumacetat und 200 ccm einer 4,5%igen Sublimatlsg. 1 bis 1½ Std. auf dem Wasserbad erhitzt und nach dem Erkalten auf 500 ccm verd. Man bestimmt dann, wieviel ccm der filtrierten Fl. verbraucht werden auf 1 g KJ bis zur Rotfärbung. Daraus ermittelt man den Gehalt an Ameisensäure. S.

J. Schütz. Zur Bestimmung und Trennung der Ameisensäure, Essigsäure, Propionsäure und Buttersäure nach der Methode von K. R. Haberland<sup>2)</sup>. — Das Bedenken, ob Säuren mit so kleiner Dissoziationskonstante wie die genannten mit einer so schwachen Base wie ZnO in wäss. Lsg. beständige Salze bilden könnten, veranlaßte den Vf., bekannte Mengen Ameisensäure, Essigsäure und Buttersäure mit überschüssigem ZnO und etwas ZnSO<sub>4</sub> auf dem Wasserbade zur Trockne zu dampfen. Hierbei gingen von der Ameisensäure 10,5 Proz., von der Essigsäure 73,9 Proz., von der Buttersäure 82,3 Proz. verloren. Ähnliche, wenn auch etwas günstigere Verhältnisse bestehen für die Bleisalze dieser Säuren. Beide Basen eignen sich demnach nicht zur quantitativen Bestimmung dieser Säuren nach Haberland's Methode. S.

Alexius Albitsky. Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf einige Fettsäuren<sup>3)</sup>. Bl.

F. Krafft und W. Rosiny. Über Reindarstellung der hochmolekularen Säureanhydride (C<sub>n</sub>H<sub>2n-1</sub>O)<sub>2</sub>O<sup>4)</sup>. — Bei der Darst. hochmolekularer Säureanhydride aus den entsprechenden Säurechloriden und Alkalisalzen ist besonders auf Reinheit und vollkommene Trockenheit des Ausgangsmaterials zu achten. *n-Heptylsäureanhydrid*, C<sub>14</sub>H<sub>26</sub>O<sub>3</sub>, Smp. 17°, Sdp.<sub>15</sub> 164,5°; *n-Octylsäureanhydrid*, C<sub>16</sub>H<sub>30</sub>O<sub>3</sub>, Smp. — 1°, Sdp.<sub>15</sub> 186°; *n-Nonylsäureanhydrid*, C<sub>18</sub>H<sub>34</sub>O<sub>3</sub>, Smp. 16°, Sdp.<sub>15</sub> 207°; *n-Laurinsäureanhydrid*, C<sub>24</sub>H<sub>46</sub>O<sub>3</sub>, Smp. 41°; *Myristinsäureanhydrid*, C<sub>28</sub>H<sub>54</sub>O<sub>3</sub>, Sdp.<sub>0</sub> 198°, Smp. 51°; *Palmitinsäureanhydrid*, C<sub>32</sub>H<sub>62</sub>O<sub>3</sub> (Smp. nahe dem Smp. der Palmitinsäure). Diese Anhydride sind noch reaktionsfähig. So resultiert aus Na-Palmitat, Benzaldehyd und Palmitinsäureanhydrid das Homologe der Zimtsäure, die *Phenylheptadecylensäure*, C<sub>33</sub>H<sub>56</sub>O<sub>2</sub>, Smp. 87 bis 88°, Ag-Salz, C<sub>33</sub>H<sub>56</sub>O<sub>2</sub>Ag. Bl.

A. Béhal. Über die gemischten Anhydride fester und aromatischer Säuren<sup>5)</sup>. — Im Widerspruch mit früheren Angaben wurde folgendes gefunden: Die *gemischten Anhydride* sind zweifellos als chemische Verbb. existenzfähig, sie sind aber, sofern sie nicht kristallisieren, nicht rein zu erhalten. Sie sind ferner wenig beständig und zerfallen schon unter dem Einfluß der Wärme in 2 Moll. symmetrischer Anhydride. Der C-ärmere Anteil der gemischten Anhydride ist der chemisch aktivere, er reagiert mit NH<sub>3</sub>, Phenylhydrazin, Alkoholen, HCl, während der C-reichere Anteil in das Säurehydrat übergeht. — Das angebliche *Benzo-*

<sup>1)</sup> Zeitschr. anal. Chem. 16, 250; Compt. rend. 82, 1504; vgl. JB. f. 1876, S. 1010. — <sup>2)</sup> Zeitschr. anal. Chem. 39, 17—18; vgl. Haberland, daselbst 38, 217; JB. f. 1899, S. 947. — <sup>3)</sup> J. pr. Chem. [2] 61, 98—101; vgl. JB. f. 1899, S. 939. — <sup>4)</sup> Ber. 33, 3576—3579. — <sup>5)</sup> Bull. soc. chim. [3] 23, 71—82; Ann. chim. phys. [7] 19, 274—288.

*stearinsäureanhydrid*, welches Malerba<sup>1)</sup> aus Benzoylchlorid und Na-Stearat erhielt, ist in Wirklichkeit *Stearinsäureanhydrid*, Smp. 72°. Beim Erhitzen von Benzoësäure mit überschüssigem Essigsäureanhydrid<sup>2)</sup> tritt ein Gleichgewichtszustand ein, welcher mit der Temperatur und der Dauer des Erhitzens variiert. Das erhaltene gemischte Anhydrid schließt stets größere oder geringere Menge Benzoësäureanhydrid ein. Aus letzterem stammt etwaiges Benzamid, das reine gemischte Anhydrid liefert mit  $\text{NH}_3$  (1 Mol.) ausschließlich Acetamid und Benzoësäure, ebenso mit Phenylhydrazin essigsaures Phenylhydrazin und Benzoësäure. Das von Autenrieth (a. a. O.) dargestellte *Acetoisovaleriansäureanhydrid* war nicht rein, es enthielt Isovaleriansäureanhydrid, von welchem das erhaltene isovaleriansäure Phenylhydrazin stammte. Letzteres war ebenfalls nicht rein, es enthielt essigsaures Salz (Smp. 129°) und schmolz daher anstatt bei 111 bis 112° bei 102°. Beim Erwärmen mit A. (8 g) liefert das *Acetobenzoësäureanhydrid* (28 g) vorwiegend Essigsäureäthylester (11 g) und Benzoësäure (19,15 g) und nur eine geringe Menge Benzoësäureäthylester, beim Einleiten von HCl-Gas weitaus vorwiegend Acetylchlorid und anhydridhaltige Benzoësäure und nur Spuren von Benzoylchlorid. Fa.

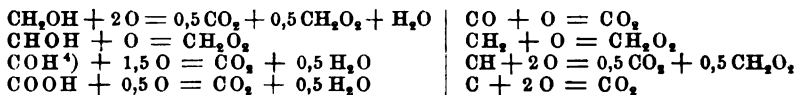
Henry J. Horstman Fenton und H. O. Jones. Die Oxydation organischer Säuren in Gegenwart von Eisenoxydul<sup>3)</sup>. — Die Versuche wurden bei 0 bis 15° in der Weise ausgeführt, daß auf 1 Mol. Säure (gelöst in, bzw. gemischt mit wenig W.) 1 Atom O in Form von  $\text{H}_2\text{O}_2$  und  $\frac{1}{8}$  Atom Fe, meist in Form von  $\text{FeSO}_4$ , zur Anwendung kamen. *Essig-, Monochloressig-, Oxal-, Malon-, Bernstein-, Dibrombernstein-, Fumar- und Maleinsäure* werden dabei nicht angegriffen, dagegen *Ameisen-, Glycol-, Milch-, Tartron-,  $\beta$ -Hydroxybutter-, Wein-, Apfel-, Zucker-, Schleim-, Brenzschleim-, Acetylendicarbon-, Acetondicarbon-, Dihydroxywein-, Dihydroxymalein-, Benzö- und Pikrinsäure* rasch, *Citronen- und  $\beta$ -Jodpropionsäure* langsamer oxydiert. Nur *Brenzweinsäure* wird unter denselben Bedingungen auch ohne Ggw. von Fe durch  $\text{H}_2\text{O}_2$  sofort angegriffen. *Glycolsäure* liefert *Glyoxylsäure*, welche in Form des *Hydrazons*<sup>4)</sup>,  $\text{CH}(\text{N}_2\text{HC}_6\text{H}_5)\text{COOH}$ , orangegelbe Nadeln, Smp. 137° (Zers.), isoliert wurde. Aus *Milchsäure* wurde *Brenzweinsäure* erhalten, deren *Hydrazon* lange, blaßgelbe Nadeln vom Smp. 192° bildet und welche leicht weiter oxydiert wird (s. oben). *Tartronsäure* liefert *Mesoxalsäure*, Smp. des *Hydrazons* 171 bis 171<sup>05</sup>). Aus *Glycerinsäure* entsteht *Hydroxybrenzweinsäure*,  $\text{CH}_2\text{OH} \cdot \text{CO} \cdot \text{COOH}$ <sup>5)</sup>, deren *Hydrazon* (kurze Prismen) im reinen Zustande bei 207 schm. und eine *Na-Verb.* vom Smp. 235 bis 237° in glänzenden, gelben Platten oder Nadeln liefert. Das *Pyrazolon* bildet orangegelbe Nadeln vom Smp. 148°. Die Säure ist durch eine intensiv violette Farbenrk. mit  $\text{FeCl}_3$  ausgezeichnet. *Äpfelsäure* liefert bei vorsichtiger Oxydation in einer Kälte-

<sup>1)</sup> Ann. Chem. 91, 104; JB. f. 1854, S. 446. — <sup>2)</sup> Vgl. Autenrieth, Ber. 20, 3189; JB. f. 1887, S. 1574. — <sup>3)</sup> Chem. Soc. J. 77, 69—76; vgl. auch JB. f. 1899, S. 941. — <sup>4)</sup> Vgl. Elbers, Ann. Chem. 227, 341; JB. f. 1885, S. 1084. — <sup>5)</sup> Elbers (Ann. Chem. 227, 355; JB. f. 1885, S. 1084) gibt 158 bis 164°, Clemm (Ber. 31, 1450; JB. f. 1898, S. 1497) 174° an. — <sup>6)</sup> Dieselbe Säure wurde von Nastvogel (Ann. Chem. 248, 85; JB. f. 1888, S. 1351) als *Glyoxalcarbonsäure* angesprochen.

mischung *Oxalessigsäure*, ohne Kühlung in guter Ausbeute eine Säure, welche, den Analysen des *Hydrazons* (lange, orangegelbe Prismen vom Smp. 217 bis 219°) nach, wahrscheinlich eine *Dihydroxymaleinsäure* oder ein Isomeres derselben von der Formel  $\text{COOH} \cdot \text{CHOH} \cdot \text{CO} \cdot \text{COOH}$  ist.

Fa.

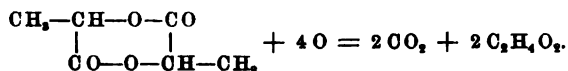
L. Perdrix. Oxydation der zweibasischen Säuren der Fettreihe durch saures Kaliumpermanganat<sup>1)</sup>. — Vf. hat früher<sup>2)</sup> gezeigt, daß die Oxydation der mehratomigen Alkohole und ihrer Derivate durch eine heiße, mit  $\text{H}_2\text{SO}_4$  angesäuerte Lsg. von  $\text{KMnO}_4$  unter Bildung von Ameisensäure,  $\text{CO}_2$  und  $\text{H}_2\text{O}$  derart verläuft, daß jedes C-Atom des Mol. je nach seiner Bindungsweise an H und O eine bestimmte Oxydation erfährt. Um die damals aufgestellten Regeln zu befestigen und zu erweitern, hat Vf. die Oxydation weiterer Substanzen derart untersucht, daß die Menge des verbrauchten  $\text{KMnO}_4$ , des entstehenden  $\text{CH}_2\text{O}_2$  und  $\text{CO}_2$  festgestellt wurde. I. Substanzen, die sich nach den allgemeinen Regeln oxydieren. 1. *Gruppe CO*. Die Regel  $\text{CO} + \text{O} = \text{CO}_2$ , die aus der Oxydation der Lävulose,  $(\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 + 8 \text{O} = 2 \text{CO}_2 + 4 \text{CH}_2\text{O}_2 + 2 \text{H}_2\text{O})$ , und des Inulins,  $(\text{C}_{12}\text{H}_{20}\text{O}_{10} + 16 \text{O} = 4 \text{CO}_2 + 8 \text{CH}_2\text{O}_2 + 2 \text{H}_2\text{O})$ , abgeleitet war, wird auch bestätigt durch die Oxydation der *Mesoxalsäure*,  $(\text{COOH}-\text{CO}-\text{COOH} + 2 \text{O} = 3 \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O})$ , und der *Acetondicarbonsäure*,  $(\text{COOH}-\text{CH}_2-\text{CO}-\text{CH}_2-\text{COOH} + 6 \text{O} = 3 \text{CO}_2 + 2 \text{CH}_2\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O})$ . Dagegen wird bei der *Pyrotraubensäure* wie bei *Milchsäure*<sup>3)</sup> die Gruppe  $\text{CH}_2-\text{CO}$  zu Essigsäure oxydiert:  $\text{CH}_2-\text{CO}-\text{COOH} + \text{O} = \text{CH}_3\text{COOH} + \text{CO}_2$ . 2. *Gruppe CH<sub>2</sub>*. Die Regel  $\text{CH}_2 + \text{O}_2 = \text{CH}_2\text{O}_2$  ist schon an der Acetondicarbonsäure bestätigt (s. oben). Sie folgt auch aus der Oxydation der *Itaconsäure*,  $(\text{CH}_2 : \text{C}(\text{COOH})-\text{CH}_2-\text{COOH} + 7 \text{O} = 3 \text{CO}_2 + 2 \text{CH}_2\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O})$ , aus welcher sich zugleich die Regel  $\text{C} + \text{O}_2 = \text{CO}_2$  ergibt. 3. *Gruppe COH*. Die Oxydation der *Citronensäure*, die schon Péan de Saint-Gilles<sup>4)</sup> mit abweichenden Resultaten untersucht hat, gibt bei hinreichend verd. Lsg. und nicht zu viel  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (z. B. 1,705 g Citronensäure gelöst in 60 g W. und 10 ccm  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ; die verbrauchte Lsg. von  $\text{KMnO}_4$  betrug 270 ccm) Resultate, welche die früher aufgestellte Regel  $\text{COH} + 1,5 \text{O} = \text{CO}_2 + 0,5 \text{H}_2\text{O}$  bestätigen  $(\text{COOH}-\text{CH}_2-\text{COH}(\text{COOH})-\text{CH}_2-\text{COOH} + 7 \text{O} = 4 \text{CO}_2 + 2 \text{CH}_2\text{O}_2 + 2 \text{H}_2\text{O})$ . 4. *Gruppe CH*. Die Regel  $\text{CH} + 2 \text{O} = 0,5 \text{CO}_2 + 0,5 \text{CH}_2\text{O}_2$  ergibt sich aus der Oxydation der *Fumar-* und *Maleinsäure*  $(\text{COOH}-\text{CH}=\text{CH}-\text{COOH} + 5 \text{O} = 3 \text{CO}_2 + \text{CH}_2\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O})$  und der *Aconitsäure*  $(\text{COOH}-\text{CH}=\text{C}(\text{COOH})-\text{CH}_2-\text{COOH} + 7,5 \text{O} = 4,5 \text{CO}_2 + 1,5 \text{CH}_2\text{O}_2 + 1,5 \text{H}_2\text{O})$ . Vf. schließt aus den bisherigen Versuchen, daß die Oxydation der Bestandteile aller Moll., welche keine Alkyle enthalten, nach folgenden Regeln verläuft:



II. *Normale zweibasische fette Säuren*. Diese Säuren von der Bernstein-säure an werden von saurer  $\text{KMnO}_4$ -Lsg. fast gar nicht angegriffen

<sup>1)</sup> Bull. soc. chim. [3] 23, 845—860. — <sup>2)</sup> Daselbst [3] 17, 100. — <sup>3)</sup> Ann. chim. phys. [3] 55, 1859. — <sup>4)</sup> Gleichgültig, ob tertiärer A. oder Aldehyd.

(untersucht wurden Glutarsäure, n-Adipinsäure, Pimelinsäure und Korksäure). III. *Zweibasische fette Säuren, die Alkyle enthalten.* Analog der *Malonsäure*, welche nach Gleichung  $\text{COOH-CH}_2\text{-COOH} + 3\text{O} = 2\text{CO}_2 + \text{CH}_2\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$  oxydiert wird, gibt *Isobornsteinsäure* Essigsäure ( $\text{COOH-CH(CH}_3\text{)COOH} + 3\text{O} = 2\text{CO}_2 + \text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$ ) und *Äthylmalonsäure* Propionsäure ( $\text{COOH.CH(C}_2\text{H}_5\text{).COOH} + 3\text{O} = 2\text{CO}_2 + \text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$ ). Es folgt hieraus die Regel  $=\text{CHAlk.} + 2\text{O} = \text{Alk.}-\text{COOH}$ , die auch durch die Oxydation des *Lactids* bestätigt wird.



Die Beständigkeit der alkylhaltigen Gruppe  $\text{CH}_3\text{-C}$  ist auch an der Oxydation der *Citra- und Mesaconsäure* ersichtlich ( $\text{COOH-C(CH}_3\text{):CH-COOH} + 4,5\text{O} = 2,5\text{CO}_2 + 0,5\text{CH}_2\text{O}_2 + \text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2 + 0,5\text{H}_2\text{O}$ ). Gewöhnliche *Pyroweinsäure* wird sehr schwierig oxydiert ( $\text{COOH-CH(CH}_3\text{)CH}_2\text{-COOH} + 5\text{O} = 2\text{CO}_2 + \text{CH}_2\text{O}_2 + \text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$ ), was mit ihrer Struktur als substituierter Bernsteinsäure erklärt wird. S.

Élopie Bénech. Einwirkung des Phenylisocyanats und des Phenylisothiocyanats auf die zweibasischen Säuren<sup>1)</sup>. — Haller hat durch Einw. von Phenylisocyanat auf Bernsteinsäure, Glutarsäure und Camphersäure außer den Anhydriden dieser Säuren einerseits Phenylsuccinimid, andererseits Glutarsäure- und Camphersäuredianilid erhalten, welche bei höherer Temperatur die entsprechenden Imide geben. Vf. hat gefunden, daß diese Rk. eine allgemeine zur Darst. von Dianiliden zweibasischer Säuren ist. *Malonsäure* reagiert mit 2 Tln. Phenylisocyanat bei 90° lebhaft, die Temperatur steigt bis 170°. Durch Umkristallisieren des Prod. aus siedendem A. wird *Diphenylmalonimid* (Malonsäuredianilid) in Nadeln vom Smp. 224° erhalten, unl. in W., sehr wl. in Ä., l. in Eisessig. *Sebacinsäure* reagiert weniger lebhaft, die Rk. ist bei 150° beendet. Das *Dianilid* bildet kleine rhombische Blättchen vom Smp. 198°, unl. in W. und Ä., l. in A. und Chlf. Das analog erhaltene *Azelainsäuredianilid* kristallisiert aus siedendem Methylalkohol in prismatischen Nadeln vom Smp. 185°, sehr wl. in W., Ä., Bzl., l. in siedendem A. und in konz.  $\text{HNO}_3$ . — Phenylisothiocyanat wirkt auf Bernsteinsäure wie Phenylisocyanat, d. h. unter Bildung von Phenylsuccinimid (Smp. 155°), nur tritt statt der dort stattfindenden  $\text{CO}_2$ -Entw. Entw. von COS ein. Mit Sebacinsäure wird deren Dianilid neben COS erhalten. In diesen Fällen wirkt also das Thiocyanat wie Cyanat. Dagegen gab Malonsäure, mit Phenylisothiocyanat erhitzt, Diphenylharnstoff (Smp. 235°) und Acetanilid, ebenso Äthylmalonsäure *Butyranilid* (Smp. 97 bis 98°). S.

Fr. Fichter und Camille Dreyfus. Über das Verhalten zweibasischer  $\beta$ -Oxysäuren beim Kochen mit Natronlauge<sup>2)</sup>. — Wie Fittig nachwies, spalten alle einbasischen  $\beta$ -Oxysäuren beim Kochen mit NaOH W. ab. Dieselbe Beobachtung machen Vff. bei zweibasischen  $\beta$ -Oxysäuren. Aus  $\beta$ -Oxyglutarsäure erhalten sie *Glutaconsäure*, aus Äpfelsäure *Fumarsäure*, aus Isobutylparaconsäure *Isobutylitaconsäure*, aus

<sup>1)</sup> Compt. rend. 130, 920—923. — <sup>2)</sup> Ber. 33, 1452—1455.

*Phenylparaconsäure Phenylitaconsäure* neben einer Säure, die wohl mit Fittigs Phenylisoparaconsäure identisch ist, aus *Capro-δ-lacton-γ-carbonsäure α-Äthylidenglutarsäure*. Bl.

### Gesättigte Säuren mit 2 At. Sauerstoff.

P. Alexatt. Über die Kristallform des Strontiumformiats<sup>1)</sup>. — Aus stark gesättigten Lsgg., die durch Einw. von  $\text{HCOOH}$  auf  $\text{SrCO}_3$  erhalten wurden, konnte Vf. für *Strontiumformiat*,  $(\text{HCOO})_2\text{Sr} + 2\text{H}_2\text{O}$ , bei allen Temperaturen bis  $55^\circ$  rhombisch-hemiëdrische Kristalle gewinnen.  $a:b:c = 0,6088:1:0,5942$ , D. 2,2549. Die unsymmetrische Form der Ätzfiguren (mit W.) weist auf spnenoidische Hemiëdrie. Bei vorsichtigem Erhitzen der Kristalle über  $60^\circ$  beobachtet man auf den Kristallflächen Zers.-Figuren. Bei  $65^\circ$  erhält man im Thermostaten das  $\text{H}_2\text{O}$ -freie Salz  $(\text{HCOO})_2\text{Sr}$ . Dieses Salz ist gleichfalls rhombisch-hemiëdrisch,  $a:b:c = 0,7841:1:0,8297$ , D. 2,6975, zeigt Neigung zur Zwillingsbildung. Tr.

A. Béhal. Über die gemischten Anhydride der Ameisensäure<sup>2)</sup>. — Fortsetzung der früheren Untersuchung<sup>3)</sup>. Die Bestimmung des *Ameisenessigsäureanhydrids* beruht auf seiner Zers. durch Chinolin zu  $\text{CO}$ . Nimmt man an, daß diese in der Wärme vollständig ist, so kann man feststellen, daß die Menge des aus Ameisensäure und Essigsäureanhydrid gebildeten gemischten Anhydrids mit der Menge des Essigsäureanhydrids wächst, bis dasselbe 1 Mol. auf 1 Mol. Ameisensäure beträgt, dann aber konstant bleibt, und zwar 68,5 Proz. der Mischung beträgt. In der früher beschriebenen Weise läßt sich eine Fraktion von 69,4 Proz. isolieren, deren Gehalt durch weiteres Rektifizieren im Vakuum sich bis auf 89 Proz. steigern läßt. *Einw. des gemischten Anhydrids auf einwertige Alkohole*. Die Isolierung des Anhydrids ist hierzu nicht nötig. Man mischt gleiche Moll. wasserfreie Ameisensäure und Acetanhydrid unter Kühlung mit Eis, läßt die Temperatur allmählich, schließlich bis zu  $50^\circ$  steigen. Man fügt dann  $10/11$  Mol. des Alkohols in kleinen Mengen zu, so daß die Temperatur nicht über  $50^\circ$  steigt. erhält noch einige Zeit hierbei und isoliert den entstandenen Ester je nach seinem Verhalten gegen W. durch W. oder Salzlsg. oder auch durch direkte Dest. *Caprylformiat*,  $\text{C}_8\text{H}_{15}-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{O}-\text{CHO}$ , Fl. vom Sdp.  $186$  bis  $187^\circ$  und gurkenähnlichem Geruch. D.<sup>o</sup> = 0,8852. *Hep-tylformiat*<sup>4)</sup>,  $\text{C}_7\text{H}_{13}-\text{CH}_2-\text{OCHO}$ , Sdp.  $177^\circ$ , D. = 0,893. *Allylformiat*.  $\text{C}_3\text{H}_5\text{O}-\text{CHO}$ , riecht angenehm ätherisch. Sdp. gegen  $87^\circ$ <sup>5)</sup>. Bei der Einw. des Anhydrids auf Linalol entsteht gleichzeitig etwas Geraniol, so daß das Prod., das nur 25 Proz. beträgt und den Sdp.<sub>30</sub>  $125$  bis  $127^\circ$ . D.<sup>o</sup> = 0,9672 zeigt, ein Gemenge von Linalylformiat und Geranylformiat ist. *Benzylformiat*,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2-\text{OCHO}$ . Von angenehmem Fruchtgeruch. Sdp.<sub>747</sub>  $202$  bis  $203^\circ$ . D.<sup>23</sup> = 1,081. *d-Bornylformiat*,  $\text{C}_{11}\text{H}_{18}\text{O}_2$ <sup>6)</sup>.

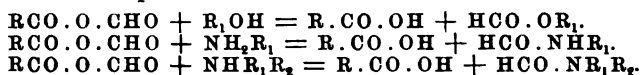
<sup>1)</sup> Zeitschr. Krist. 32, 504—508. — <sup>2)</sup> Ann. chim. phys. [7] 20, 411—432; Bull. soc. chim. [3] 23, 745—760. — <sup>3)</sup> Compt. rend. 128, 1400—1403; JB. f. 1899, S. 946. — <sup>4)</sup> Schon beschrieben von Gardensteiner, Ann. Chem. 233, 255; JB. f. 1886, S. 72. — <sup>5)</sup> Abweichend von Tollens Angaben. — <sup>6)</sup> Vgl. Bertram und Walbaum, J. pr. Chem. [2] 49, 7; JB. f. 1894, S. 1717.

Sdp.<sub>21</sub> 106 bis 108°, D.<sup>0</sup> = 1,027, D.<sup>22</sup> = 1,009.  $\alpha_D^{21}$ ) = + 48° 45'. *l-Bornylformiat*, C<sub>11</sub>H<sub>18</sub>O<sub>2</sub><sup>2)</sup>. Sdp.<sub>21</sub> 106 bis 108°. D.<sup>0</sup> = 1,026, D.<sup>22</sup> = 1,009.  $\alpha_D^{21}$ ) = - 48° 56'. *Terpynylformiat*, C<sub>11</sub>H<sub>18</sub>O<sub>2</sub>, aus Terpinol vom Smp. 35°. Sdp.<sub>30</sub> 127 bis 128°. D.<sup>0</sup> = 0,9945. Durch Verseifung wird das Terpinol unverändert zurückerhalten. *Menthylformiat*, C<sub>11</sub>H<sub>18</sub>O<sub>2</sub>. Sdp. 219°. D.<sup>0</sup> = 0,9499, D.<sup>16</sup> = 0,9396.  $\alpha_D^{16}$ ) = - 80,17°. *Cinnamylformiat*, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>-CH=CH-CH<sub>2</sub>-O-CHO. Sdp.<sub>23</sub> 138 bis 139°. D.<sup>0</sup> = 1,086. *Caryophyllenylformiat*, C<sub>16</sub>H<sub>26</sub>O<sub>2</sub>. Sdp.<sub>20</sub> 165 bis 167°. D.<sup>0</sup> = 1,0266. *Santalylformiat*, C<sub>16</sub>H<sub>26</sub>O<sub>2</sub>. Sdp.<sub>27</sub> 175 bis 178°. D.<sup>0</sup> = 1,0180. Die *Ameisensäureester der Glycole* werden in derselben Weise erhalten, und zwar Monoformine mit 1 Mol. des gemischten Anhydrids, Diformine mit einem Überschuß desselben. Beide sind schwierig zu reinigen. *Glycol-diformin*, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>(O·CHO)<sub>2</sub>. Sdp.<sub>25</sub> 89 bis 89°. D.<sup>0</sup> = 1,193. *Pinakonmonoformin*, C<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>(OH)O-CHO. Sdp.<sub>20</sub> gegen 90°. *Phenylglycol-diformin*, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>-CH(OCHO)-CH<sub>2</sub>-OCHO. Ölige Fl. von angenehmem Geruch. Sdp.<sub>25</sub> 164 bis 165°, D.<sup>0</sup> = 1,2091. *Terpindiformin*, C<sub>12</sub>H<sub>20</sub>O<sub>4</sub>. Etwas zähe Fl. von Orangengeruch. Sdp.<sub>40</sub> 176 bis 177°. D.<sup>27</sup> = 1,067. Mit Glycerin gibt Ameisensäureanhydrid leicht das *Monoformin*, jedoch nicht ganz rein. Durch einen Überschuß des Anhydrids bildet sich nur das *Acetodiformin*, C<sub>8</sub>H<sub>6</sub>(OCHO)<sub>2</sub>(OCOCH<sub>3</sub>), vom Sdp.<sub>27</sub> 157°, D.<sup>0</sup> = 1,249. Auf *Phenole* wirkt das gemischte Anhydrid in der Kälte nicht ein; in der Wärme entstehen nicht Ameisensäure-, sondern Essigsäureester. Erhalten wurden so Phenylacetat,  $\beta$ -Naphthylacetat und *Guajacylacetat* (Sdp.<sub>50</sub> 143°, D.<sup>0</sup> = 1,156). Die Einw. des Anhydrids auf *Amine* führt zu Derivaten der Ameisensäure. Ammoniak gibt *Formamid* (Smp. + 3°); Anilin in Bzl.-Lsg. *Formanilid* (Smp. 47°), Methylanilin *Methylformanilid*, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>N(CH<sub>3</sub>)CHO, vom Smp. + 8°, Sdp.<sub>20</sub> 142°, D.<sup>0</sup> = 1,107, ll. in A.; o-Amidophenol *o-Formamidophenol*, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>(OH)NH-CHO, das aus sd. W. oder aus einer Mischung von Bzl. und A. kristallisiert. Smp. 125°. Ll. in A., wl. in Bzl., selbst in der Wärme. p-Äthoxyanilin gibt *p-Äthoxyformanilid*, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>O-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-NH-CHO, aus sd. W. kristallisierend. Smp. 68,5°. L. in A., besonders in der Wärme; o-Phenylendiamin gibt *Methenylphenylamidin*, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-<N=CH>NH, Smp. 167°. Phenylhydrazin liefert *Formylphenylhydrazin* (Smp. 145°) neben etwas *Acetylphenylhydrazin* (Smp. 129°), Harnstoff stets *Monoformylharnstoff* (Smp. 159°), auch mit überschüssigem Anhydrid. Die Anhydride der Propion-, Butter- und Isovaleriansäure geben mit Ameisensäure ebenfalls gemischte Anhydride, welche zwar nicht rein isoliert wurden, aber sich analog verhielten, z. B. sämtlich mit Caprylalkohol Caprylformiat, mit Anilin Formanilid gaben. Benzoësäure scheint mit Ameisensäure ebenfalls ein Anhydrid zu bilden, das aber unter CO-Entw. schnell zerfällt.

Auguste Béhal in Paris. Verfahren zur Darstellung von Estern und Amiden der Ameisensäure. [D.R.-P. Nr. 115 334]<sup>3)</sup>. — Man erhält bekannte und neue *Ameisensäurederivate*, z. B. *Caprylformiat*, *Hexyl-*

<sup>1)</sup> Es ist wohl  $[\alpha]_D$  gemeint. Ref. — <sup>2)</sup> Vgl. Tschügäeff, Ber. 31, 1775; JB. f. 1898, S. 818. — <sup>3)</sup> Patentbl. 21, 1561.

*formiat, Formamid, Formylphenylhydrazin* usw., durch Einw. der nach Patent Nr. 113165<sup>1)</sup> darstellbaren gemischten Anhydride der Ameisensäure mit anderen aliphatischen Säuren auf Alkohole bzw.  $\text{NH}_3$  oder seine Substitutionsprodd.



Die mit diesem Verfahren erhaltenen Prodd. sollen in der Pharmazie, Parfümerie und Zuckerbäckerei Verwendung finden. *Oett.*

Auguste Béhal in Paris. Verfahren zur Darstellung der gemischten Anhydride der Ameisensäure mit anderen aliphatischen Säuren. [D. R.-P. Nr. 113165]<sup>2)</sup>. — Man erhält wahre Anhydride der Ameisensäure mit anderen aliphatischen Säuren durch Einw. wasserfreier Ameisensäure auf die Anhydride der betreffenden Säuren, Extrahieren der frei gewordenen aliphatischen Säure mit Petroleumäther oder einem anderen geeigneten Lösungsmittel und Rektifizieren des Rk.-Prod. im Vakuum. Die gemischten Anhydride entwickeln mit tertiären Basen (Chinolin, Pyridin, Dimethylanilin) reichliche Mengen  $\text{CO}$ . Mit Alkoholen reagieren sie unter Bildung der entsprechenden Ameisensäureester. Desgleichen verbinden sie sich mit  $\text{NH}_3$ , und dessen Substitutionsprodd. Die neuen Körper (*gemischte Anhydride der Ameisensäure mit aliphatischen Säuren*) dienen zur Darst. von Formylderivaten der Alkohole (Parfümerie, Destillerie, Bonbonfabrikation usw.) oder von Formylderivaten des  $\text{NH}_3$ , oder substituierten  $\text{NH}_3$  (anwendbar in der Pharmazie usw.). *Oett.*

F. A. Bühler. Die Holzdestillation der Neuzeit<sup>3)</sup>. — Eine sehr übersichtliche, durch Pläne, Zeichnungen und Rentabilitätsberechnungen gestützte Darstellung der *Holzverkohlung*, wie sie heute im Großbetrieb ausgeführt wird. *Buchenholz* liefert, auf Trockensubstanz berechnet, durchschnittlich 8 Proz. *Graukalk* (rohen essigsäuren Kalk), 1 Proz. *Methylalkohol*, 24 Proz. Holzkohlen, 8 Proz. Teer. Ungelöste Probleme sind das rationelle Trocknen des Holzes und eine lohnende Verwertung des Teeres. *Fa.*

F. A. Bühler. Beitrag zur Kenntnis der Fabrikation der Essigsäure und des Acetons, sowie von Briketts aus Holzkohlen<sup>4)</sup>. — Die Gewinnung von *Essigsäure* aus essigsäurem Kalk durch Zers. mit  $\text{H}_2\text{SO}_4$  und Dest., von *Aceton* durch trockene Dest. des essigsäuren Kalkes, die Brikettierung von Holzkohlenklein, mit oder ohne Zusatz von Teer, wird vom technischen Standpunkte aus beschrieben. Beigefügt sind Pläne einer ganzen Fabrikanlage einschließlich der Apparatur. *Fa.*

Aktiengesellschaft für Trebertrocknung in Kassel. Verfahren zur Reinigung von rohem Holzessig. [D. R.-P. Nr. 107094]<sup>5)</sup>. — Um den rohen Holzessig von seinen harzigen Bestandteilen zu befreien, wird er vor der Dest. 1 bis 2 Stunden im Autoklaven bei 5 atm. Druck erhitzt und nach dem Erkalten filtriert. Nach einem weiteren Patent

<sup>1)</sup> Patentbl. 21, 1279; vgl. folgendes Referat. — <sup>2)</sup> Patentbl. 21, 1279. —

<sup>3)</sup> Zeitschr. angew. Chem. 1900, S. 155—165. — <sup>4)</sup> Daselbst, S. 637—643. —

<sup>5)</sup> Patentbl. 21, 155.

derselben Firma unter demselben Titel [D. R.-P. Nr. 107 227]<sup>1)</sup> werden die Dämpfe des rohen Holzessigs durch auf etwa 100° erhitze verd.  $H_2SO_4$  geleitet, wodurch sich die Verunreinigungen harzig abscheiden.

Oett.

C. Blacher. Über Röstholz<sup>2)</sup>. — Die Behauptung, daß man beim Erhitzen des Holzes auf 270 bis 280° noch spaltbares Holz als Dest.-Rückstand erhalte und zugleich aus den Destillaten dasselbe Quantum *Essigsäure* gewinnen könne wie bei der intensiven Dest. bis zur Bildung der Schwarzkohle, wird durch praktische Versuche widerlegt. Mit der Zunahme der Essigsäure in den Dest.-Prodd. geht die Abnahme der Festigkeit des Holzes Hand in Hand, da vermutlich die dieselbe bedingenden Substanzen an der Essigsäurebildung teilnehmen. Dagegen liegt zwischen der Abspaltung von Essigsäure und dem Auftreten des Teeres bei etwa 300° eine scharfe Grenze. Gut spaltbares *Röstholz* wird schwerlich jemals fabrikmäßig dargestellt werden, und die partielle Dest. bis zu einer Temperatur von 300° C wird, wenn überhaupt, erst nach Überwindung großer Schwierigkeiten praktisch möglich werden.

Fa.

Zur Bestimmung der Essigsäure im rohen Calciumacetat (Graukalk<sup>3)</sup>. — Die Essigsäure im rohen *Calciumacetat* (Graukalk, Rotsalz) wird nach dem Verfahren von Fresenius, d. h. durch Dest. mit Phosphorsäure bestimmt. Dieses gibt aber verschiedene Resultate, je nachdem die Dest. schnell oder langsam ausgeführt wird. Das Titrationsverfahren nach Sonnenschein unter Anwendung von Methylorange ist wegen der Färbung des rohen Calciumacetats unbrauchbar. Alle bei der Sache interessierten Chemiker werden deshalb angeregt, ihre Erfahrungen über dieselbe mitzuteilen.

S.

V. Delfino und M. Miranda. Über ein Verfahren zur Bestimmung der Essigsäure<sup>4)</sup>. — Gibt man zu mit Tierkohle entfärbtem Essig oder *Essigsäure* eine konz. Lsg. von  $FeCl_3$ , so erhält man beim Erwärmen der dunkelroten Fl. eine gelatinöse Masse, die sich sogleich in Essigsäure und hydratisches  $Fe_2O_3$  spaltet. Bestimmt man nun die Menge von  $Fe_2O_3$  und multipliziert die hieraus berechnete Menge von Fe mit 3,21428571, so erhält man die gesuchte Menge Essigsäure. Einfacher bestimmt man das Fe, indem man das  $Fe_2O_3$  in heißer konz.  $H_2SO_4$  löst, das gebildete  $Fe_2(SO_4)_3$  mittels eines Ag-Blechtes red. und Fe mit  $KMnO_4$  titriert. Die Fl. darf sich aber während dieser Manipulation nicht abkühlen, da sonst das abgeschiedene  $Ag_2SO_4$  sich abscheidet. Man kann daher auch nach vollendeter Reduktion durch Zuzügen von  $HCl$  das Ag fällen und bestimmt dann im Filtrat vom  $AgCl$  das Fe volumetrisch.

Tr.

Durieu. Notiz über ein neues Verfahren zur acidimetrischen Bestimmung der Essige<sup>5)</sup>. — Das Verfahren des Vfs. besteht darin, daß er bei dunkel gefärbtem *Essig*, bei dem die Titration Schwierigkeiten bereitet, ein abgemessenes Vol. desselben in einem graduirten Rohre

<sup>1)</sup> Patentbl. 21, 155. — <sup>2)</sup> Chem. Ind. 23, 508—511. — <sup>3)</sup> Chemikerzeit. 24, 1011. — <sup>4)</sup> Monit. scientif. [4] 14, II, 696. — <sup>5)</sup> J. Pharm. Chim. [6] 11, 22—23.



mit einer  $\text{NaHCO}_3$ -Lsg. in Ggw. von A. schüttelt und das entwickelte Gasvolumen mit demjenigen vergleicht, welches man aus einer 7%igen Essigsäure bei analoger Behandlung erhält. Tr.

R. E. Doolittle und W. H. Heß. Obstweinessig, seine festen Bestandteile und seine Asche<sup>1)</sup>. — Da man künstlichen *Obstweinessig* in den Handel gebracht hat, bei dem der für normale Obstweinessige erforderliche Gehalt an festen Bestandteilen und Asche durch Verfälschungen erreicht war, so haben Vf. den festen Rückstand und die Asche unzweifelhaft reiner Obstweinessige geprüft. Die nach dem Abdampfen von reinem Obstweinessig erhaltenen festen Bestandteile besitzen einen angenehmen Apfelgeruch, drehen das polarisierte Licht nicht und red. Fehlingsche Lsg. wenig oder gar nicht. Die gefälschten Essige liefern beim Abdampfen einen melassähnlichen Rückstand von scharf saurem Geruch, starkem Reduktions- und Drehungsvermögen. Die Asche zeigt bei den gefälschten Essigen besonders hohen Na- oder Ca-Gehalt, so daß man annehmen muß, daß sie aus Glucose, verd. Essigsäure und Soda bzw. CaO gefälscht sind. Tr.

Georg Frank in Wiesbaden. Verfahren zum Desinfizieren tierischer Haare mittels der Dämpfe des Holzessigs. [D. R.-P. Nr. 114275]<sup>2)</sup>. — In einem hermetisch verschließbaren Apparat werden die Dämpfe bei 90 bis 95° eingeleitet und bewirken eine vollständige *Desinfektion* der Haare, ohne daß dieselben angegriffen werden. Ott.

Emilio Gabutti. Einwirkung des Chlorals auf die Chloressigsäuren<sup>3)</sup>. — Kocht man *Chloral* mit *Monochloressigsäure* und monochloressigsäurem Natron längere Zeit am Rückflußkühler, fügt W. zu und destilliert im Dampfstrom, so geht ein aromatisch riechendes Öl,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_4\text{Cl}_5$ , über, unl. in W., ll. in Ä., während das monochloressigsäure Natron seiner ganzen Menge nach im Rückstand bleibt, sich also an der Rk. nicht beteiligt hat. Da das ölige Prod. bei längerem Kochen mit NaOH Chloralhydrat (? Ref.) und Monochloressigsäure liefert, so kann man es als  $\text{CCl}_3\text{—CH(OCOCH}_2\text{Cl)}_2$  auffassen, analog der Verb.  $\text{CCl}_3\text{—CH(OCOCH}_3)_2$ , welche aus Chloral und Eisessig entsteht; Ausbeute 50 Proz. *Dichloressigsäure* gibt unter denselben Bedingungen mit Chloral die Verb.  $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_4\text{Cl}_7 = \text{CCl}_3\text{—CH(OCOCH}_2\text{Cl)}_2$ , vom Sdp. 230°, doch ist die Ausbeute bedeutend geringer, da der größte Teil der reagierenden Stoffe unverändert bleibt. Ebenso entsteht mit *Trichloressigsäure*:  $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_4\text{Cl}_9 = \text{CCl}_3\text{—CH(OCO.CCl}_3)_2$ , ein bei 240 bis 242° sd. Öl von aromatischem Geruch, l. in Ä. Die Ausbeute war gering, weil bei der Dampfdestillation viel Chloroform erhalten wird. S.

R. Locquin. Einwirkung des Hexamethylentetramins auf die Ester der Chlor- und Bromessigsäure<sup>4)</sup>. — Delépine<sup>5)</sup> hat gezeigt, daß sich die Alkylhaloide mit in Chloroform suspendiertem *Hexamethylentetramin* zu Additionsprodd. vereinigen, die durch alkoh. HCl in Diäthylmethylal,  $\text{NH}_4\text{Cl}$  und das entsprechende Alkylammoniumchlorid zerlegt werden:  $(\text{CH}_2)_6\text{N}_4 \cdot \text{RCl}^6) + 12 \text{C}_2\text{H}_5\text{O} + 3 \text{HCl} = 6 \text{CH}_2(\text{OC}_2\text{H}_5)_2 + 3 \text{NH}_4\text{Cl} + \text{R} \cdot \text{NH}_3\text{Cl}$ . Indem Vf. mit *Chloressigsäuremethylester*

<sup>1)</sup> Amer. Chem. Soc. J. 22, 218—220. — <sup>2)</sup> Patentbl. 21, 1394. — <sup>3)</sup> Gazz. chim. ital. 30, I, 253—257. — <sup>4)</sup> Bull. soc. chim. [3] 23, 660—663. — <sup>5)</sup> Dasselbst [3] 17, 290; JB. f. 1897, S. 1548. — <sup>6)</sup> R = Alkyl.

genau ebenso verfuhr, erhielt er das *Additionsprodukt*  $C_6H_{12}N_4 \cdot CH_2Cl \cdot CO_2CH_3$  beim Erkalten der sich bei der Rk. spontan erhaltenden Mischung in farblosen Kristallen vom Smp.  $141^\circ$ , äußerst l. in W., ziemlich l. in A., unl. in Ä., Chlf., Benzin. Sie lassen sich nicht ohne Veränderung aus A. umkristallisieren. Mit *Bromessigsäureäthylester* wurde das analoge Prod.  $C_6H_{12}N_4 \cdot CH_2Br \cdot CO_2C_2H_5$  in kleinen, bei  $172$  bis  $173^\circ$  schm. Kristallen erhalten. Bei der Zers. desselben mit alkoh. HCl (die man zweckmäßig gesättigt und in starkem Überschuß anwendet) wird außer Chlorammonium und Diäthylformal *HCl-Glycocollester* erhalten, dem jedoch etwa  $\frac{1}{3}$  HBr-Glycocollester beigemischt ist, wodurch der Smp. statt bei  $144^\circ$  bei  $146^\circ$  liegt. Deshalb wurde alkoh. HBr angewendet und so *HBr-Glycocollester* gewonnen. Er bildete lange, durchsichtige Nadeln vom Smp.  $166^\circ$ , die sich jedoch von einem geringen Gehalt an  $NH_4Br$  nicht befreien ließen. Die Additionsprodd. des Hexamethylentetramins mit Chlor- oder Bromessigester werden durch Kochen mit A. tief verändert. Daher hatte auch Hartung<sup>1)</sup> bei der Ausführung dieser Rk. in alkoh. Lsg. HCl- bzw. HBr-Hexamethyltetramin erhalten. Die von demselben beschriebene Verb.  $C_{14}H_{25}N_8ClO$  hat Vf. nicht erhalten. Analog der oben beschriebenen Rk. ist auch die Bildung von Glycocol aus Hexamethylentetramin und Kaliumchloracetat<sup>2)</sup>.

S.

W. Sernow. Jodierung mit Hilfe von Jodchlorür und Jodbromür<sup>3)</sup>. — Es sind eine ganze Reihe von Fällen bekannt, in denen bei der Einw. von ClJ auf organische Verbb. Cl-Derivate entstehen. Vf., welcher mit der Darst. von J-substituierten Fettsäuren beschäftigt war, suchte nun die Bedingungen festzustellen, bei denen JCl jodierend wirkt. Zuerst gelang es ihm, beim Erwärmen von Isobutyrylchlorid mit  $S_2Cl_2$  und J 1-Jodisobuttersäure zu erhalten. Dann ersetzte er den S durch den gebräuchlicheren P. Für die Darst. von Br-substituierten Säuren muß man nach Volhardt die Prodd. im Verhältnis der Gleichung nehmen:  $3 RH \cdot COOH + P + 11 Br = 3 RBr \cdot COBr + PO_3H + 5 HBr$ . Um nun mittels JBr jodieren zu können, ersetzte Vf. in dieser Gleichung die 11 Br durch 8 Br + 3 J, so daß das Schema der Rk. jetzt ist:  $3 RHCOOH + P + 8 Br + 3 J = 3 RJ \cdot COBr + PO_3H + 5 HBr$ . Da das Gemisch 8 Br : 3 J leicht zu kristallisieren beginnt, wurde es durch eine geringe Menge  $CS_2$  verdünnt. Auf diese Weise wurde aus Essigsäure *Jodessigsäure*, Smp.  $8,3^\circ$ , erhalten, Bromessigsäure bildet sich hierbei nicht oder in nur sehr geringen Mengen. Um die Isovaleriansäure zu jodieren, wurde  $PCl_5$  genommen (analog dem Bromierungsverfahren nach Bayer) und zu dem Gemisch JCl hinzugesetzt, das mit dem gleichen Gew. trockenem Chlf. verd. wurde. Die passendste Temperatur ist  $65^\circ$ . Es fand die Rk. statt:  $C_5H_{10}O_2 + PCl_5 + JCl = C_5H_9JOCl + POCl_3 + HCl$ . Dabei muß aber ein Überschuß von 10 bis 15 Proz.  $PCl_5$  genommen werden, weil sonst sich Chlorisovaleriansäure bildet nach der Rk.:  $C_5H_9JOCl + JCl = C_5H_8ClOCl + J_2$ . 1-Jodisovaleriansäure, Smp.  $52^\circ$ , ll. in allen Lösungsmitteln, schwer in W. Von

<sup>1)</sup> J. pr. Chem. [2] 46, 3; JB. f. 1892, S. 1104. — <sup>2)</sup> Auger, Bull. soc. chim. [3] 21, 5; JB. f. 1899, S. 1359. — <sup>3)</sup> J. russ. phys.-chem. Ges. 32, 804—819.

ihren Salzen wurden dargestellt: *Na-Salz*,  $\text{NaC}_5\text{H}_8\text{JO}_2 + (\text{aq}?)$ ; *Ag-Salz*, zers. sich schon nach einigen Sekunden unter Abscheidung von  $\text{AgJ}$ ; *Cu-Salz*,  $\text{Cu}(\text{C}_5\text{H}_8\text{JO}_2)_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ , grüne Nadeln; *Ba-Salz*,  $\text{Ba}(\text{C}_5\text{H}_8\text{JO}_2)_2 + 4\text{H}_2\text{O}$ , äußerst l. in W., schwer l. in wasserfreiem A.; *Zn-Salz*, prismatische Kriställchen oder Nadeln. Durch Erwärmen mit  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ -Lsg. auf dem Wasserbade verwandelt sich die 1-Jodisovaleriansäure in 1-Oxyisovaleriansäure, Smp.  $85^\circ$ , und beim Kochen mit 15%iger  $\text{NaOH}$ -Lsg. in Dimethylacrylsäure, Smp.  $69^\circ$ . Bei dieser Rk. wurde beobachtet, daß  $\text{PCl}_5$  und  $\text{JCl}$  eine kristallinische Verb.  $\text{PCl}_5 \cdot \text{JCl}$  und eine flüssige Verb.  $\text{PCl}_5 \cdot 3\text{JCl}$  geben. — Um die 1-Jodisobuttersäure zu erhalten, muß man einen Überschuß (25 Proz. mehr, als die Theorie verlangt) von  $\text{PCl}_5$  verwenden. Zu einem auf  $65^\circ$  erwärmten Gemisch von Isobutyrylchlorid,  $\text{PCl}_5$  und  $\text{POCl}_3$  wird  $\text{JCl}$ , durch  $\text{Chlf.}$  stark verd., hinzugesetzt, bis die Fl. eine starke Jodfärbung erhält. Es bildet sich die 1-Isobuttersäure,  $\text{C}_4\text{H}_7\text{JO}_2$ , große Prismen, Smp.  $73,5^\circ$ . Sie ist sehr unbeständig, schon bei gewöhnlicher Temperatur tauscht sie das J bei Einw. von  $\text{H}_2\text{O}$  gegen  $\text{OH}$  aus, durch Einw. von Licht wird sie zers. — Beim Behandeln der n-Buttersäure mit  $\text{PCl}_5$  (Überschuß 20 Proz. gegen die Theorie) und  $\text{JCl}$  erhält man, wenn die Rk. auch langsamer als bei der Isovaleriansäure verläuft, die n-1-Jodbuttersäure, große Nadeln, Smp.  $41-42^\circ$ , l. in A., Ä., schwer in W. Durch Erhitzen mit  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ -Lsg. auf dem Wasserbade geht sie in  $\alpha$ -Oxybuttersäure, Smp.  $42$  bis  $44^\circ$ , über. — Da bei diesen Rkk. zuerst immer die Chloranhydride der Jodsäuren entstehen, so kann man nach diesem Verfahren die Ester der J-substituierten Säuren erhalten, indem man die Lsg. des Jodchloranhydrids in  $\text{Chlf.}$  mit  $\text{P}_2\text{O}_5$  trocknet und darauf den hinzugehörenden A. hinzufügt. Auf diese Weise wurde der n-1-Jodbuttersäureäthylester erhalten. — Aus diesen Versuchen geht hervor, daß das  $\text{JCl}$  jodierend wirkt und daß J die  $\alpha$ -Stellung einnimmt. — Ein Überschuß von  $\text{JCl}$  verursacht den Ersatz von J durch Cl. Daher muß man einen Überschuß von  $\text{PCl}_5$  nehmen, weil dieses, indem es mit  $\text{JCl}$  Molekularverb. liefert, dadurch das  $\text{JCl}$  hindert, auf die J-substituierten Säuren zu reagieren. Infolge der Einw. von  $\text{JCl}$  auf die J-substituierten Säuren kann eine geringe Menge  $\text{JCl}$  dazu dienen, eine beliebige Menge Säure zu jodieren. Die Einw. von  $\text{JCl}$  auf aromatische Verb. ist jedenfalls viel komplizierter, denn in den aromatischen Jodiden lassen sich die J-Atome nicht durch Cl ersetzen, sondern liefern Additionsprodd., z. B. die Jodidchloride.

Lw.

Max Muspratt. Bestimmung von Propionsäure und Buttersäure in der Essigsäure<sup>1)</sup>. — Holzessigsäure enthält meist geringe Mengen der höheren Homologen. Wenn insgesamt nur zwei Säuren vorhanden sind, so läßt sich die Bestimmung in der Weise vornehmen, daß in einem gewissen Vol. die Acidität durch Titrieren mit  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ -Lsg. genau festgestellt wird. Hierauf wird das Na-Salz getrocknet, gewogen, verascht und zur Kontrolle die Acidität der Asche nochmals ermittelt. Sind Propionsäure und Buttersäure gleichzeitig vorhanden, so wird die Fl. zu 95 Proz. neutralisiert und dann aus einer Metallretorte

<sup>1)</sup> Chem. Soc. Ind. J. 19, 204—208.

destilliert. Vom Destillat werden wie oben Acidität und Gew. des Na-Salzes bestimmt und die Resultate auf Essig- und Buttersäure berechnet. Hierauf werden die Na-Salze mit absolutem A. behandelt. 100 ccm desselben lösen beim Stehen über Nacht 1,8 g essigsäures, 2,9 g propionsäures, 4,0 g n-buttersäures und 17,8 g isobuttersäures Na. Von dem alkohollösl. Salz werden Gewicht und Acidität der Asche ermittelt. Stimmen die gefundenen Zahlen nicht auf das Butyrat, so ist auch Propionsäure zugegen und muß entfernt werden. Dies geschieht nach einer schon bekannten Methode in Form des schwerl. basischen Pb-Salzes.

Fa.

Ludwig Ramberg. Über die optisch-aktiven Formen der  $\alpha$ -Brompropionsäure [Vorläufige Mitteilung]<sup>1)</sup>. — Die Spaltung der  $\alpha$ -Brompropionsäure in ihre d- und l-Säure gelang Vf. mittels des Cinchoninsalzes.

Bl.

A. Schattenfroh und R. Grassberger. Über Buttersäuregärung. I. Abhandlung<sup>2)</sup>. — Vff. führten die anaerobe Züchtung der untersuchten Buttersäureerreger nach dem modifizierten Botkinschen Verfahren aus, indem sie das nachträgliche Eindringen in die mit H-Gas gefüllte Glocke durch Pyrogallolsg. und eine Paraffinschicht verhinderten. Sie beschreiben Versuche, die sie mit *Granulobacillus saccharobutyricus immob. liquefac.* anstellten. Der genannte Mikroorganismus konnte sehr häufig als Buttersäuregärungserreger in Milch erkannt werden. Vff. beschreiben die morphologischen Eigenschaften dieses Bacillus. Die innige Verwandtschaft dieses unbeweglichen Mikroben mit den beweglichen Buttersäurebacillen ergab sich besonders daraus, daß beide Arten die gleichen Gärprodd. bildeten, nämlich  $C_2O_2$ , H, Buttersäure und Rechtsmilchsäure. Letztere, als regelmäßig gebildetes Nebenprod. der Buttersäuregärung, ist bisher von keinem Autor erwähnt worden. Der *Granulobacillus* erzeugte in vielen Fällen unter wechselnden Bedingungen größere Mengen Rechtsmilchsäure als Buttersäure. Die letztere entsteht aber nicht aus der Milchsäure, da der *Granulobacillus* Milchsäure zu vergären nicht imstande ist. Er vergärt Stärke, Dextrose, Saccharose, Galactose, Lactose, Maltose, Lävulose, wahrscheinlich auch Melibiose, Arabinose und Raffinose unter Bildung der erwähnten Prodd. Es entstehen hierbei weder diastatische noch invertierende Enzyme. Cellulose, milchsaure Salze und Mannit greift er nicht an, weder in reiner noch in mit geringen Mengen Zucker versetzter Peptonbouillon. Glycerin vergärt er in kleinen Mengen zu flüchtigen Säuren und Aldehyden. Außer den schon erwähnten Gärungsprodd. erzeugt er gelegentlich noch geringe Mengen von Alkoholen. Die gebildeten flüchtigen Säuren sind nicht reine Buttersäure, sondern enthalten geringe Mengen Ameisensäure, Essigsäure (Propionsäure?), vielleicht auch Spuren Baldriansäure. In Milch charakterisiert sich der *Granulobacillus immobilis* als ausgezeichnete Buttersäurebacillus. Fett und Eiweiß der Milch zersetzt er nicht. Der *Granulobacillus saccharobutyr. immob. liq.* kommt nicht nur in der Marktmilch vor, sondern im Boden, W., in verschiedenen Käsearten, Mehlen, im Kot der Menschen und Rinder,

<sup>1)</sup> Ber. 33, 3354—3356. — <sup>2)</sup> Arch. Hyg. 37, 54—103; Ref. Chem. Centr. 71, 1, 777.

im Sauerteig usw. Er ist weder pathogen noch bildet er giftige Prodd. Bsch.

Ph. A. Guye und E. Aston. Über das Drehungsvermögen der aktiven Valeriansäure<sup>1)</sup>. — Während das spez. Drehungsvermögen des primären Amylalkohols beim Übergange aus dem flüssigen in den Dampfzustand eine Anomalie zeigt, die darauf zurückzuführen ist, daß der Amylalkohol eine Mischung stärker drehender einfacher Moll. und schwächer drehender Mol.-Komplexe ist<sup>2)</sup>, zeigt die *aktive Valeriansäure* mit steigender Temperatur eine gleichmäßige Abnahme der spez. Drehung, z. B.  $[\alpha]_D^{110}$  (flüssig) = + 11,27,  $[\alpha]_D^{50,50}$  (flüssig) = + 10,84°,  $[\alpha]_D^{180}$  (Dampf) = + 9,0°. Und doch besteht auch sie aus stärker drehenden Einzelmoll. neben schwächer drehenden Mol.-Komplexen, wie sich aus der Zunahme des spez. Drehungsvermögens beim Verdünnen mit Wasser, der Abnahme beim Verdünnen mit dem stark polymerisierenden Äthylbromid ergibt. Dies verschiedene Verhalten von Amylalkohol und Valeriansäure erklärt sich teils dadurch, daß nach Ramsay und Shields die Depolymerisierung der Alkohole durch Temperaturerhöhung viel ausgeprägter ist als die der Säuren, teils dadurch, daß im Dampfzustande die Atome fast normale D. zeigen, die fetten Säuren dagegen zu hohe D., also noch Mol.-Komplexe enthalten und deshalb keine so starke Änderung der Drehung beim Übergange aus dem flüssigen in den Dampfzustand zeigen. S.

H. J. Taverne. Über den Methylester, das Amid und die Löslichkeit des Silbersalzes der d-Valeriansäure [Methyl-2-butansäure]<sup>3)</sup>. — Von der durch Zerlegung des Convolvulins<sup>4)</sup> erhaltenen *d-Valeriansäure* hat Vf. den Methylester und das Amid untersucht in der Erwartung, linksdrehende oder inaktive Prodd. zu erhalten. Beide sind jedoch rechtsdrehend. *d-Valeriansäuremethylester*,  $C_6H_{12}O_2$ , riecht angenehm, sd. bei 115° (760 mm), hat  $D_{15} = 0,8931$  und die spec. Drehung  $[\alpha]_D^{160} = + 16^\circ 13'$ . *d-Valeriansäureamid*,  $C_6H_{11}ON$ , ist in W. l., noch leichter in A. und Chlf., sehr wl. in kaltem P.Ä. oder Bzl. Aus heißem Ä. kristallisiert es beim Erkalten in Blättchen, aus heißem Bzl. scheidet es sich zuerst gelatinös, dann in Kristallen ab. Smp. 111°.  $[\alpha]_D^{170} = + 18^\circ 19'$  (in wäss. 10% iger Lsg.). Die Löslichkeit des *Silbersalzes* bei 15° wurde neu bestimmt und gleich 0,731 g in 100 ccm Lsg. gefunden, die des Marckwaldschen Salzes<sup>5)</sup> ergab 0,696 g in 100 ccm Lsg. (Marckwald selbst hat 0,680 gefunden.) Die frühere<sup>4)</sup> Angabe (1,16:100) beruht demnach auf einem Irrtum. S.

Léon Servais. Über die  $\alpha$ -Chlorovaleriansäuren<sup>6)</sup>. — I.  $\alpha$ -Chlor-normalvaleriansäure,  $CH_3-CH_2-CH_2-CHCl-COOH$ , wurde aus ihrem Nitril (Sdp. 161°) dargestellt, dieses aus dem käuflichen Cyanhydrin,  $CH_3-CH_2-CH_2-CH(OH)CN$ , durch  $PCl_5$ . Die Säure ist eine ölige FL, die in einer Kältemischung erstarrt und gegen  $-15^\circ$  wieder schm. Sdp.<sub>32</sub> 132 bis 133°, Sdp.<sub>763</sub> 222° (zuletzt entwickelt sich etwas HCl).

<sup>1)</sup> Compt. rend. 130, 585—588. — <sup>2)</sup> Guye und Aston, Compt. rend. 125, 819. — <sup>3)</sup> Rec. trav. chim. Pays-Bas 19, 107—110. — <sup>4)</sup> Taverne, Rec. trav. chim. Pays-Bas 13, 197; JB. f. 1894, S. 1818. — <sup>5)</sup> Ber. 32, 1094; JB. f. 1899, S. 953. — <sup>6)</sup> Belg. Akad. Bull. 1900, S. 695—724; Rec. trav. chim. Pays-Bas [2] 20, 42—64.

Brechungsindex bei  $11^{\circ}$  1,44807,  $D_{13}^{25} = 1,141$ . Unl. in W., l. in A. und Ä. *Chlorid*,  $\text{CH}_3\text{--CH}_2\text{--CH}_2\text{--CHCl--COCl}$ ; farblose Fl. von unerträglichem Geruch. Sdp.<sub>763</sub> 155 bis  $157^{\circ}$ .  $D = 1,246$ . Der *Äthylester*,  $\text{CH}_3\text{--CH}_2\text{--CH}_2\text{--CHCl--CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$ , kann direkt aus dem Nitril der Säure durch Sättigen seiner alkoh. Lsg. mit HCl dargestellt werden. Sdp.<sub>752</sub>  $185^{\circ}$ ,  $D_{11}^{18} = 1,040$ . Brechungsindex bei  $11^{\circ}$  1,43071. Die Sdpp. vorstehender Verbb. und der entsprechenden nicht chlorierten Verbb. werden mit den analogen Verbb. der n-Buttersäurereihe tabellarisch zusammengestellt, woraus sich gewisse Regelmäßigkeiten ergeben. — II.  $\alpha$ -Chlorisovaleriansäure,  $(\text{CH}_3)_2\text{CH--CHCl--COOH}$ . Das Cyanhydrin,  $(\text{CH}_3)_2\text{CH--CH(OH)--CN}$ , wurde aus frisch bereitetem und durch die Bisulfitverb. gereinigtem Isobutyraldehyd (Sdp. 63 bis  $64^{\circ}$ ) durch Sättigen mit HCN-Gas und  $1\frac{1}{2}$  tägliches Erhitzen der Lsg. im Rohr im Wasserbade bereitet und durch Einw. von  $\text{PCl}_5$  in das Nitril,  $(\text{CH}_3)_2\text{CH--CHCl--CN}$ , übergeführt, eine eigentümlich riechende Fl. vom Sdp.<sub>750</sub> 154 bis  $155^{\circ}$ , unl. in W., l. in A. und Ä.  $\text{PCl}_5\text{Br}_2$  wirkt viel heftiger als  $\text{PCl}_5$  auf obiges Cyanhydrin; das gebildete  $\alpha$ -Bromisovaleronitril,  $(\text{CH}_3)_2\text{CH--CHBr--CN}$ , ist eine gelbliche, bei 754 mm nicht unzers. destillierbare Fl.  $\alpha$ -Chlorisovaleriansäure, aus dem Nitril durch Erhitzen mit HCl bereitet und durch Ausziehen ihrer Lsg. in  $\text{NaHCO}_3$  mit Ä. gereinigt, ist eine ölige Fl., die beim Abkühlen kristallinisch erstarrt und bei  $16^{\circ}$  wieder schm. Sdp.<sub>32</sub> 125 bis  $126^{\circ}$ . Unter 756 mm Druck destilliert sie größtenteils unzers. bei 210 bis  $212^{\circ}$ .  $D_{13}^{25} = 1,135$ . Brechungsindex bei  $11^{\circ} = 1,44496$ .  $\alpha$ -Chlorisovaleriansäurechlorid,  $(\text{CH}_3)_2\text{CH--CHCl--COCl}$ , Fl. von unerträglichem Geruch. Sdp.<sub>759</sub> 148 bis  $149^{\circ}$ .  $D_{13}^{25} = 1,135$ . *Äthylester*,  $(\text{CH}_3)_2\text{CH--CHCl--CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$ , durch Erwärmen von je 10 g Säure und A. mit 3 bis 4 Tropfen  $\text{H}_2\text{SO}_4$  erhalten, riecht stark pfefferminzartig. Sdp.<sub>756</sub> 177 bis  $179^{\circ}$ .  $D_{13}^{25} = 1,021$ . Brechungsindex bei  $11^{\circ} = 1,42951$ . Eine tabellarische Vergleichung der vorstehenden Sdpp. mit denen der entsprechenden normalen Verbb. ergibt ein Minus von durchschnittlich  $10^{\circ}$ . — III.  $\alpha$ -Chlormethyläthyllessigsäure. Das Cyanhydrin,  $\text{CH}_3\text{--CH}_2\text{--C(OH)--CN}$ , wurde am vorteilhaftesten aus Methyläthylketon und wasserfreier HCN wie in II bereitet. Die Umsetzung desselben mit  $\text{PCl}_5$  muß langsam und unter guter Kühlung geschehen. Das so erhaltene  $\alpha$ -Chlormethyläthylacetonitril,  $\text{CH}_3\text{--CH}_2\text{--CCl--CN}$ , ist eine Fl. von starkem Geruch, im Gegensatz zu dem Cyanhydrin unl. in W. und konz. HCl, ll. in A. und Ä. Sdp.<sub>32</sub> 55 bis  $60^{\circ}$ , bei 762 mm nur unter Zers. in HCl und ein ungesättigtes Nitril  $\text{C}_4\text{H}_7\text{CN}$ .  $D_{13}^{25} = 0,8969$ .  $\alpha$ -Chlormethyläthyllessigsäure,  $\text{CH}_3\text{--CH}_2\text{--CCl--COOH}$ , ölige Fl. von ähnlichem Geruch und Geschmack wie die Isomeren, unl. in W., l. in A. und Ä. Sdp.<sub>36</sub> 123 bis  $124^{\circ}$  (unter atm. Druck bei 200 bis  $205^{\circ}$  unter Zers.).  $D_{10}^{25} = 1,101$ . Brechungsindex bei  $11^{\circ}$  1,45077. Das *Chlorid*,  $\text{CH}_3\text{--CH}_2\text{--CCl--COCl}$ , eine den Isomeren ähnliche Fl., hat den Sdp.<sub>749</sub> 143 bis  $144^{\circ}$ .  $D_{14}^{25} = 1,187$ . Der *Äthylester*,  $\text{CH}_3\text{--CH}_2\text{--CCl--COOC}_2\text{H}_5$ , aus dem Nitril der Säure durch Einw. von A. und HCl erhalten, ist ein farbloses

Öl von Pfefferminzgeruch, Sdp.<sub>747</sub> 175°, D.<sup>14</sup> = 1,069, Brechungsindex bei 11° 1,436 83. Die Zusammenstellung

		Sdp.	D.
Säuren	$\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—CHCl—COOH}$ . . . . .	222°	1,141
	$(\text{CH}_3)_2\text{CH—CHCl—COOH}$ . . . . .	210 bis 212°	1,135
	$\text{C}_6\text{H}_5 > \text{C—COOH}$ . . . . .	200 „ 205°	1,101
Chloride	$\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—CHCl—COCl}$ . . . . .	155 „ 157°	1,246
	$(\text{CH}_3)_2\text{CH—CHCl—COCl}$ . . . . .	148 „ 149°	1,135
	$\text{C}_6\text{H}_5 > \text{C—COCl}$ . . . . .	143 „ 144°	1,187
Ester	$\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—CHCl—COOC}_2\text{H}_5$ . . . . .	185°	1,040
	$(\text{CH}_3)_2\text{CH—CHCl—COOC}_2\text{H}_5$ . . . . .	177 bis 179°	1,021
	$\text{C}_6\text{H}_5 > \text{C—COOC}_2\text{H}_5$ . . . . .	175°	1,069

läßt das Fallen des Sdp. mit zunehmender Verzweigung der Kohlenstoffkette erkennen. Die Dichten zeigen keine solche Regelmäßigkeit. Eigentümlich ist, daß der widerwärtige Geruch der Valeriansäuren durch den Eintritt des Chlors verschwindet. Die Chloride und Ester sind viel beständiger als die freien Säuren. S.

The American Graphophone Company in Washington. Verfahren zur Herstellung einer Phonographenmasse. [D.R.-P.Nr. 109 972]<sup>1)</sup>. — Eine wenig Natriumaluminat enthaltende Natronlauge wird mit so viel *Stearinsäure* versetzt, daß ungefähr 40 Proz. der Säure in Metallsalz übergeführt werden. Um einen bestimmten Härtegrad zu erreichen, setzt man Paraffin oder ähnliche Körper zu. Oct.

Alexius Albitzky. Über Chlorstearinsäure<sup>2)</sup>. Bl.

### Ungesättigte Säuren mit 2 At. Sauerstoff.

Einar Biilmann und Alfred Wöhlk. Über die Darstellungsmethoden der Acrylsäure<sup>3)</sup>. — Vff. prüfen folgende vier Methoden: 1. Die Überführung des Glycerins in Acrolein und die Oxydation dieses zu *Acrylsäure* mittels Silberoxyd. 2. Überführung des Glycerins in Acrolein, Addition von HCl zu  $\beta$ -Chlorpropionaldehyd, Oxydation durch HNO<sub>3</sub> zu  $\beta$ -Chlorpropionsäure, woraus mittels Alkalien *Acrylsäure* entsteht. 3. Oxydation des Glycerins zu Glycerinsäure, die mit Jodphosphor  $\beta$ -Jodpropionsäure gibt, aus der man die *Acrylsäure* durch HJ-Abspaltung bekommt. 4. Überführung des Allylalkohols in Dibrompropylalkohol. Oxydation dieses zu Dibrompropionsäure, aus der die *Acrylsäure* durch Bromabspaltung entsteht. Bl.

Alfred Wöhlk. *Acrylsäure* aus Glycerin<sup>4)</sup>. — S. voriges Referat.

Einar Biilmann. Über die Darstellung der *Acrylsäure* aus Allylalkohol<sup>5)</sup>. — S. obiges Referat. Bl.

Einar Biilmann. Über die wasserfreie *Acrylsäure*<sup>6)</sup>. — Die Darst. der wasserfreien *Acrylsäure* gelingt aus Dibrompropionsäure und Kupfer

<sup>1)</sup> Patentbl. 21, 644. — <sup>2)</sup> J. pr. Chem. 61, 94—98; vgl. JB. f. 1899, S. 955. — <sup>3)</sup> J. pr. Chem. [2] 61, 199. — <sup>4)</sup> Daselbst, S. 200—214. — <sup>5)</sup> Daselbst, S. 215—224. — <sup>6)</sup> Daselbst, S. 491—494.

nach der Gleichung  $\text{CH}_3\text{Br} \cdot \text{CHBr} \cdot \text{COOH} + 2 \text{Cu} = \text{CH}_3\text{:CH} \cdot \text{COOH} + \text{Cu}_2\text{Br}_2$ . Smp. 10,1 bis 10,2°, Sdp. 140,8 bis 141°. *Bl.*

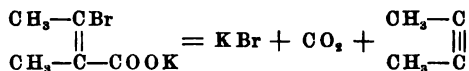
R. Lespieau. Über die  $\gamma$ -Chlorcrotonsäure<sup>1)</sup>. — Läßt man auf das aus Epichlorhydrin durch HCN entstehende Nitril,  $\text{CH}_2\text{Cl}-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}_2\text{CN}$ , und die daraus durch Verseifung in Ggw. von A. erhaltenen Ester<sup>2)</sup>  $\text{P}_2\text{O}_5$  vorsichtig einwirken und destilliert dann im Vakuum, so werden unter Abspaltung von 1 Mol.  $\text{H}_2\text{O}$  das Nitril und der Ester der  $\gamma$ -Chlorcrotonsäure erhalten.  $\gamma$ -Chlorcrotonsäurenitril,  $\text{CH}_2\text{Cl}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CN}$ , farblose Fl., die auf der Haut heftiges Jucken und Blasen hervorruft. Sdp.<sub>15</sub> 73 bis 73,5°, D.<sup>20</sup> = 1,1495.  $\gamma$ -Chlorcrotonsäureester,  $\text{CH}_2\text{Cl}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$ , Fl. von Sdp.<sub>750</sub> 191 bis 193°. Zur Verseifung des Esters wird seine alkohol. Lsg. mit 30 %iger Kalilauge bei nicht über 20° behandelt. Das durch Verdunsten der Mischung im Vakuum über  $\text{H}_2\text{SO}_4$  erhaltene K-Salz wird mit sd. Ä. gewaschen und aus absolutem Ä. umkristallisiert. Seine wäss. Lsg. mit der berechneten Menge verd.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  versetzt und mit Ä. extrahiert liefert die  $\gamma$ -Chlorcrotonsäure,  $\text{CH}_2\text{Cl}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CO}_2\text{H}$ , als festen, weißen Körper von starkem Geruch; Smp. 76,5 bis 77,5°, im Vakuum unzersetzt destillierbar, ll. in Ä. und Essigsäure. Aus dem Nitril wird durch Kalilauge Chlor abgespalten, durch HCl wird es in die bei 45 bis 50° schm.  $\beta\gamma$ -Dichlorbuttersäure, ( $\text{H}_2\text{Cl}-\text{CHCl}-\text{CH}_2-\text{CO}_2\text{H}$ ), übergeführt. *S.*

Martin Henze. Die geometrisch-isomeren  $\alpha$ -Methyl- $\beta$ -bromcrotonsäuren<sup>4)</sup>. — Nach dem sonstigen Verhalten der  $\alpha$ - bzw.  $\beta$ -halogenisierten Säuren war zu erwarten, daß die Dibromide der Angelicasäure und Tiglinsäure durch Alkalien ohne Schwierigkeit in ungesättigte  $\beta$ -Bromsäuren übergehen würden:  $\text{CH}_3-\text{CHBr}-\text{CBr}(\text{CH}_3)-\text{COOK} + \text{KOH} = \text{KBr} + \text{H}_2\text{O} + \text{CH}_3-\text{CBr}=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COOK}$ . Nach der Theorie von J. Wislicenus sollte dabei Angelicasäuredibromid  $\beta$ -Bromtiglinsäure, Tiglinsäuredibromid  $\beta$ -Bromangelicasäure liefern. Ferner war zu erwarten, daß die Salze der  $\beta$ -Bromtiglinsäure relativ sehr beständig sind, die der  $\beta$ -Bromangelicasäure aber sehr leicht in Brommetall,  $\text{CO}_2$  und Crotonylen zerfallen würden. Alle diese Voraussetzungen fanden sich bestätigt. Beide Dibromide werden in der Kälte von wäss. Alkalien (selbst 6 Moll. in 50 %iger Lsg.) nur sehr wenig angegriffen und dabei in die raumisomeren Bromdimethyläthylene<sup>5)</sup> verwandelt. Anders wirkt alkohol. Kali (25 g KOH in 100 ccm Ä.). Tiglinsäuredibromid erwärmt sich damit, so daß man zuerst kühlen muß. Nachher wird die Rk. durch Erwärmen bei 50 bis 60° beendet (mit 5 Moll. Alkali). Die gebildete und entsprechend gereinigte  $\beta$ -Bromangelicasäure,  $\text{C}_6\text{H}_7\text{BrO}_2$ , kristallisiert in zu Rosetten vereinigten Nadeln, schwer l. in kaltem W., l. in Ä., P. Ä. Smp. 94 bis 95°. Angelicasäuredibromid wird von alkoh. Kali langsamer zers. Die entstandene  $\beta$ -Bromtiglinsäure,  $\text{C}_6\text{H}_7\text{BrO}_2$ , kristallisiert aus P. Ä. in großen monoklinen Prismen mit deutlichen Pinakoidflächen. Smp. 100 bis 101°. In W. leichter, in P. Ä. viel schwerer l. als die isomere Säure. *Verhalten der Alkalisalze.  $\beta$ -Brom-*

<sup>1)</sup> Compt. rend. 130, 1410—1411. — <sup>2)</sup> Lespieau, Dasselbst 127, 965; JB. f. 1898, S. 1528. — <sup>3)</sup> Lespieau, Compt. rend. 128, 224; JB. f. 1899, S. 951. — <sup>4)</sup> Ann. Chem. 313, 243—250. — <sup>5)</sup> Pückert, Ann. Chem. 250, 240; JB. f. 1890, S. 1457; daselbst ist statt Pückert zu lesen Pückert.



angelicasäure (4,7 g) mit einer Lsg. der 1 Mol. entsprechenden Menge  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  in 60 ccm W. erwärmt, begann bei  $80^\circ$  Gasblasen zu entwickeln; bei  $90^\circ$  war die Entw. lebhaft und bei  $100^\circ$  vollendet. Das entwickelte Gas war *Crotonylen* (*Dimethylacetylen*), wie das daraus gewonnene Tetra-bromid,  $\text{C}_4\text{H}_6\text{Br}_4$  (Smp.  $243^\circ$ ), bewies. Die Zers. ist also nach der Gleichung



verlaufen. Bei gleicher Behandlung von  $\beta$ -Bromtiglinsäure,  $\begin{array}{c} \text{Br—C—CH}_3 \\ || \\ \text{CH}_3\text{—C—COOH} \end{array}$ , entwickelte sich nur  $\text{CO}_2$ , eine weitere Rk. trat nicht ein. S.

L. Bouveault und Wahl. Über die direkte Nitrierung in der Fettreihe<sup>1)</sup>. — Nach einer geschichtlichen Übersicht über die bisher ausgeführten *direkten Nitrierungen in der Fettreihe* bekunden die Vff. ihre Absicht, diese Rk. an den Estern ungesättigter Säuren eingehend zu studieren. Bis jetzt haben sie glatte Resultate erst beim *Dimethylacrylsäureester* erhalten. Tropft man 50 g desselben in 150 g durch Eis gekühlte, gewöhnliche (! Ref.) rauchende  $\text{HNO}_3$ , so daß die Temperatur nicht über  $10^\circ$  steigt, läßt 5 bis 6 Stdn. bei gewöhnlicher Temperatur stehen (jedoch nicht über  $20^\circ$ ) und gießt dann auf Eis, so scheidet sich der  $\alpha$ -*Nitrodimehylacrylsäureester*,  $\text{C}_7\text{H}_{11}\text{NO}_4$ , als schweres Öl aus: Man nimmt es in Ä. auf, wäscht die Lsg. mit W., Sodalsg. und wieder W., verjagt den Ä. und destilliert im Vakuum. Ausbeute 70 bis 75 Proz. der theoretischen. Sehr hellgelbe Fl. vom Sdp.<sub>24</sub>  $120$  bis  $122^\circ$ ,  $D_4^{20} = 1,1384$ , von eigentümlichem, etwas stechendem, unangenehmem Geruch. In W. und Säuren unl., löst er sich in kalten Alkalien sehr langsam, in w. schneller unter Bildung gefärbter Zersetzungsprodd. Bei der Behandlung mit einer alkoh. Lsg. von 1 Mol. KOH tritt eine lebhaft Rk. ein, beim Erkalten scheidet sich ein *Kaliumsalz*,  $\text{C}_7\text{H}_{10}\text{KNO}_4$ , aus, das aus sd. A. in feinen, hellgelben Nadeln kristallisiert. Aus seiner wäss. Lsg. wird durch Säuren ein isomerer  $\beta$ -*Dimethylacrylsäureester*,  $\text{C}_7\text{H}_{11}\text{NO}_4$ , abgeschieden, als farblose, ölige Fl. vom Sdp.  $104$  bis  $105^\circ$  (Druck?),  $D_4^{20} = 1,1279$ , in kaltem Alkali augenblicklich l., mit alkoh. KOH dasselbe K-Salz regenerierend. S.

L. Bouveault und A. Wahl. Konstitution der Nitroderivate des Dimethylacrylsäureäthylesters; Nitroessigsäureäthylester<sup>2)</sup>. —  $\beta$ -*Nitrodimehylacrylsäureester* (s. den vorangehenden Artikel) verhält sich gegen Alkalien, wie es Acetessigester tun würde. Leitet man in seine äth. Lsg.  $\text{NH}_3$ , so scheidet sich ein kristallisiertes, aber unbeständiges  $\text{NH}_4$ -Salz aus, aus welchem HCl den ursprünglichen Ester fällt.  $\alpha$ -*Nitrodimehylacrylsäureester* dagegen, in derselben Weise oder mit starkem, wäss.  $\text{NH}_3$  behandelt, wird in Aceton und ein viel beständigeres Salz,  $\text{C}_7\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_4$ , verwandelt, das, aus sd. Methylalkohol kristallisiert, bei  $102$  bis  $103^\circ$  schm.:  $\text{C}_7\text{H}_{11}\text{NO}_4 + \text{H}_2\text{O} + \text{NH}_3 = \text{C}_3\text{H}_6\text{O} + \text{C}_4\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_4$ . Säuren scheiden daraus ein mit dem Nitroessigsäureester<sup>3)</sup> isomeres Öl,  $\text{C}_4\text{H}_7\text{NO}_4$ ,

<sup>1)</sup> Compt. rend. 131, 687—689. — <sup>2)</sup> Dasselbst, S. 748—750. — <sup>3)</sup> Der Nitroessigäther von Forcrand (dasselbst 88, 974; JB. f. 1879, S. 600) sd. bei  $151$  bis  $152^\circ$ .

ab vom Sdp.<sub>25</sub> 105 bis 107° (bei atm. Druck unter merklicher Zers. bei 190°),  $D_0^0 = 1,226$ . Mit Natriumamalgam red. liefert es, wie Nitroessigester, Glycocoll, woraus folgt, daß die Gruppe  $\text{NO}_2$  mit demjenigen C verbunden ist, der  $\text{COOC}_2\text{H}_5$  bindet. Da nur der  $\beta$ -Dimethylacrylsäureester ein Säurewasserstoffatom enthält, so können die beiden isomeren Ester durch die Formeln



ausgedrückt werden, die Zers. des ersteren durch  $\text{NH}_3$  durch die Gleichung  $(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{C}(\text{NO}_2)\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5 + \text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} = (\text{CH}_3)_2\text{CO} + \text{NH}_3 + \text{CH}_2(\text{NO}_2)\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$ . Der neue Ester,  $\text{C}_4\text{H}_7\text{NO}_4$ , ist ausgeprägt sauer. Sein *K-Salz* kristallisiert aus heißem A. in schön weißen, lebhaft verbrennenden Blättchen; das *Ag-Salz* kristallisiert aus sd. W. in feinen Nadeln. S.

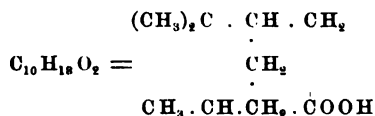
L. Bouveault und A. Wahl. Einwirkung der Reduktionsmittel auf die beiden isomeren Nitrodimethylacrylsäureester<sup>1)</sup>. —  $\alpha$ -Nitrodimethylacrylsäureester in alkoh. Lsg. wird von Zn nur schwach affiziert unter Bildung schlecht definierter Prodd. Sn + HCl wirken nur in der Wärme unter Rückbildung von Dimethylacrylsäureester, die Lsg. enthält dann  $\text{NH}_3$ . Ebenso scheint  $\text{SnCl}_2 + \text{HCl}$  einzuwirken. Sulfite und Bisulfite geben sehr lösliche, noch weiter zu untersuchende Prodd. Natrium reagiert auf die feuchte äth. Lsg. des Esters einfach verseifend. Das Prod. scheidet sich als gelbe, wäss., alkalische Lsg. ab, während der Ä. nichts mehr enthält. Beim Ansäuern der Lsg. entwickelt sich  $\text{CO}_2$ , und Nitroisobutylen wird als ein stechend riechendes Öl abgeschieden:  $(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{NO}_2)\text{COOH} = (\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{CH}(\text{NO}_2) + \text{CO}_2$ . Dieselbe Rk. bewirkt wäss. Natronlauge bei 50 bis 55°. Das Nitroisobutylen sd. bei 50 bis 55° (10 mm), gegen 155° (760 mm), unter leichter Zers. Es scheint mit dem von Haitinger<sup>2)</sup> durch Nitrieren von Trimethylcarbinol oder Isobutylen erhaltenen identisch zu sein. Endlich wurde im Aluminiumamalgam ein sehr geeignetes Reduktionsmittel gefunden. Dasselbe, in Ggw. von etwas W. auf eine äth. Lsg. von Nitrodimethylacrylsäureester, zuletzt auf dem Wasserbade, einwirkend, red. denselben zu Amidodimethylacrylsäureester,  $(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{C}(\text{NH}_2)\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$ , einer unangenehm riechenden Fl. vom Sdp.<sub>18</sub> 93 bis 95° und  $D_4^0 = 1,018$ , ziemlich l. in W., mischbar mit allen neutralen, organischen Solventien; ferner l. in verd. Säuren, aus welchen Lsgg. es durch Alkalien und deren Carbonate in Freiheit gesetzt wird. Die HCl-Lsg. gibt mit  $\text{KCNO}$  einen kristallinen Niederschlag von Ureodimethylacrylsäureester,  $(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{C}(\text{NH}-\text{CONH}_2)\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$ , farblose Nadeln vom Smp. 175 bis 176°, sehr wl. in sd. W., ziemlich l. in A., wl. in Ä. Phenylisocyanat bringt eine äth. Lsg. des Amidoesters ins Kochen; beim Erkalten scheiden sich Kristalle des Phenylharnstoffs,  $(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{C}(\text{NH}-\text{CO}-\text{NHC}_6\text{H}_5)\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$ , ab. Aus Methylalkohol feine Nadeln vom Smp. 130°. Schon beim Kochen mit wäss. A. zers. sich derselbe teilweise unter Bildung von Isopropenylphenylhydantoin,  $(\text{CH}_3)\text{C}=\text{C}-\text{NH}-\text{CO}-\text{NH}(\text{C}_6\text{H}_5)-\text{CO}$ , vom Smp. 225 bis 226°; dagegen beim Kochen mit Natronlauge unter Bildung von Phenylureo-

<sup>1)</sup> Compt. rend. 131, 1211—1213. — <sup>2)</sup> Ann. Chem. 193, 366; JB. f. 1878, S. 429.

*dimethylacrylsäure*,  $(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{C}(\text{NH}-\text{CO}-\text{NHC}_6\text{H}_5)\text{COOH}$ , die sich beim Ansäuern mit Essigsäure in hübschen kleinen Kristallen abscheidet. Dieselben schm. bei 195 bis 196° unter Aufschäumen, sind wl. in W. und Ä., ziemlich l. in Methylalkohol. Daneben entsteht etwas des obigen Hydantoins.

Fr. Fichter und Werner Langguth. Über die  $\delta\epsilon$ -Hexensäure<sup>1)</sup>. — Der frühere<sup>2)</sup> Bericht ist durch Nachstehendes zu ergänzen. 1.  $\alpha$ -Methyl- $\alpha$ -oxyadipinsäure. Das Baryum- und Calciumsalz dieser Säure sind sehr ll. und nicht kristallisiert zu erhalten. Das Silbersalz,  $\text{C}_7\text{H}_{10}\text{O}_5\text{Ag}_2$ , ist ein gallertartiger Niederschlag. 2.  $\gamma\delta$ -Hexensäure<sup>3)</sup> wird durch Anlagerung von HBr und Kochen des erhaltenen Prod. in W. in *Capro- $\gamma$ -lacton*<sup>4)</sup> übergeführt. Beim Kochen desselben mit  $\text{Ba}(\text{OH})_2$  wird das in W. und A. ll. Baryumsalz der  $\gamma$ -Oxycapronsäure,  $(\text{C}_6\text{H}_{11}\text{O}_2)_2\text{Ba}$ , erhalten. 3.  $\delta\epsilon$ -Hexensäure sd. fast konstant bei 203°. Ihr in W. und A. sl. Baryumsalz,  $(\text{C}_6\text{H}_9\text{O}_2)_2\text{Ba}$ , wird durch Verdunsten im Exsiccator in sehr feinen Kristallblättchen erhalten. Das Calciumsalz,  $(\text{C}_6\text{H}_9\text{O}_2)_2\text{Ca} + \text{H}_2\text{O}$ , in derselben Weise als kristallinische Masse. Das Cadmiumsalz,  $(\text{C}_6\text{H}_9\text{O}_2)_2\text{Cd}$ , ist amorph, ebenso das Silbersalz,  $\text{C}_6\text{H}_9\text{O}_2\text{Ag}$ . S.

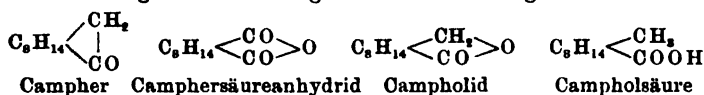
F. Mahla und F. Tiemann. Über Zersetzungsprodukte des Campherimins<sup>5)</sup>. — Campherimin läßt sich im Dampfstrom und auch bei gewöhnlichem Drucke ohne wesentliche Zers. destillieren. Bei längerem Erwärmen auf dem Wasserbade unter gleichzeitigem Durchleiten eines Luftstromes bilden sich hingegen Campher, Dihydrocampholennitril,  $\text{C}_{10}\text{H}_{17}\text{N}$ , Sdp. 225 bis 228°, Dihydrocampholensäureamid,  $\text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{NO}$ , Smp. 143°, und Isopropylheptanonsäurenitril,  $\text{C}_{10}\text{H}_{17}\text{NO}$ , Sdp.<sub>16</sub> 157°. Aus dem Dihydrocampholennitril wurde durch alkoh. KOH in unvollständiger Spaltung Dihydrocampholenamid und in vollständiger Spaltung Dihydrocampholensäure,



Sdp. 258°, erhalten, welche vielleicht mit der Isocampholsäure Guerbets identisch ist; Dihydrocampholensäureäthylester,  $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_2$ , Sdp. 230°. Dihydrocampholensäure geht bei der Oxydation mit  $\text{KMnO}_4$  in 2 Säuren.  $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}_5$  und  $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_6$ , über. Die Konstitution der Säure  $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}_5$  wird durch Überführung in Isocamphoronsäure mittels  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{H}_2\text{SO}_4$  bewiesen. Die Isocamphoronsäure wird auch direkt aus Dihydrocampholensäure durch  $\text{HNO}_3$  erhalten. Bei weiterer Oxydation mit  $\text{KMnO}_4$  geht die Säure  $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}_5$  in die Säure  $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_6$  über. Das 5-Isopropylheptanon-2-nitril-7 gibt bei der Spaltung durch alkoh. KOH neben einem Körper  $\text{C}_{10}\text{H}_{17}\text{NO}$  eine Ketomonocarbonsäure, bei der Oxydation mit  $\text{KMnO}_4$  Isopropylglutarsäure. Isopropylheptanonnitrilsenicarbazon.  $\text{C}_{11}\text{H}_{21}\text{N}_3\text{O}$ , Smp. 135°; Semicarbazon der erwähnten Ketomonocarbonsäure,  $\text{C}_{11}\text{H}_{21}\text{N}_3\text{O}_3$ , Smp. 158°. Bl.

<sup>1)</sup> Ann. Chem. 313, 371—381. — <sup>2)</sup> Ber. 30, 2050; JB. f. 1897, S. 1281. — <sup>3)</sup> Vgl. Fichter, Ber. 29, 2367; JB. f. 1896, S. 684. — <sup>4)</sup> Fittig und Hjelt, Ann. Chem. 208, 67; JB. f. 1881, S. 739. — <sup>5)</sup> Ber. 33, 1929—1939.

A. Haller und G. Blanc. Über die Synthese der Campholsäure mittels der Camphersäure<sup>1)</sup>. Campholid, das aus einer alkoh. Lsg. von Camphersäure durch Natriumamalgam gewonnen wird<sup>2)</sup>, verwandelt man nach der Methode von v. Baeyer und Villiger<sup>3)</sup>, d. h. durch Sättigen seiner Lsg. in Eisessig mit HBr, in Bromcampholsäure (Kristallblättchen vom Smp. 177°) und red. diese in Eisessig mit Zinkstaub. Die so erhaltene *Campholsäure* (Smp. 105 bis 106°) ist identisch mit der bekannten. Folgende Beziehung ist hierdurch festgestellt:



Vom Campholid kann man über Cyancampholsäure,  $\text{C}_8\text{H}_4 \begin{array}{c} \text{CH}_2 \text{CN} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{COOH} \end{array}$ , und Homocampholsäure,  $\text{C}_8\text{H}_{14} \begin{array}{c} \text{CH}_2\text{COOH} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{COOH} \end{array}$ , zum Campher zurückkehren, da derselbe durch Erhitzen von homocamphersaurem Blei entsteht. S.

H. Thoms und G. Fendler. Zur Kenntnis der Undecylensäure<sup>4)</sup>. — *Undecylensäure* aus Ricinusöl (Smp. 24°, Sdp.<sub>15</sub> 165 bis 166°) wurde auf ihr Verhalten bei der Oxydation näher untersucht. Rauchende  $\text{HNO}_3$  liefert, wie schon Becker<sup>5)</sup> fand, Sebacinsäure.  $\text{KMnO}_4$  in alkoh. Lsg. liefert nach Hazura und Grüßner<sup>6)</sup> *Dioxyundecylsäure*,  $\text{C}_{11}\text{H}_{22}\text{O}_4$ , wie jedoch die Vff. fanden, unter allen Bedingungen *Sebacinsäure*, und zwar bei gewöhnlicher Temperatur und überschüssigem  $\text{KMnO}_4$  als Hauptprod. neben wenig Dioxyundecylsäure, unter Eiskühlung und mit unzureichendem  $\text{KMnO}_4$  wenig Sebacinsäure neben größeren Mengen einer Säure  $\text{C}_{11}\text{H}_{20}\text{O}_4$ , welche die Vff. als eine Ketosäure  $\text{CH}_2\text{OH}-\text{CO}-(\text{CH}_2)_8-\text{COOH}$  erkannten und *i-k-Ketooxyundecylsäure* nennen. Sie kristallisiert aus heißem W. in mikroskopischen Blättchen oder Nadeln, aus kaltem W. beim Verdunsten in kugeligen Kristallaggregaten. Sie schm. bei 88°, verliert jedoch bei 100° noch W., hat dann erst die Zus.  $\text{C}_{11}\text{H}_{20}\text{O}_4$  und schm. nach dem Erstarren (zu einer spröden Masse) zwischen 90 und 103°. Sie ist schwer l. in W., l. in A., Ä., Bzl. Das *Kaliumsalz*,  $\text{C}_{11}\text{H}_{19}\text{O}_4\text{K}$ , fällt beim Neutralisieren der alkoh. Lsg. der Säure mit alkoh. Kalilsg. in prismatischen Mikrokristallen aus. Eine neutralisierte wäss. Lsg. der Säure gibt Niederschläge mit Ag- (sehr zersetzlich), Pb-, Cu- und Zn-Salzen, keine mit Ba-, Sr-, Ca-, Mg-Salzen. Sie red. ammoniakalische Ag-Lsg. und Fehlingsche Lsg. Das *Semicarbazon*,  $\text{C}_{12}\text{H}_{23}\text{O}_4\text{N}_3$ , bildet mikroskopische Kriställchen vom Smp. 143°, die *Acetylverb.* glänzende Blättchen vom Smp. 111 bis 112°. Bei der Oxydation, auch mit schwachen Oxydationsmitteln ( $\text{HgO}$ , Bromwasser,  $\text{H}_2\text{O}_2$ ), entsteht stets Sebacinsäure. S.

F. Krafft und R. Seldis. Umwandlung der Undecylensäure in  $\theta$ -Undecylensäure und in Brassylsäure<sup>7)</sup>. — Der Undecolsäure kommt nach Welanders wahrscheinlich die Formel  $\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$  zu.

<sup>1)</sup> Compt. rend. 190, 376—378. — <sup>2)</sup> Haller, daselbst 122, 293; JB. f. 1896, S. 196. — <sup>3)</sup> Ber. 32, 3680; JB. f. 1899, S. 2000. — <sup>4)</sup> Arch. Pharm. 238, 690—699. — <sup>5)</sup> Ber. 11, 1412; JB. f. 1878, S. 735. — <sup>6)</sup> Monatsh. Chem. 9, 950; JB. f. 1888, S. 1931. — <sup>7)</sup> Ber. 33, 3571—3575.

da sie sich glatt zu Azelainsäure oxydieren läßt. Den genauen Konstitutionsbeweis bringen die Vff., indem sie die Undecolsäure zunächst durch Einw. von HBr in die *Monobrom- $\delta$ -undecylensäure*,  $C_{11}H_{19}BrO_2$ , Sdp.  $202^\circ$ , überführen und diese durch Na zur  *$\delta$ -Undecylensäure*,  $C_{11}H_{20}O_2$ , Smp.  $24,5^\circ$ , red. Ba-Salz:  $C_{22}H_{38}O_4Ba$ , Ag-Salz:  $C_{11}H_{19}O_2Ag$ . Mit Br behandelt geht die  $\delta$ -Undecylensäure in  *$\delta$ -Undecylensäuredibromid*,  $C_{11}H_{20}Br_2O_2$ , über; durch  $CrO_3$  wird sie zu Azelainsäure oxydiert, die isomere  $\kappa$ -Undecylensäure hingegen zu Sebacinsäure.  *$\delta$ -Undecylensäureamid*,  $C_{11}H_{21}ON$ , Smp. 81 bis  $82^\circ$ . — H. Nördlinger wandelte die Undecylensäure in Undecamethyldicarbonsäure um. Aus Monobromundecylsäureester und Na-Malonsäureester erhielt er zunächst *Undecantricarbonsäureester*,  $(CO_2CH_3)(CH_2)_{10}CH(CO_2C_2H_5)_2 = C_{19}H_{34}O_6$ , Sdp.<sub>10</sub> 233 bis  $234^\circ$ ; diese wurde zu *Undecantricarbonsäure*,  $C_{14}H_{24}O_6$ , verseift. Ba-Salz,  $C_{28}H_{42}O_{12}Ba_3$ . — Undecantricarbonsäure bis auf  $114^\circ$  erhitzt, spaltet  $CO_2$  ab unter Bildung von *Undecamethyldicarbonsäure*,  $C_{13}H_{24}O_4$ , Smp. 111 bis  $112^\circ$ , welche mit *Brassylsäure* identisch ist. Bl.

F. Krafft und F. Tritschler. Über Derivate hochmolekularer ungesättigter Carbonsäuren<sup>1)</sup>. — Beschrieben werden: *Undecylensäurechlorid*,  $C_{11}H_9OCl$ , Sdp.<sub>14</sub>  $128,5^\circ$ ; *Undecylensäureanhydrid*,  $C_{22}H_{38}O_3$ , Smp. 13 bis  $13,5^\circ$ ; *Tetrabromundecylensäureanhydrid*,  $C_{22}H_{38}O_3Br_4$ , Smp.  $36,5^\circ$ ; *Undecylsäureamid*,  $C_{11}H_{21}ON$ , Smp.  $87^\circ$ ; *Undecylsäurenitril*,  $C_{11}H_{19}N$ , Sdp.  $257^\circ$ ; *Undecenylamin*,  $C_{11}H_{23}N$ , Sdp. 238 bis  $240^\circ$ ; *Monobenzoylundecenylamin*,  $C_{18}H_{27}ON$ , Smp. 41 bis  $42^\circ$ ; *Phenylundecenylthioharnstoff*,  $C_{18}H_{28}N_2S$ , Smp.  $48^\circ$ ; *Diundecenylthioharnstoff*,  $C_{22}H_{44}N_2S$ , Smp.  $50,5^\circ$ ; *Undecenylamidoxim*,  $C_{11}H_{22}ON_2$ , Smp.  $69^\circ$ ; *Elaïdinsäurechlorid*,  $C_{18}H_{33}OCl$ , Sdp.<sub>18</sub>  $216^\circ$ ; *Elaïdinamid*,  $C_{18}H_{35}ON$ , Smp. 89 bis  $90^\circ$ ; *Elaïdinsäurenitril*,  $C_{18}H_{31}CN$ , Sdp.<sub>18</sub> 213 bis  $214^\circ$ , Smp. —  $1^\circ$ ; *Elaïdinamin*,  $C_{18}H_{37}N$ , Sdp. 338 bis  $340^\circ$ , Smp.  $25^\circ$ ; *Elaïdinaminchlorhydrat*,  $C_{18}H_{38}NCl$ , Smp.  $185^\circ$  unter Zers., Pt-Doppelsalz,  $C_{36}H_{76}N_2Cl_6Pt$ ; *Benzoylaïdinamin*,  $C_{25}H_{41}ON$ , Smp. 63 bis  $64^\circ$ ; *Dielaïdinthioharnstoff*,  $C_{37}H_{72}N_2S$ , Smp.  $73^\circ$ ; *Phenylelaïdinthioharnstoff*,  $C_{25}H_{42}N_2S$ , Smp.  $65^\circ$ ; *Ölsäurechlorid*,  $C_{18}H_{33}OCl$ , Sdp.<sub>18,5</sub>  $213^\circ$ ; *Ölsäureamid*,  $C_{18}H_{35}ON$ , Smp.  $75^\circ$ ; *Brassidinsäurechlorid*,  $C_{22}H_{41}OCl$ ; *Brassidinsäureamid*,  $C_{22}H_{43}ON$ , Smp.  $94^\circ$ ; *Brassidinsäurenitril*,  $C_{22}H_{41}N$ , Smp. 21 bis  $22^\circ$ , Sdp.<sub>17</sub>  $257^\circ$ ; *Brassidinamin*,  $C_{22}H_{45}N$ , Smp. 45 bis  $46^\circ$ , Sdp.<sub>11</sub>  $250^\circ$ ; *Brassidinaminchlorhydrat*,  $C_{22}H_{46}NCl$ , Smp.  $130^\circ$  unter Zers., Brassidinaminplatin-doppelsalz,  $C_{44}H_{92}N_2Cl_6Pt$ ; *Benzoylbrassidinamin*,  $C_{29}H_{49}ON$ , Smp. 74 bis  $75^\circ$ ; *Erucasäureamid*, Smp. 78 bis  $79^\circ$ . Bl.

Hugo Ditz. Über Ölsäuren purum und purissimum (frei von Linolsäure) des Handels<sup>2)</sup>. — Vf. hatte schon früher<sup>3)</sup> bemerkt, daß auch die reinste Ölsäure des Handels bei  $100^\circ$  etwa  $1\frac{1}{2}$  Proz. an Gewicht verlor und sich in alkoh. Alkalilsg. unter Trübung löste. Sodann hat v. Senkowski<sup>4)</sup> angegeben, daß Ölsäure sich bei längerem Aufbewahren in eine stauerstoffreichere Verb. umwandelt. Fahrion<sup>5)</sup> fand in einer drei Jahre alten Ölsäure purissimum einen Gehalt von 5,6 Proz. an un-

<sup>1)</sup> Ber. 33, 3580—3585. — <sup>2)</sup> Chemikerzeit. 24, 462—464. — <sup>3)</sup> Ditz und Clausen, daselbst 22, 732—734; JB. f. 1898, S. 1686. — <sup>4)</sup> Zeitschr. physiol. Chem. 25, 434; JB. f. 1898, S. 1010. — <sup>5)</sup> Chemikerzeit. 23, 770; JB. f. 1899, S. 961.

verseifbarer Substanz, die teilweise schon unter 100° flüchtig war. Vf. hat bei der Untersuchung verschiedener, teils alter, teils ganz frisch dargestellter Proben von Ölsäure, die sich im Auszug nicht wiedergeben läßt und bei der Säurezahl, Jodzahl, Verseifungszahl, Ätherzahl, bisweilen auch Acetyl- und Acetylverseifungszahl bestimmt wurden, gefunden, daß auch ganz frische Ölsäure purissimum einen unverseifbaren Bestandteil enthält, der somit nicht erst durch Lagern der Ölsäure entsteht. Derselbe betrug in dem speziellen Falle 8,74 Proz. und bildete ein dünnflüssiges, gelbes Öl von der Jodzahl 63,6 und einem mittleren Gehalt von 84,9 Proz. C, 12,3 Proz. H und 2,8 O, das hiernach aus Kohlenwasserstoffen mit geringen Mengen einer O-haltigen Verb. (Lacton) bestehen könnte. Die betreffende Ölsäure ergab die Jodzahl 85,41, Säurezahl 183,2, Verseifungszahl 183,25, hatte also „keine Ätherzahl“<sup>1)</sup>. Andere Proben enthielten weniger Unverseifbares, z. B. 6,51 Proz. S.

J. Lewkowitsch. Notiz über die Trennung der Ölsäure von anderen Fettsäuren<sup>2)</sup>. — Nach Twitchell geschieht diese Trennung, indem man das Gemisch von gesättigten und ungesättigten Säuren mit 85%iger H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> behandelt und die Unlöslichkeit der aus der Ölsäure entstehenden Sulfoverb. zur weiteren Trennung benutzt. Diese Methode lieferte dem Vf. keine guten Resultate. Die von Farnsteiner angegebene Methode gründet sich auf die Unlöslichkeit des ölsauren Ba in kaltem Bzl., das wenig A. enthält. Auch dieses Verfahren erwies sich als unbrauchbar, da die von Farnsteiner gemachte Angabe von der Unlöslichkeit des Baryumoleats sich nicht bestätigte. Tr.

K. Farnsteiner. Zur Trennung der Ölsäure von anderen ungesättigten Säuren<sup>3)</sup>. — Lewkowitsch<sup>4)</sup> hat das Verfahren des Vfs., die Ölsäure als Baryumoleat aus Bzl.-A. abzuschneiden, für quantitative Zwecke als praktisch unbrauchbar erklärt. Da genannter Autor keine näheren Angaben über seine Arbeitsmethode gibt, so hält Vf. seine Angaben nicht für widerlegt, zumal Lewkowitsch das Verhalten des reinen ölsauren Ba zu Bzl.-A. gar nicht berührt und nur angibt, daß die Versuche mit Ölen deshalb ungünstig ausgefallen sind, weil ölsaures Ba nicht genügend schwer l. ist. Diese, an unreinen Salzen erhaltenen Ergebnisse hält Vf. aber nicht für maßgebend. Tr.

J. Freundlich und O. Rosauer. Über die Reduktion der Ölsäure zu Stearinsäure mittels naszierenden Wasserstoffs<sup>5)</sup>. — Vff. haben das Verfahren von Ch. Tissier<sup>6)</sup> zur Umwandlung von Ölsäure in Stearinsäure durch Behandlung mit granuliertem Zink und W. unter erhöhtem Druck im Autoklaven (9 bis 10 atm.) nachgeprüft und dabei gefunden, daß nur wenige Proz. (1,59 bis 3,35) red. wurden (die angewendete technische Ölsäure enthielt 93 bzw. 88 Proz.); bei einem Versuch mit Knochenfett wurde sogar eine Vermehrung der Ölsäure beobachtet. Bei diesem Versuch wurden 10,5 Proz. Zinkseife gebildet. S

Alexius Albitzky. Beitrag zur Kenntnis von den Isomerieverhältnissen der Öl-, Elaidin-, Eruca- und Brassidinsäure<sup>7)</sup>. Bl.

<sup>1)</sup> Soll wohl heißen Esterzahl. D. Ref. — <sup>2)</sup> Analyst] 25, 64—66. —

<sup>3)</sup> Zeitschr. Unters. Nahrungs- u. Genußm. 3, 537—539. — <sup>4)</sup> Analyst 25, 64; vgl. vorstehendes Referat. — <sup>5)</sup> Chemikerzeit. 24, 566—567. — <sup>6)</sup> Dasselbst 23, 822. — <sup>7)</sup> J. pr. Chem. [2] 61, 65—94; vgl. Ref. JB. f. 1899, S. 958.

Michael Emeljanoff und Alexius Albitzky. Über Elaidin-säureanhydrid<sup>1)</sup>. *Bl.*

A. Albitzky. Über die Oxydation einiger höherer, ungesättigter Fettsäuren durch Schwefelsäure und Ammoniumpersulfat<sup>2)</sup>. — Vf. beobachtet, daß bei der Oxydation von Öl-, Elaidin-, Eruca- und Brassidin-säure in saurer Lsg. Dioxysäuren resultieren, welche den in alkalischer Lsg. erhaltenen entgegengesetzt sind. Durch die vorläufige Mitteilung wünscht sich Vf. das einschlägige Gebiet zu reservieren. *Bl.*

O. Doebner. Synthese der Sorbinsäure<sup>3)</sup>. — Durch Erwärmen von Crotonaldehyd, Malonsäure und Pyridin gelang Vf. nach der Gleichung:  $\text{CH}_3 \cdot \text{CH} : \text{CHCHO} + \text{CH}_2(\text{COOH})_2 = \text{CH}_3 \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{CH} : \text{CHCOOH} + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$  die erste Synthese der Sorbinsäure. Er hofft, die Homologen der Sorbinsäure auf ähnliche Weise darstellen zu können. *Bl.*

William A. Noyes und Edward F. Phillips. Camphersäure. Neunte Mitteilung. Struktur und Konfiguration der cis-trans-Campholitsäure<sup>4)</sup>. — Dihydroaminocampholitsäure,  $\text{C}_8\text{H}_{14}(\text{NH}_2)(\text{COOH})$ , löst sich in W. von 20° im Verhältnis von 7,4 bzw. 7,8 zu 100 Tln. Die gesättigte Lsg. gab  $[\alpha]_D = +53,7^\circ$ . Die Säure wurde durch verd.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  und  $\text{NaNO}_2$  zers. und das Rk.-Prod. mit P. Ä. ausgezogen. Der unl. Anteil, die Dihydrohydroxycampholitsäure,  $\text{C}_8\text{H}_{14}(\text{OH})(\text{COOH})$ , wurde einmal aus W., das andere Mal aus Essigäther umkristallisiert. Im ersten Falle wurde die Löslichkeit in W. von 20° = 1,97:100,  $[\alpha]_D = +72,05^\circ$ , im zweiten Falle 2,14:100 und  $[\alpha]_D = +71,55^\circ$  gefunden. Die durch Wasserdampfdestillation des in P. Ä. l. Anteils erhaltene cis-trans-Campholitsäure,  $\text{C}_8\text{H}_{13} \cdot \text{COOH}$ , ergab folgende Werte:

Temperatur	D.	$[\alpha]_D$
13,2°	1,0166	— 60,4°
18°	1,0145	— 59,6°
27,5°	1,0107	— 58,0°

Durch die Dest. scheint übrigens ein Tl. der Säure in die racemische Form übergeführt zu werden, ein unter vermindertem Druck destilliertes Muster ergab  $[\alpha]_D = -53,9^\circ$ .  $\beta$ -Bromdihydrocampholitsäure,  $\text{C}_8\text{H}_{13}\text{Br}(\text{COOH})$ , erhalten aus der cis-trans-Campholitsäure und HBr, ergab in 10%iger Benzollsg.  $[\alpha]_D = +89,6^\circ$  und  $+91,5^\circ$ , die Säure aus Dihydrohydroxycampholitsäure und HBr,  $[\alpha]_D = +93$  und  $+94^\circ$ . Trotz der nicht vollständigen Übereinstimmung halten die Vff. beide Säuren für identisch. Die theoretischen Ausführungen über die Struktur der cis-trans-Campholitsäure bieten unter den heutigen Verhältnissen nur noch beschränktes Interesse. *Fa.*

James Walker und William Cormack. Campholitsäure und Isolauronolsäure<sup>5)</sup>. — Die Elektrolyse von Natrium-*o*-methylcamphorat (aus Camphersäureanhydrid,  $\text{CH}_3\text{ONa}$  und  $\text{CH}_3\text{OH}$ ) in wäss. Lsg. gestaltet sich viel schwieriger als diejenige der homologen Äthylverb.<sup>6)</sup>, verläuft aber analog, indem die Methylester der Campholit- und der

<sup>1)</sup> J. pr. Chem. [2] 61, 101—102; vgl. JB. f. 1899, S. 961. — <sup>2)</sup> Ber. 33, 2909—2910. — <sup>3)</sup> Dasselbst, S. 2140—2142. — <sup>4)</sup> Amer. Chem. J. 24, 285—291. — <sup>5)</sup> Chem. Soc. J. 77, 374—383. — <sup>6)</sup> Vgl. Walker, dasselbst 63, 495; 67, 347; JB. f. 1893, S. 766; JB. f. 1895, S. 1204.

*Isolauronolsäure* entstehen:  $\text{COOCH}_3 \cdot \text{C}_8\text{H}_{14} \cdot \text{COONa} + \text{H}_2\text{O} = \text{C}_8\text{H}_{13} \cdot \text{COOCH}_3 + \text{H}_2 + \text{NaHCO}_3$ . Die *Isolauronolsäure*, Smp.  $135^\circ$ , erwies sich als optisch-inaktiv. Die *Campholitsäure* zeigte zwar eine geringe Linksdrehung, welche aber jedenfalls von Verunreinigungen herrührt, da sie bei fortschreitender Reinigung (durch Umkristallisieren des Mg-Salzes) nahezu verschwindet. Bei der Behandlung mit bei  $0^\circ$  gesättigter HBr liefern *Campholit*- und *Isolauronolsäure* dasselbe *Bromhydrat*, Smp. je nach der Art des Erhitzens 88 bis  $102^\circ$  (Zers.), welches mit überschüssiger NaOH *Isolaurolen*,  $\text{C}_8\text{H}_{14}$ , Sdp. 108 bis  $110^\circ$ , und *Campholitsäure* gibt. Auf diesem Wege läßt sich somit die *Isolauronolsäure*, welche aus der *Campholitsäure* durch Einw. verdünnter Mineralsäuren entsteht, in diese zurückverwandeln. Das *Bromhydrat* der *Isolauronolsäure*, Smp. 132 bis  $133^\circ$ , entsteht aus der letzteren durch Behandlung mit 50%iger HBr, welche alle 24 Stdn. durch Einleiten von HBr-Gas wieder gesättigt wird, und Kristallisieren des Reaktionsprod. aus P. Ä. Es liefert mit Natronlauge ebenfalls eine geringe Menge Kohlenwasserstoff, daneben aber *Isolauronolsäure*, Smp.  $135^\circ$ . Auf Grund der vorstehenden Resultate glauben die Vff., daß *Campholit*- und *Isolauronolsäure* zwei Stereoisomere der Formel  $\text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{C}(\text{CH}_3) \cdot \text{C}(\text{COOH})$  sind.

Fa.

F. H. Lees und W. H. Perkin. Über die Einwirkung von Aluminiumchlorid auf Camphersäureanhydrid<sup>1)</sup>. — Obgleich sich Vff. in einer ersten Mitteilung<sup>2)</sup> über diesen Gegenstand dieses Arbeitsgebiet gesichert zu haben glaubten, so hat doch Blanc<sup>3)</sup> sich mit der weiteren Untersuchung der bei dieser Rk. entstehenden Prodd. befaßt. Vff. sehen sich infolgedessen veranlaßt, die bisher erhaltenen Resultate der noch unvollendeten Versuche mitzuteilen. Das Hauptprod. der Einw. von  $\text{AlCl}_3$  auf Camphersäureanhydrid bei gewöhnlicher Temperatur ist *Isolaurolsäure*,  $\text{C}_9\text{H}_{14}\text{O}_2$ . Nebenbei entsteht eine Verb.  $\text{C}_9\text{H}_{14}\text{O}_2$ , welche Vff. als  $\psi$ -*Campholacton* bezeichnen. Bei der Behandlung mit KOH gibt dieses Lacton 2 *Oxysäuren*,  $\text{C}_9\text{H}_{16}\text{O}_3$ , Smpp. 113 bzw.  $161^\circ$ . In einer Lsg. von Eisessig-HBr geht das Lacton in ein Gemisch der *Säuren*  $\text{C}_9\text{H}_{16}\text{O}_3\text{Br}$  über, von denen eine flüssig, die andere fest ist, bei  $128$  bis  $130^\circ$  unter Zers. schm. und beim Kochen mit Eisessig unter HBr-Entw. eine ungesättigte *Säure*  $\text{C}_9\text{H}_{14}\text{O}_2$  (Smp.  $73^\circ$ ) liefert. Als die feste bromhaltige *Säure* mit Zn-Staub und Essigsäure red. wurde, resultierte ein neues, vermutlich mit dem obigen  $\psi$ -*Campholacton* isomeres *Lacton*,  $\text{C}_9\text{H}_{14}\text{O}_2$  (Smp.  $44^\circ$ ) das bei der Hydrolyse die bei  $113^\circ$  schm., *Oxysäure*  $\text{C}_9\text{H}_{16}\text{O}_3$  gibt. In der früheren Mitteilung war ein Öl,  $\text{C}_9\text{H}_{14}\text{O}_2$  ( $\psi$ -*Lauronolsäure*), beschrieben. Dieses früher gewonnene Öl erstarrte zum Teil, scheint demnach ein Gemisch zweier isomerer *Säuren*  $\text{C}_9\text{H}_{14}\text{O}_2$  zu sein, von denen die eine bei  $69^\circ$  schm. Möglicherweise ist das  $\psi$ -*Campholacton* das Lacton einer Oxyhexahydroxylylsäure. Bleibt eine Lsg. von Camphersäureanhydrid mit  $\text{AlCl}_3$  mehrere Wochen in Berührung, so bleibt das gebildete  $\psi$ -*Campholacton* unverändert, die

<sup>1)</sup> Chem. News 81, 94—95. — <sup>2)</sup> Proc. Chem. Soc. 14, 111 u. 15, 23; vgl. JB. f. 1898, S. 1091 u. JB. f. 1899, S. 1081. — <sup>3)</sup> Compt. rend. 129, 1019; vgl. JB. f. 1899, S. 1080.



Isolauronolsäure verschwindet hingegen und zwei Säuren,  $C_9H_{16}O_2$ , entstehen, die teils durch Ausfrieren, teils durch ihre kristallinen Amide sich trennen lassen. Die bei  $77^\circ$  schm. Säure ist die *Hexahydroxylylsäure*, die andere Säure,  $C_9H_{16}O_2$ , ist ölig, beide sind vielleicht cis- und trans-Modifikationen. Tr.

G. Blanc. Über die campholytische Säure und Isolauronolsäure<sup>1)</sup>. — Vf. bespricht eingehend die verschiedenen Möglichkeiten für die Erklärung der Isomerie der *campholytischen Säure* und der *Isolauronolsäure* und schreibt schließlich die größte Wahrscheinlichkeit der Annahme von Walker zu, daß beide Säuren stereoisomer seien. Dann müßten sie aber dasselbe Oxydationsprod. geben. Im experimentellen Teil wird mitgeteilt, daß die Reduktion des Nitrils  $C_8H_{13}CN$  von Forster<sup>2)</sup> mit Na und sd. A. zum  $\alpha$ -Aminocampholen,  $C_8H_{13}CH_2NH_2$ , von Blaise und Blanc<sup>3)</sup> führt, Sdp. 185 bis 186°, Smp. des zugehörigen *Harnstoffs* 118 bis 120°, des *Oxamids* 131 bis 132°. S.

M. O. Forster. Infracampholensäure, ein Isomeres der campholytischen und Isolauronolsäure<sup>4)</sup>. — Bei der Hydrolyse des ungesättigten Nitrils, das aus dem Anhydrid des Bromnitrocamphans mit wäss. NaOH erhalten wird, entsteht *Infracampholensäure*,  $C_9H_{14}O_2$ , als viscoses Öl, Sdp.<sub>24</sub> 145°, Sdp.<sub>768</sub> 239°, optisch-inaktiv. Wird durch heiße verd.  $H_2SO_4$  in *Isolauronolsäure* umgewandelt. Bei Einw. von Brom auf die Säuren in Chloroformlg. bei starker Kühlung bildet sich das *Dibromid der Infracampholensäure*,  $C_9H_{14}O_2Br_2$ , weiße kleine Nadeln (aus Petroleum), Smp. 125°. *Tribromdihydroinfracampholensäure*,  $C_9H_{13}O_2Br_3$ , wird gewonnen, wenn man Infracampholensäure mit Br in derselben Art behandelt wie bei Darst. des Dibromids der campholytischen Säure. Kristalle (aus Essigäther), Smp. 182°. *Aminoinfracampholen*,  $C_8H_{13}NH_2$ , erhält man aus dem Amid der Infracampholensäure mit  $BrONa$  als farbloses Öl, Sdp.<sub>754</sub> 158 bis 160°, D.<sub>14</sub> 0,8770. *Hydrochlorid*, Smp. 213°, *ft-Salz*, Smp. 238 bis 240°, *Pikrat*, Smp. 213°, *Benzoylverb.*, Smp. 105°, *Carbamid*, Smp. 182°, *Phenylcarbamid*, Smp. 180°. Tr.

Ferd. Tiemann. Über die Konstitution der  $\alpha$ -Cyklogeraniumsäure (mitbearbeitet und veröffentlicht von H. Tigges<sup>5)</sup>). — Für die  $\alpha$ -Cyklogeraniumsäure, bisher *Isogeraniumsäure* genannt, war noch nicht bewiesen, ob die doppelte Bindung in  $\alpha\beta$ - oder  $\beta\gamma$ -Beziehung zur Carboxylgruppe stehe. Da sie zu einer Ketooxysäure,  $C_{10}H_{16}O_4$ , mit einer Ketogruppe in  $\gamma$ -Beziehung zum Carboxyl oxydiert wird, ist die doppelte Bindung nur in  $\beta\gamma$ -Stellung möglich. Noch schärfer wird dies bewiesen durch die Oxydation sowohl der Dioxy- wie auch der Ketooxydihydrocyklogeraniumsäure zu Isogeronsäure. Die  $\alpha$ -Cyklogeraniumsäure ist demnach als *Methyl-1-dimethyl-5-cyklohexen-1-methylsäure-6* zu bezeichnen. *Dioxydihydrocyklogeraniumsäure*,  $C_{10}H_{16}O_4$ , Smp. 198 bis 200°; *Ketooxydihydrocyklogeraniumsäure*,  $C_{10}H_{16}O_4$ , Smp. 145°. *Ketooxydihydrocyklogeraniumsäuresemicarbazon*,  $C_{11}H_{19}N_3O_4$ , Smp. 216°. *Dioxydihydrocyklogeraniumsäureäthylester*,  $C_{12}H_{22}O_4$ , Smp. 92°. *Dimethylacetyladiipinestersäuresemicarbazon*,  $C_{15}H_{23}N_3O_6$ , Smp. 157°. Bl.

<sup>1)</sup> Bull. soc. chim. [3] 23, 695—701. — <sup>2)</sup> Chem. Soc. J. 75, 1141; JB. f. 1899, S. 2012. — <sup>3)</sup> Bull. soc. chim. [3] 21, 973; JB. f. 1899, S. 2032. — <sup>4)</sup> Chem. News 82, 312—313. — <sup>5)</sup> Ber. 33, 3713—3719.

## Säuren mit 3 At. Sauerstoff.

Ferd. Tiemann. Über Pinolsäure und deren Umwandlungsprodukte. (Mitbearbeitet und mitgeteilt von M. Kerschbaum<sup>1)</sup>. — Analog der Oxydihydrocampholensäure spaltet die *Pinolsäure*,  $C_9H_{18}O_3$ , unter gewissen Bedingungen  $H_2O$  ab unter Bildung einer ungesättigten Säure, *Pinocampholensäure*,  $C_{10}H_{16}O_3$ , und des *Pinodihydrocampholensäurelactons*,  $C_{10}H_{16}O_2$ , welche in ihrer Struktur mit der  $\alpha$ -Campholensäure und dem Dihydrocampholensäurelacton identisch sind. Ein glatter Übergang von Gliedern der Pinenreihe in solche der Campherreihe ist damit erreicht. — Es wird dann die Frage untersucht, ob durch Oxydation von Pinen eine optisch-aktive Pinonsäure erhalten wird, und festgestellt, daß durch Reduktion der festen Pinonsäure optisch-inaktive, durch Reduktion der flüssigen Pinonsäure optisch-aktive Pinolsäure entsteht. Eine feste optisch-aktive Pinonsäure konnte aber durch Oxydation der letzteren nicht erhalten werden. — Eine endgültige Aufklärung der Konstitution des Pinens und der Pinonsäure (ob die Tiemannsche oder die v. Bayersche Formel vorzuziehen) will die Untersuchung nicht geben.

Bl.

K. Morishima. Über das Vorkommen der Milchsäure im tierischen Organismus mit Berücksichtigung der Arsenvergiftung<sup>2)</sup>. — Die *Fleischmilchsäure* kommt in der Leber bei allen Tierarten vor. Sie findet sich regelmäßig auch in den Nieren, der Magendarmwand und im Blute. Nach dem Tode wird die Milchsäure der Leber entsprechend dem Glycogenschwunde vermehrt; es entsteht hierbei jedoch in erster Linie *Gärungsmilchsäure*. Bei Vergiftungen mit  $As_2O_3$ , bei denen der Glycogengehalt der Leber rapid abnimmt, wird der Milchsäuregehalt der Leber und des Blutes stark vermehrt, wobei jedoch nur *Paramilchsäure* entsteht. In den Nieren findet bei Vergiftungen mit  $As_2O_3$  noch ein stärkeres Anwachsen der Milchsäure statt als in der Leber. Bsch.

F. Jean. Bestimmung der Milchsäure im Handelsprodukt<sup>3)</sup>. — Die für Gerbereizwecke verwendete *Handelsmilchsäure* enthält wechselnde Mengen freier Mineralsäuren, Oxalsäure, flüchtige organische Säuren und verschiedene Salze. Zur Bestimmung der reinen *Milchsäure* im Handelsprod. titriert Vf. 5 bis 10 ccm der letzteren zur Feststellung der Gesamtacidität. Das gleiche Vol. wird auf dem Wasserbade zur Trockne eingedampft, nach Zusatz von 10 ccm W. das Abdampfen zweimal wiederholt und die hinterbliebene nicht flüchtige Säure wieder titriert. Eine weitere bestimmte Menge wird ebenfalls mehrmals eingedampft, dann durch Zusatz von  $BaCO_3$  neutralisiert, aufgeköcht und filtriert. Das Filtrat wird abgedampft und bei mäßiger Hitze geglüht, der Rückstand mit W. auf ein Filter gebracht, bis zum Aufhören der Alkalinität mit W. gewaschen, das  $BaCO_3$  auf dem Filter mit einem Überschuß titrierter  $HCl$  gelöst und durch Rücktitration bestimmt. Aus der zur Zers. des  $BaCO_3$  nötigen Menge  $HCl$  berechnet man die Milchsäure. 1 ccm  $1/10$  n-Säure = 9 mg Milchsäure. Bsch.

<sup>1)</sup> Ber. 33, 2661—2670. — <sup>2)</sup> Arch. experim. Pathol. u. Pharmakol. 43, 217—244; Ref. Chem. Centr. 71, I, 45. — <sup>3)</sup> Ann. Chim. anal. appl. 5, 285—286; Ref. Chem. Centr. 71, II, 692.

St. Epstein. Untersuchung über Milchsäuregärung und ihre praktische Verwertung<sup>1)</sup>. — Durch Versuche mit rein gezüchteten Milchsäurebakterien ergab sich, daß die Milchsäuregärungsorganismen tatsächlich die Käsereifung bestimmen, eine richtige Gärung einleiten und zu Ende führen können. Die Arten der Milchsäureerreger sind entscheidend für die Form, in der die Reifung eintritt, und zwar wirken sie teils chemisch, indem sie durch Bildung von Enzymen die Intensität der Reifung bestimmen, teils wirken sie weiter auf das Aroma. Da dieselben Milchsäureorganismen den Charakter der Butter in bestimmter Richtung beeinflussen, und da sie auch auf den Charakter der Käse von bestimmtem Einflusse sind, so ist die Forderung Hüppes berechtigt, daß man in den Molkereien bei Wahl der Reinkulturen nicht nur auf den Charakter der Säurewecker für die Butter, sondern auch auf die besondere Art der Käse, die bereitet werden sollen, zu achten hat. Die verschiedenen Arten der Milchsäureerreger lieferten unter ganz gleichen Bedingungen verschiedene Mengen *Milchsäure*, und zwar, mit Ausnahme einer Art, die *Linksmilchsäure*, und einer zweiten, die *Rechtsmilchsäure* erzeugte, die inaktive Modifikation. *Bsch.*

Wehmer. Über Ersatz der Gärungsmilchsäure durch technische Milchsäure<sup>2)</sup>. — Ob man technische Milchsäure oder eine Reinzucht von Milchsäureerzeugern in der Brennereipraxis anwenden soll, ist abhängig vom Einzelfall. In der Mehrzahl der Fälle wird das rein chemische Verfahren die Reinzuchtmethode allmählich verdrängen. Von diesem Gesichtspunkte aus sind auch die vom Vf. angestellten Versuche über *Hefemaischesäuerung durch technische Milchsäure* zu beurteilen<sup>3)</sup>. Das Wesentliche der Leistung der Milchsäurebakterien ist hierbei die Bildung der Säure; die Nebenwirkungen, Verflüssigung der dicken Maische und Verzuckerung, kommen für den Erfolg nicht in Frage. — Die künstlich gesäuerte Hefemaische war von gleich guter Beschaffenheit wie die „selbstgesäuerte“; auch das Hefegut war in beiden Fällen gleich. Die Beimengungen in der künstlichen Milchsäure sollen keinen schädlichen Einfluß ausüben. Statt der umständlichen Kammersäuerung empfiehlt Vf. folgenden Gang der Operation: 1. Maischen und Verzuckerung wie sonst; 2. Zusatz von Milchsäure zu der heißen oder wenig abgekühlten verzuckerten Maische (auf 100 l im Mittel 1 l 50%ige Handelsmilchsäure, eventuell auch mehr oder weniger, je nachdem eine bestimmte Acidität gewünscht wird); 3. Aussaat der Mutterhefe direkt nach dem Erkalten oder je nach dem Bedarf und ohne Schaden nach längerem Stehen der gesäuerten Maische wie sonst. — Die erwiesene Brauchbarkeit der rohen technischen Säure für Brennereizwecke und ihr billiger Preis regen die Frage ihrer Verwendbarkeit auch in anderen Fällen, speziell für das Würzverfahren, an<sup>4)</sup>. *Bsch.*

Wilhelm Beckers in Kempen a. Rh. Verfahren zur Gewinnung von Milchsäure aus Abwässern. [D. R.-P. Nr. 113 383]<sup>5)</sup>. — Die Abwässer von Konserven, insbesondere der Sauerkrautfabrikation, werden

<sup>1)</sup> Arch. Hyg. 37, 329—359; Ref. Chem. Centr. 71, II, 491. — <sup>2)</sup> Brennerei-Zeitg. 16, Nr. 348, Hannover; Ref. Chem. Centr. 71, II, 696. — <sup>3)</sup> Zeitschr. f. Spiritusind. 1898, Nr. 39 u. 40; vgl. JB. f. 1899, S. 906. — <sup>4)</sup> Kussierow, Brennerei-Zeitg. 1898, Nr. 346. — <sup>5)</sup> Patentbl. 21, 1279.

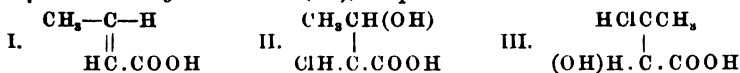
vor oder nach der Neutralisation mit  $\text{Sn Cl}_2$  versetzt. Dadurch scheidet sich die Milchsäure in Form eines unl. oder zumindest schwer l. Niederschlages ab.

Oett.

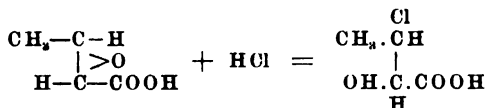
V. Staněk. Über die Zusammensetzung eines Aussüßwassers aus Spodiumfiltern<sup>1)</sup>. — Das betreffende W. war nicht schnell genug aus den Filtern entleert worden; es war trübe, reagierte sauer und gab mit Bleiessig einen ungewöhnlich starken Niederschlag. Auf 40° Bé eingedickt, erstarrte es nach dem Erkalten zu einer kristallinischen Masse. Die Trockensubstanz bestand größtenteils aus *milchsaurem Kalk*, und zwar aus etwa 42 Proz. *paramilchsaurem* Ca und etwa 6 Proz. *inaktiv milchsaurem* Ca.

Bsch.

P. Melikoff. Über Halogenoxysäuren<sup>2)</sup>. — Vf. beweist durch neue Tatsachen die schon früher von ihm geäußerte Ansicht, daß es bei der Addition von  $\text{HClO}$  oder  $\text{HBrO}$  an ungesättigte Säuren keine bestimmte Gesetzmäßigkeit gibt, sondern daß sich  $\alpha$ - oder  $\beta$ -Halogenoxysäuren bilden, und zwar gleichzeitig oder getrennt, je nach den Umständen. Den stereoisomeren ungesättigten Säuren entsprechen die stereoisomeren Derivate der Oxysäuren. Bei der Addition von  $\text{ClOH}$  an Acrylsäure wurden, wie schon früher<sup>3)</sup> gezeigt,  $\beta$ -Chlormilchsäure und Chlorhydracrylsäure gebildet. Die Bildung der letzteren wurde jetzt durch Dest. mit  $\text{H}_2\text{SO}_4$  bewiesen, wobei aus ihr nach der Rk.  $\text{CH}_2\text{OH} \cdot \text{CHCl} \cdot \text{COOH} = \text{H}_2\text{O} + \text{CH}_2=\text{CCl} \cdot \text{COOH}$   $\alpha$ -Chloracrylsäure, Smp. 64 bis 65°, entsteht. Ihr *Ba-Salz*,  $(\text{C}_3\text{H}_2\text{ClO}_2)_2\text{Ba} + 2\text{H}_2\text{O}$ , glänzende Tafeln. Die  $\beta$ -Chlormilchsäure liefert bei dieser Operation keine Chloracrylsäure. Der Äthylester der Chlorhydracrylsäure,  $\text{C}_3\text{H}_4(\text{C}_2\text{H}_5)\text{ClO}_3$ , Sdp. 207 bis 208°, unl. in W. — Bei der Addition von  $\text{BrOH}$  an Crotonsäure bildet sich hauptsächlich  $\alpha$ -Brom- $\beta$ -oxybuttersäure neben nur geringen Mengen von  $\beta$ -Brom- $\alpha$ -oxybuttersäure. Diese letztere Säure wurde in reinem Zustande durch Addition von  $\text{HBr}$  an  $\beta$ -Methylglycidsäure erhalten. Rhombische Prismen, Smp. 96 bis 97°. Ihre Struktur wurde dadurch nachgewiesen, daß sie beim Erwärmen ihres Na-Salzes Propionsäurealdehyd bildete. — Aus der Isocrotonsäure (I) entsteht bei der Addition von  $\text{ClOH}$  *Iso- $\alpha$ -chlor- $\beta$ -oxybuttersäure* (II), Smp. 85,5°, und  *$\beta$ -Chlor- $\alpha$ -oxybuttersäure* (III), Smp. 85 bis 86°.



Der Isocrotonsäure entspricht auch die *Iso- $\beta$ -chloroxybuttersäure*, Smp. 125°, welche durch Addition von  $\text{HCl}$  an Isoglycidsäure entsteht nach der Reaktion:



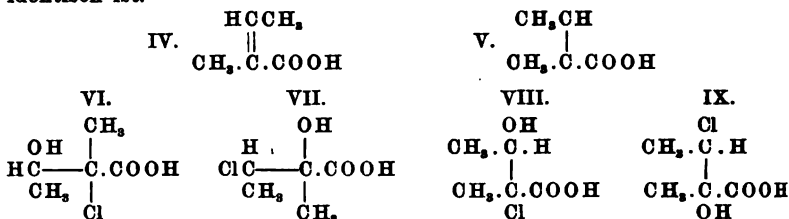
Die Tiglinsäure (IV) gibt mit  $\text{ClOH}$  die  $\alpha$ -Chloroxyvaleriansäure (VI), Smp. 111,5°, und  $\beta$ -Chloroxyvaleriansäure (VII), Smp. 75°. Angelica-

<sup>1)</sup> Zeitschr. Zuckerind. Böhm. 24, 49—52; Ref. Chem. Centr. 71, I, 149.

— <sup>2)</sup> J. russ. phys.-chem. Ges. 32, 368—375; J. pr. Chem. [2] 61, 554—560.

— <sup>3)</sup> J. russ. phys.-chem. Ges. 13, 165; JB. f. 1883, S. 1054.

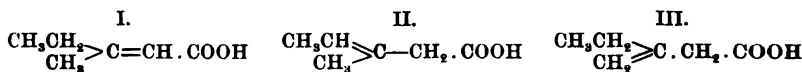
säure (V) gibt mit HCl eine *Iso- $\alpha$ -chloroxyvaleriansäure* (VIII), Smp. 103°, und eine  $\beta$ -Säure, die mit der aus der Tiglinsäure erhaltenen identisch ist.



Die beiden  $\alpha$ -Säuren, Smp. 103° und Smp. 111,5°, sind stereoisomer. Stereoisomer mit der  $\beta$ -Säure, Smp. 75°, ist die *Iso- $\beta$ -chloroxyvaleriansäure* (IX), Smp. 92°, welche bei der Addition von HCl an die *Iso- $\alpha\beta$ -dimethylglycidsäure* entsteht. Lw.

Aristarch Pokrowsky.  $\beta$ -Methyläthyläthylenmilchsäure und  $\beta$ -Methyläthylacrylsäure<sup>1)</sup>. — N. Saytzev<sup>2)</sup> oxydierte das von ihm erhaltene Allylmethyläthylcarbinol mit KMnO<sub>4</sub> bloß zum Zweck, das ihm entsprechende Heptylglycerin zu erhalten. Vf. wollte diesen A. aber so oxydieren, daß die Oxydation bei der Aufspaltung der Doppelbindung erfolgt, um die dabei entstehende  $\beta$ -Methyläthyläthylenmilchsäure zu erhalten und zu studieren. Das gelang ihm bei Anwendung von 2½%iger KMnO<sub>4</sub>-Lsg. und bei einem Verhältnis von 4½ At. O zu 1 Mol. A. Das daneben entstehende Glycerin wurde durch Ä. entfernt und dann die K-Salze der gebildeten Säuren durch H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> zers. Die  $\beta$ -Methyläthyläthylenmilchsäure ist eine farblose, sirupartige Fl., die auch nach monatelangem Stehen im Vakuumexsiccator nicht erstarrte, l. in W., A. und Ä. Alle ihre Salze, welche aus ihr bei Einw. von den entsprechenden Carbonaten entstanden, sind in W. ziemlich ll.

Es wurden dargestellt: das *Ca-Salz*,  $\left[ \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{C}_2\text{H}_5 \end{array} > \text{C(OH)-CH}_2\text{-COO} \right]_2 \text{Ca}$ , nicht kristallisierend; das *Ba-Salz*, (C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>O<sub>5</sub>)<sub>2</sub>Ba, unter dem Mikroskop feinfaserige Aggregate; *Zn-Salz*, (C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>O<sub>5</sub>)<sub>2</sub>Zn, unter dem Mikroskop verlängerte prismatische Kristalle; *Ag-Salz*, C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>O<sub>5</sub>Ag; das *Cu-Salz* konnte nur sehr langsam, das *Pb-Salz* gar nicht in fester Form erhalten werden. — Bei der Dest. der wäss. Lsg. von  $\beta$ -Methyläthyläthylenmilchsäure mit H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> wurde die  $\beta$ -Methyläthylacrylsäure erhalten. Dicke Fl., ll. in W., A. und Ä., kristallisiert beim Stehen im Vakuumexsiccator nicht. Zur Analyse wurde durch Einw. von Ag<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> das *Ag-Salz*,  $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{C}_2\text{H}_5 \end{array} > \text{C=CH.CO OAg}$ , flockiger Niederschlag, dargestellt. Da aus der  $\beta$ -Methyläthyläthylenmilchsäure,  $\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{CH}_2 \\ | \\ \text{CH}_3 \end{array} > \text{C(OH).CH}_2\text{.CO OH}$ , Wasser in drei Richtungen abgespalten werden kann unter Bildung von



<sup>1)</sup> J. russ. phys.-chem. Ges. 32, 65—69; J. pr. Chem. [2] 62, 301—305.

— <sup>2)</sup> J. russ. phys.-chem. Ges. 14, 468; JB. f. 1882, S. 837.

von denen II und III Lactone bilden können, und die Ausbeute an der erhaltenen Säure in der Tat eine sehr geringe war, so nimmt Vf. an, daß die Rk. hauptsächlich die Prodd. II und III geliefert hat. Darüber sollen noch weitere Versuche angestellt werden.

*Lw.*

Sinovius Talanzew.  $\beta$ -Methyltertiärbutyläthylenmilchsäure<sup>1)</sup>. — Gnedin<sup>2)</sup> erhielt bei der Oxydation von Allylmethyltertiärbutylcarbinol die  $\beta$ -Methyltertiärbutyläthylenmilchsäure, konnte sie aber wegen Mangels an Material nicht einmal analysieren. Vf. erhielt diese Säure bei der Oxydation von 20 g des Carbinols, auf welches 1500 ccm W. gegossen wurden, mit 60 g  $\text{KMnO}_4$ , in 1500 ccm W. gelöst, d. h. bei 4 Atomen O auf 1 Mol. A. Um die Säure vollständig rein zu erhalten, muß sie über das schwer l. und gut kristallisierende Ag-Salz gereinigt werden. Sie stellt (aus Ä.) parallelogrammartige Täfelchen dar, wahrscheinlich des monosymmetrischen Systems, Smp. 72 bis 73°, ll. in A. und Ä., schwerer in W. Es sind folgende Salze durch Umsetzung mit den entsprechenden Carbonaten erhalten worden: das Na-Salz, kristallisiert nach dem Verdunsten des A. in undeutlich ausgebildeten Kriställchen; Ca-Salz,  $\left[ \begin{smallmatrix} \text{CH}_3 \\ \text{C}_4\text{H}_9 \end{smallmatrix} > \text{C}(\text{OH}) - \text{CH}_2 \cdot \text{COO} \right]_2 \text{Ca}$ , undeutlich ausgebildete Kriställchen; das Mg-Salz,  $(\text{C}_8\text{H}_{15}\text{O}_3)_2\text{Mg}$ , wurde in dieser Zus. beim Neutralisieren der alkoh. Lsg. durch  $\text{MgCO}_3$  erhalten, in wäss. aber bildet sich ein basisches Mg-Salz, das statt 7,11 Proz. Mg 23,33 Proz. Mg enthält. Die Zus. des Zn-Salzes spricht dagegen von einem sauren Salze, da statt 17,05 Proz. Zn, welche die Formel  $(\text{C}_8\text{H}_{15}\text{O}_3)_2\text{Zn}$  erfordern würde, in drei Analysen 10,38, 10,81 und 9,90 Proz. Zn gefunden wurden; Ag-Salz,  $\text{C}_8\text{H}_{15}\text{O}_3\text{Ag}$ , kleine, nadelförmige Kriställchen, schwer l. in kaltem W.

*Lw.*

Carl Böttinger. Zur Kenntnis der Glycolsäure und Glyoxylsäure<sup>3)</sup>. — Die Darst. der bisher unbekannten Acetylglycolsäure gelang auch dem Vf. nicht, als er Glycolsäure mit Essigsäureanhydrid 2 Stdn. unter Rückfluß kochte. Die durch fraktionierte Dest. erhaltene, unter 235° sd. Anteile erwiesen sich nach Verflüchtigung der leicht flüchtigen Bestandteile (Essigsäure usw.) bei 50° als Glycologlycolsäure. Farbloser, in kleinen Mengen unzers. destillierbarer Sirup von D.<sup>20</sup> 1,245. Lufttrockenes Ca-Salz,  $(\text{C}_4\text{H}_5\text{O}_3)_2\text{Ca} + 2\text{H}_2\text{O}$ , schm. bei 105° zu einer farblosen Fl., die zu einer spröden Masse erstarrt. Aus der Fraktion oberhalb 235° schied sich etwas Glycolid in großen Kristallblättchen vom Smp. 78° aus. Glyoxylsäure, ebenso behandelt, liefert bei der Dest., wobei allerdings starke Verkohlung eintritt, ein zähflüssiges Destillat, das sich als unveränderte Glyoxylsäure erwies. Diese ist demnach destillierbar. Salze der Glyoxylsäure: Kaliumsalz,  $\text{C}_2\text{HKO}_3 + \text{H}_2\text{O}$  (im Exsiccator getrocknet). Das hieraus durch  $\text{BaCl}_2$  gefällte, ziemlich schwer l. Ba-Salz ist  $(\text{C}_2\text{HO}_3)_2\text{Ba} + 4\text{H}_2\text{O}$ ; das besonders charakteristische basische Bleisalz,  $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4\text{Pb}$ , ist schon von Debus erhalten.

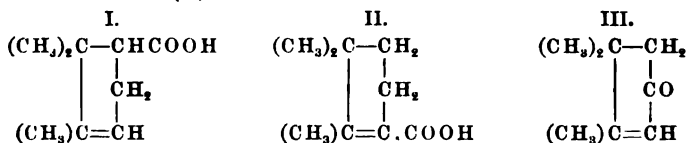
S.

<sup>1)</sup> J. russ. phys.-chem. Ges. 32, 69—72; J. pr. Chem. [2] 62, 306—309.

— <sup>2)</sup> J. russ. phys.-chem. Ges. 30, 273; JB. f. 1898, S. 922. — <sup>3)</sup> Chemikerzeit. 24, 619—620.

O. Doebner. Zur Kenntnis der Glyoxylsäure. I. Mitteilung<sup>1)</sup>. — *Glyoxylsäure* wird am besten *dargestellt*, indem man (65 g<sup>2)</sup> Dichloroessigsäure mit Kalilauge (1:1) neutralisiert, (100 g) festes Kaliumacetat zufügt und 1 Stunde unter Rückfluß kocht. Nach dem Erkalten wird die Lsg., welche *diacetyldioxyessigsäures Kalium*,  $\text{CH}(\text{OCOCH}_3)_2\text{COOK}$ , enthält, vom KCl abfiltriert, mit der 10fachen Menge W. mehrere Stunden unter Rückfluß gekocht, wodurch Verseifung eintritt, und mit der berechneten Menge Baryumacetat (128 g) in konz. Lsg. gefällt<sup>3)</sup>. Das schwer l. Baryumsalz der Glyoxylsäure wird etwas gewaschen und mit der berechneten Menge verd.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  zers., das Filtrat bei 18 bis höchstens 25° unter 20 mm Druck eingedampft, dann noch im Exsiccator getrocknet. Die so erhaltene Glyoxylsäure bildet einen farblosen, allmählich gelblich werdenden Sirup. S.

Ferd. Tiemann. Über die beiden Campholytsäuren und die Lauronolsäure. (Mitbearbeitet und veröffentlicht von M. Kerschbaum und H. Tigges<sup>4)</sup>. — Abweichend von Noyes, dessen Nomenklatur angenommen und empfohlen wird, beobachten Vff. bei der Einw. von  $\text{HNO}_3$  auf Aminodihydrocampholytsäure neben einer Oxy- und ungesättigten Säure das Lacton der Oxyssäure, *Campholytolacton*,  $\text{C}_9\text{H}_{14}\text{O}_2$ , Smp. 115 bis 116°. Der Abbau der Campholytsäure zu Dimethyltricarballylsäure spricht dafür, daß in der Oxydihydrocampholytsäure die OH-Gruppe sich in  $\gamma$ -Stellung zum Carboxyl befindet. — *Oxydihydrocampholytsäure*,  $\text{C}_9\text{H}_{16}\text{O}_3$ , Smp. 132 und 133°; Ba-Salz,  $\text{C}_{18}\text{H}_{30}\text{O}_6\text{Ba}$ . —  $\text{KMnO}_4$  oxydiert die  $\alpha$ -Campholytsäure,  $\text{C}_9\text{H}_{14}\text{O}_2$ , zu *Dioxydihydrocampholytsäure*,  $\text{C}_9\text{H}_{16}\text{O}_4$ , Smp. 158°, und zu einer *Ketonsäure*,  $\text{C}_9\text{H}_{14}\text{O}_4$ , Smp. 192°,  $\text{HNO}_3$  zum *Dimethyltricarballylsäureanhydrid*,  $\text{C}_9\text{H}_{10}\text{O}_5$ , und zu *Dimethylglutarsäure*,  $\text{C}_7\text{H}_{12}\text{O}_4$ . Für die  $\alpha$ -Campholytsäure wird die Formel I angenommen, für die feste  $\beta$ -Campholytsäure, die aus der flüssigen  $\alpha$ -Säure mittels Säuren erhalten wird, bestätigen Vff. die Blancsche Formel (II). —



Entgegen den Angaben von Fittig und Woringen ist die *Oxydihydro-lauronolsäure*,  $\text{C}_9\text{H}_{16}\text{O}_3$ , Smp. 144 bis 145°, sehr wohl haltbar. — Durch Bromierung von  $\gamma$ -Lauronolsäure erhalten Vff. neben dem *Bromcampholacton* Aschans eine *Dibromdihydrolauronolsäure*,  $\text{C}_9\text{H}_{14}\text{Br}_2\text{O}_2$ , Smp. 185°, welche leicht *Isobromcampholacton*,  $\text{C}_9\text{H}_{13}\text{BrO}_2$ , Smp. 94°, liefert. — Die Lauronolsäuren werden durch  $\text{KMnO}_4$  zu *Dioxydihydrolauronolsäure*,  $\text{C}_9\text{H}_{16}\text{O}_4$ , Smp. 153 bis 154°, und zu einem Keton *Laurenon*,  $\text{C}_9\text{H}_{12}\text{O}$ , Sdp.<sub>16</sub> 92 bis 95°, oxydiert, für welches die Formel III bewiesen wird. — *Laurennoxim*,  $\text{C}_8\text{H}_{13}\text{NO}$ , Smp. 105 bis 107°; *Laurennoxaminoxim*,  $\text{C}_8\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_2$ , Smp. 159°; basisches Cu-Salz der Dioxydihydrolauronolsäure,  $\text{C}_9\text{H}_{16}\text{O}_5\text{Cu}$ ; *Laurolen*,  $\text{C}_8\text{H}_{14}$ , Sdp. 121 bis 122°. Bl.

<sup>1)</sup> Ann. Chem. 311, 129—131. — <sup>2)</sup> Im Original steht Tle., es sind aber Gramm gemeint. — <sup>3)</sup> Das Ba-Salz der Diacetylessigsäure ist II. — <sup>4)</sup> Ber. 33, 2935—2952.

Alexander Kasansky. Über die Einwirkung von Bromwasserstoff auf Ricinusölsäure und ihr Acetylderivat<sup>1)</sup>. — Vf. führte folgende Versuche mit der Ricinusölsäure aus. Leitet man in *Ricinusölsäure* während einiger Stunden gasförmigen HBr ein, so entsteht ein *Prod.*, dem die Zus.  $C_{18}H_{35}BrO_2$  zukommt, wobei also offenbar die OH-Gruppe durch Br ersetzt wurde. Bei der Reduktion der alkoh. Lsg. dieses Bromids durch Zn und HCl auf dem Wasserbade wurde eine Säure, Smp. 68 bis 70°, Erstarrungsp. 67 bis 66°, erhalten, die sich als Stearinsäure erwies, daneben, in geringerer Menge, eine wahrscheinlich nicht homogene Substanz, Smp. 50 bis 53°, Erstarrungsp. 48°. Setzt man aber die Einw. von HBr auf die Ricinusölsäure länger fort, so entsteht fast reine *Dibromstearinsäure*,  $C_{18}H_{34}Br_2O_2$ , die bei der Reduktion mit Zn und HCl nur Stearinsäure gab. Nun müssen sich die beiden Br-Atome nicht an benachbarten C-Atomen befinden, denn bekanntlich spalten Verbb., welche ihre Br-Atome an benachbarten C-Atomen enthalten, diese Br-Atome einfach ab, ohne sie durch H zu ersetzen. Nun könnte nach der Formel der Ricinusölsäure von Krafft<sup>2)</sup>,  $CH_3(CH_2)_5-CH(OH)-CH=CH-(CH_2)_8COOH$ , bei der Bearbeitung mit HBr sowohl  $CH_3(CH_2)_5CHBrCHBrCH_2(CH_2)_8COOH$  als auch  $CH_3(CH_2)_5CHBr \cdot CH_2 \cdot CHBr(CH_2)_8COOH$  entstehen, also hätten wir bei der Reduktion sowohl die Stearinsäure als die Oleinsäure erhalten müssen. Da aber bei hinreichend langer Einw. von HBr sich ein *Prod.* bildet, das bei der Reduktion nur Stearinsäure liefert, so spricht das für die Formel der Ricinusölsäure von Goldsobel<sup>3)</sup>,  $CH_3(CH_2)_5CH.OH.CH_2.CH:CH(CH_2)_7COOH$ , da aus dieser bei Einw. von HBr nur Dibromprod. entstehen können, welche die Br-Atome an nicht benachbarten C-Atomen enthalten, d. h.  $CH_3(CH_2)_5CHBr-CH_2-CH_2-CHBr-(CH_2)_7COOH$  oder  $CH_3(CH_2)_5 \cdot CHBr \cdot CH_2CHBr-CH_2-(CH_2)_7COOH$ . — Vf. acetylierte nun die Ricinusölsäure und behandelte das Acetylderivat mit HBr, damit das Br nur an die Doppelbindung gehen kann. Er erhielt dabei das *Bromid*,  $C_{18}H_{34}BrO_2 \cdot OC_2H_5O$ . Die Reduktion dieses Bromids mit Zn und HCl und Verseifung mußte eine *Oxystearinsäure*,  $C_{18}H_{35}(OH)O_2$ , ergeben. Tatsächlich wurde eine Säure von dieser Zus. erhalten, die sich aber durch Löslichkeit usw. von den anderen bisher dargestellten Stearinsäuren unterscheidet. Die Untersuchung wird fortgesetzt. *Lw.*

Alexander Kasansky. Über die Einwirkung von Bromwasserstoff auf Ricinoleinsäure und ihre Acetylverbindung<sup>4)</sup>. — Durch Sättigen mit gasförmigem HBr wird die OH-Gruppe der Ricinusölsäure durch Br ersetzt. Da dieses Rk.-Prod. beim Reduzieren mittels Zn und HCl hauptsächlich Stearinsäure liefert, so dürfte es Monobromstearinsäure sein. Bei längerer Behandlung mit HBr bildet sich *Dibromstearinsäure*. In dieser stehen die Br-Atome nicht an benachbarten C-Atomen, denn sie gibt durch Reduktion nur Stearin-, keine Ölsäure. Wird die OH-Gruppe durch Überführen in das Acetylderivat vor dem Angriff des HBr geschützt, so bildet sich ein Bromür, aus welchem nach der Reduktion und darauffolgender Behandlung mit KOH eine neue *Oxystearin-*

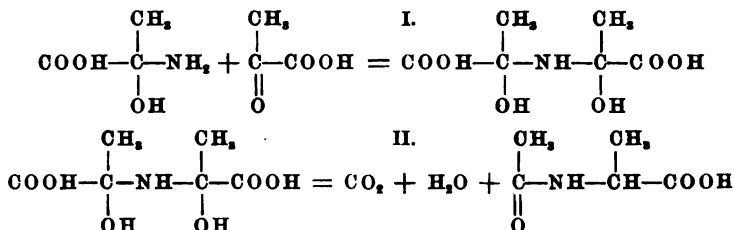
<sup>1)</sup> J. russ. phys.-chem. Ges. 32, 149—155. — <sup>2)</sup> Ber. 21, 2734; JB. f. 1888, S. 1920. — <sup>3)</sup> Ber. 27, 3121; JB. f. 1894, S. 910. — <sup>4)</sup> J. pr. Chem. [2] 62, 363—368.



säure resultiert. *Monobromstearinsäure*,  $\text{C}_{18}\text{H}_{35}\text{BrO}_2$ ; *Dibromstearinsäure*,  $\text{C}_{18}\text{H}_{34}\text{Br}_2\text{O}_2$ ; *Oxystearinsäure*,  $\text{C}_{18}\text{H}_{36}\text{O}_3$ , Smp. 81 bis 82°; *Acetylbromoxystearinsäure*,  $\text{C}_{20}\text{H}_{37}\text{BrO}_4$ . Bl.

### Ketonsäuren.

A. W. K. de Jong. Einwirkung der Pyrotraubensäure auf ihr Ammoniumsalz <sup>1)</sup>. — Sättigt man Pyrotraubensäure nur zur Hälfte mit Ammoniumcarbonat oder vermischt man eine mit  $\text{NH}_3$  neutralisierte Lsg. von Pyrotraubensäure mit einer gleichen Menge freier Pyrotraubensäure, so wird  $\alpha$ -Acetaminopropionsäure erhalten. Vf. glaubt, daß 1 Mol. des  $\text{NH}_4$ -Salzes,  $\text{CH}_3\text{-CO-COONH}_4$ , sich in eine tautomere Form  $\text{CH}_3\text{-C(OH)(NH}_2\text{)-COOH}$  umlagert und daß diese mit dem zweiten Mol. Pyrotraubensäure unter vorübergehender Bildung der hypothetischen Verb. I reagiert, die dann unter Verlust von  $\text{CO}_2$  und  $\text{H}_2\text{O}$  durch Atomverschiebung in  $\alpha$ -Acetaminopropionsäure übergeht.



Die Konstitution der erhaltenen Säure wurde durch ihre Synthese bestätigt. Die Bildung von Phenylacetylphenylalanin aus Phenylpyrotraubensäure und  $\text{NH}_3$  durch Erlenmeyer jun. und Kunlin ist eine völlig analoge Rk. — *Experimenteller Teil*. Die Bereitung der Pyrotraubensäure wird näher beschrieben. Die beste Ausbeute an roher Säure (71 Proz. der theoretischen) gibt eine Kombination der Methoden von E. O. de Visser und Erlenmeyer, d. h. Dest. von je 470 g Weinstein mit 250 g  $\text{KHSO}_4$  und 247 g konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Die Reinigung erfolgte durch fraktionierte Dest. im Vakuum. Aus der Fraktion 67 bis 73° (15 mm) wurde eine bei +13° schm. Säure erhalten. Zur quantitativen Bestimmung fällt man Pyrotraubensäure mit einer Lsg. von  $\text{HCl}$ -Phenylhydrazin und wiegt den im Exsiccator getrockneten Niederschlag des Phenylhydrazons; den im Filtrat und Waschwasser gelösten Anteil kann man nach der Löslichkeit in W. (0,1344 g im Liter) berechnen. —  $\alpha$ -Acetaminopropionsäure. Sättigt man eine konz. Lsg. von Pyrotraubensäure mit allmählich zugefügtem festem  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  und läßt die etwas bräunlich gewordene Lsg. einen Tag stehen, so erstarrt sie fast vollständig zu sehr dünnen Nadeln von acetaminopropionsaurem Ammonium, das durch Umkristallisieren farblos wird. Zur Gewinnung der freien Säure wird Pyrotraubensäure wie vorstehend mit  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  neutralisiert und die gleiche Menge Pyrotraubensäure zu-

<sup>1)</sup> Rec. trav. chim. Pays-Bas 19, 259—310.

gesetzt; hierauf tritt unter starker  $\text{CO}_2$ -Entw. abermalige starke Erwärmung ein (bei Anwendung von je 100 g Pyrotraubensäure stieg die Temperatur der neutralen Lsg. innerhalb 30 Minuten von  $11^\circ$  auf  $62^\circ$ ). Die nach einem Tage ausgeschiedenen Kristalle werden aus W. umkristallisiert. System rhombisch.  $a : b : c = 0,7729 : 1 : 1,0983$ <sup>1)</sup>. Sie schm. bei  $132$  bis  $133^\circ$ , sind l. in W. und A., fast unl. in Ä. Die bei der Rk. gebildete  $\text{CO}_2$  wurde nach Abzug der aus dem  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  entwickelten in Übereinstimmung mit obiger Bildungsgleichung gefunden. Durch Kochen mit konz. HCl oder mit Natronlauge wird die neue Säure in Essigsäure und  $\alpha$ -Alanin umgewandelt. Umgekehrt kann man sie durch Erhitzen von  $\alpha$ -Alanin mit 1 Mol. Essigsäureanhydrid gewinnen, jedoch muß zur Erzielung einer guten Ausbeute jeder Überschuß an Anhydrid vermieden werden. — *Salze der  $\alpha$ -Acetaminopropionsäure.* Die Säure gibt sowohl mit Basen als mit Säuren Salze. Das *Kalium-* und *Natriumsalz* sind sirupös und hygroskopisch. Das *Ammoniumsalz*,  $\text{C}_5\text{H}_8\text{NO}_3(\text{NH}_4) + \text{H}_2\text{O}$ , in langen Nadeln kristallisierend, schm. bei  $100^\circ$  und verliert beim Erhitzen neben dem Kristallwasser noch  $\text{NH}_3$ . *Baryumsalz*,  $(\text{C}_5\text{H}_8\text{NO}_3)_2\text{Ba} + 1\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ ; kristallinisch, ll. in W. *Calciumsalz*,  $(\text{C}_5\text{H}_8\text{NO}_3)_2\text{Ca} + 1\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ ; kristallinisch. Das *Magnesiumsalz*,  $(\text{C}_5\text{H}_8\text{NO}_3)_2\text{Mg} + 7\text{H}_2\text{O}$ , kristallisiert sehr leicht. *Zinksalz*,  $(\text{C}_5\text{H}_8\text{NO}_3)_2\text{Zn} + \text{H}_2\text{O}$ ; kristallinisch, sehr hygroskopisch. *Bleisalz*,  $(\text{C}_5\text{H}_8\text{NO}_3)_2\text{Pb} + 3\text{H}_2\text{O}$ ; kristallinisch. Verliert 1 Mol.  $\text{H}_2\text{O}$  bei  $120^\circ$  unter Schmelzung, den Rest erst bei  $140^\circ$  unter Zers. Das kristallinische *Kupfersalz*,  $(\text{C}_5\text{H}_8\text{NO}_3)_2\text{Cu}$ , ist grün, seine Lsg. blau. Das *Silbersalz*,  $\text{C}_5\text{H}_8\text{NO}_3\text{Ag} + \text{H}_2\text{O}$ , kristallisiert in mikroskopischen, lichtbeständigen Nadelchen. Der *Äthylester*,  $\text{C}_5\text{H}_8\text{NO}_3 \cdot \text{C}_2\text{H}_5$ , aus der alkoh. Lsg. der Säure mit HCl erhalten und nach dem Neutralisieren mit einer Lsg. von  $\text{K}_2\text{CO}_3$  mit Chlf. extrahiert. Zu Rosetten vereinigte hygroskopische Nadeln vom Smp.  $39$  bis  $40^\circ$ . Aus ihrer wäss. Lsg. scheidet Chlor ein öliges *Chlorderivat*,  $\text{C}_5\text{H}_8\text{NO}_3 \cdot \text{CHCl} \cdot \text{CH}_3$ , ab, das beim Erhitzen mit verd. HCl sogleich unter Bildung von Acetaminopropionsäure verseift wird.  $\text{NH}_3$  zers. das Öl unter Entw. eines tränenreizenden Geruches (Crotonaldehyd); destilliert man und behandelt das Destillat mit  $\text{Ag}_2\text{O}$ , so erhält das Filtrat Silberacetat. Hieraus wird auf obige Formel geschlossen. Das *Amid*, aus dem Äthylester durch wäss.  $\text{NH}_3$  bei gewöhnlicher Temperatur erhalten, ist anfangs sirupös. Aus W. kristallisiert es in kleinen Rhomben vom Smp.  $157$  bis  $158^\circ$ . *Salzsaure  $\alpha$ -Acetaminopropionsäure*,  $\text{C}_5\text{H}_9\text{NO}_3 \cdot \text{HCl}$ , bildet sehr hygroskopische Nadeln, die schon an der Luft ihren HCl-Gehalt verlieren. Das *salpetersaure Salz*,  $\text{C}_5\text{H}_9\text{NO}_3 \cdot \text{HNO}_3$ , ist viel beständiger. Ll. Nadeln, die bei  $64$  bis  $65^\circ$  unter stürmischer Zers. schmelzen. Die wäss. Lsg., auf dem Wasserbade erhitzt, gibt Essigsäure und salpetersaures  $\alpha$ -Alanin. Durch Neutralisieren von salpetersaurer Acetamidopropionsäure mit  $\text{CaCO}_3$  wird ein gut kristallisiertes *Doppelsalz*,  $(\text{C}_5\text{H}_8\text{NO}_3)_2\text{Ca} + (\text{NO}_3)_2\text{Ca} + 6\text{H}_2\text{O}$ , erhalten. Ein entsprechendes Ba-Salz ist nicht darstellbar, ebenso nicht schwefelsaure Acetaminopropionsäure. — Um *pyrotraubensaures Ammonium*,  $\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_3(\text{NH}_4)$ , darzustellen, fügt man zu einer gekühlten

<sup>1)</sup> Die kristallographischen und optischen Eigenschaften sind im Original eingehend beschrieben.

Mischung von 25 g Pyrotraubensäure (Fraktion 50 bis 90°) und 25 g absoluten A. auf einmal 18 g  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ , dekantiert sofort beim Nachlassen der  $\text{CO}_2$ -Entw. und fällt die Lsg. mit Ä. Das Salz scheidet sich als eine Kristallmasse von weißen Nadeln aus, wird mit Ä.-A. gewaschen und über  $\text{H}_2\text{SO}_4$  getrocknet. Das Salz ist sehr unbeständig, färbt sich schon beim Trocknen etwas rötlich (die rote Färbung wird durch Alkali gelb, durch Säuren wieder rot). In W. ist es all. Die Lsg. reagiert neutral; sie wird noch schneller rot als das feste Salz, beim Erwärmen entwickelt sie  $\text{CO}_2$ . Beim Verdunsten über  $\text{H}_2\text{SO}_4$  hinterläßt eine Lsg. von pyrotraubensaurem  $\text{NH}_4$  unter  $\text{CO}_2$ -Entw. eine rote gummiartige Masse;  $\alpha$ -Acetaminopropionsäure bildet sich hierbei nicht. — Die Mutterlauge von der Bereitung der  $\alpha$ -Acetaminopropionsäure wird an der Luft fast vollständig fest. Entfernt man aus der festen Masse die darin noch vorhandene Acetaminopropionsäure durch Kochen mit abs. A., löst den Rückstand in W. und neutralisiert in der Wärme mit  $\text{BaCO}_3$ , so lassen sich aus der Lsg. zwei Baryumsalze gewinnen, die durch Umkristallisation gereinigt werden. Das *Baryumsalz* I, große durchsichtige Prismen, ist ein saures Salz einer Säure  $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{NO}_5$ , die in Nadeln kristallisiert, bei 220° unter Aufschäumen schm. und durch Kochen mit verd.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  nicht zersetzt wird. Seine Formel ist  $(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{NO}_5)_2\text{Ba} + 8\text{H}_2\text{O}$ . Von dem Kristallwasser entweichen 4  $\text{H}_2\text{O}$  über  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . In kaltem W. ist es schwer l. Seine Lsg. reagiert neutral. Durch Zusatz der berechneten Menge  $\text{Ba}(\text{OH})_2$  zu seiner heißen Lsg. wird das in dünnen Nadeln kristallisierende *neutrale Baryumsalz* gewonnen. Das *neutrale Silbersalz*,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_5\text{Ag}_3$ , ist ein amorpher, bald kristallinisch werdender Niederschlag. — *Baryumsalz* II, aus der Mutterlauge von I erhalten, gibt eine Säure  $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{NO}_5 + \text{H}_2\text{O}$ , kleine rhomboëderähnliche Prismen, die sich bei 208° zers. Durch kochende, verd.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  wird sie zers. *Saures Ammoniumsalz*,  $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{NO}_5(\text{NH}_4) + \text{H}_2\text{O}$ , durch Verdampfen der Lsg. der Säure in überschüssigem  $\text{NH}_3$ . Nadeln. Die Lsg. reagiert neutral. *Saures Baryumsalz*,  $(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{NO}_5)_2\text{Ba} + 8\text{H}_2\text{O}$ , sehr dünne Nadeln, ähnlich dem gewöhnlichen Schimmel. *Saures Silbersalz*,  $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{NO}_5\text{Ag} + \text{H}_2\text{O}$ , amorpher, dann kristallinisch werdender Niederschlag, in W. wl. Beide isomere Säuren geben die Jodoform-Rk., welche  $\alpha$ -Acetaminopropionsäure nicht gibt. Über ihre Konstitution läßt sich noch nichts sagen.

S.

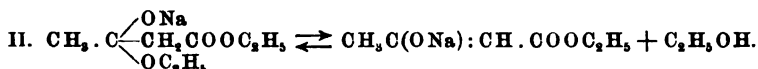
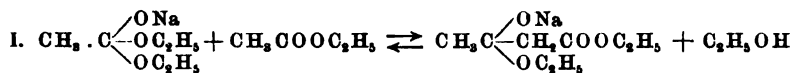
Heinrich Goldschmidt und Lazar Oslan. Zur Kenntnis des Acetessigesters. II. Mitteilung<sup>1)</sup>. — Für die Affinitätsgröße des *Acetessigesters* haben die Vff. früher<sup>2)</sup> den Wert  $0,63 \times 10^{-7}$  angegeben. Dieser Wert ist nicht richtig, ein reineres Material ergab  $K_E = 2 \times 10^{-11}$ . Verseifungsversuche mit Acetessigester und Triäthylamin, Trimethylamin, Diäthylamin, Piperidin und  $\text{NH}_3$  ließen für die Verseifungsgeschwindigkeit die Konstante  $k = 28,6$  finden, solche mit *Dimethylacetessigester* und  $\text{NaOH}$   $k = 2,85$ .

Fa.

W. Dieckmann. Über die Acetessigesterkondensation und ihre Umkehrung<sup>3)</sup>. — Im Einklang mit früheren Studien ergeben die neuen

<sup>1)</sup> Ber. 33, 1140—1152. — <sup>2)</sup> Ber. 32, 3390; JB. f. 1899, S. 969. — <sup>3)</sup> Ber. 33, 2670—2684.

Untersuchungen des Vf., daß das Verhalten der  $\beta$ -Ketoncarbonsäureester gegen alkoh. Natriumäthylat in engster Beziehung zu ihrer Acidität steht, daß die Spaltung um so schwerer eintritt, je stärker die Acidität der  $\beta$ -Ketoncarbonsäureester ist. Für die Spaltung werden folgende Phasen angenommen, deren jede ihrerseits eine Umkehrung der entsprechenden Phasen bei der Kondensation ist:



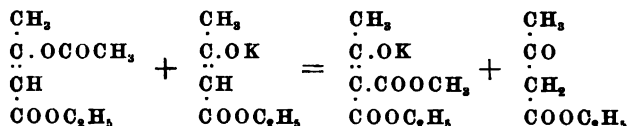
Neu beschrieben werden:  $\alpha$ -Äthylhydrozimtsäureäthylester,  $\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{O}_2$ , Sdp. 251 bis 253°;  $\alpha$ -Methyl- $\beta$ -ketoheexamethylencarbonsäureester,  $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}_3$ , Sdp.<sub>12</sub> 110 bis 111°;  $\alpha$ -Methylpimelinsäureäthylester,  $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_4$ , Sdp.<sub>12</sub> 140°;  $\gamma$ -Acetyldiäthylacetessigester,  $\text{C}_{12}\text{H}_{20}\text{O}_4$ , Sdp. 255 bis 260°; Cu-Salz,  $\text{C}_{24}\text{H}_{38}\text{O}_8\text{Cu}$ . Bl.

Paul Cohn und Siegfried Tauss. Über Acetessigsäurementhylester <sup>1)</sup>. — Acetessigester, mit Menthol 4 Stunden auf 140 bis 150° erhitzt, liefert den Acetessigsäurementhylester,  $\text{CH}_3\text{—C}(\text{OH})=\text{CH—COOM}$ , als weiße Nadeln vom Smp. 30 bis 32° und Sdp.<sub>9</sub> 145°. Das Hydrazid dieser Verb.,  $\text{CH}_3\text{—C}(\text{NH—NH—C}_6\text{H}_5)=\text{CH—COOM}$ , bildet, aus Weingeist umkristallisiert, monokline Kristalle vom Smp. 82 bis 83°, die sich an der Luft in 4 bis 5 Tagen rot färben und in 8 bis 10 Tagen zu einem rotbraunen Öl zerfließen. Auch die Lag. wird an der Luft bald gelb. Beide Verb. wirken auf Kalt- und Warmblütler lähmend; auf Bakterien wirken sie nur bei direktem Kontakt tödend (Näheres siehe im Original). Versuche, einen  $\alpha$ -Methylindolcarbonsäurementhylester zu erhalten, analog dem von Nef aus Acetessigesterhydrazid gewonnenen  $\alpha$ -Methylindolcarbonsäureester, schlugen fehl, auch konnte der aus dem Hydrazid durch  $\text{HgO}$  entstehende rote amorphe Azokörper,  $[\text{CH}_3\text{—C}(\text{N}=\text{N—C}_6\text{H}_5)=\text{CH—COOM}]$ , nicht analysenrein erhalten werden. Dagegen führte Behandlung mit  $\text{KCN} + \text{HCl}$  in äth. Lsg. zu einem Cyanhydrin,  $\text{C}_{15}\text{H}_{25}\text{NO}_8 + \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ , weiße Nadelchen, die bei 73 bis 76° unter Trübung (Wasserabscheidung) schm., ll. in allen Lösungsmitteln. Das Natriumsalz des Esters wird sehr leicht erhalten und bildet weiße oder gelblichweiße Kristallklumpen, die an der Luft zerfließen. S.

L. Claisen und E. Haase. Über die Acetylierung des Acetessigesters <sup>2)</sup>. — Um die Reihe der Acetylderivate des Acetessigesters zum Abschluß zu bringen, wenden Vff. die neue Claisensche Acylierungsmethode, Einw. von Säurechloriden auf Körper mit der Gruppe  $\text{—COCH}_3$ , CO— bei Ggw. von Pyridin, an. Aus Acetessigester und Äthylchlorid bei Ggw. von Pyridin erhalten sie O-Äthylacetessigester,  $\text{C}_8\text{H}_{12}\text{O}_4 = \text{CH}_3\text{C}(\text{OCOCH}_3)\text{:CH}\cdot\text{COOC}_2\text{H}_5$ , Sdp.<sub>10</sub> 104 bis 105°, und O-Acetat des Diacetessigesters,  $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_5 = \text{CH}_3\cdot\text{C}(\text{OCOCH}_3)\text{:C}(\text{OCOCH}_3)\text{COOC}_2\text{H}_5$ , Sdp.<sub>10</sub> 142 bis 144°. Bl.

<sup>1)</sup> Ber. 33, 731—734. — <sup>2)</sup> Daselbst, S. 1242—1246.

L. Claisen und E. Haase. Umlagerung der O-Acylderivate des Acetessigesters in die isomeren C-Acylderivate<sup>1)</sup>. — Um Einblick in die sogenannte abnorme Rk. des Acetessigesters zu gewinnen, versuchen Vff. zunächst die Umwandlung des *O*-Äthylacetessigesters ( $\beta$ -Äthoxycrotonsäureesters),  $\text{CH}_3\text{C}(\text{OC}_2\text{H}_5) \cdot \text{CH} \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5$ , in den gewöhnlichen Äthylacetessigester,  $\text{CH}_3\text{COCHC}_2\text{H}_5\text{COOC}_2\text{H}_5$ , erhalten aber statt des letzteren unter Abspaltung von Äthylen Acetessigester. Mit den O-Acylderivaten, aus Acetessigester und Säurechlorid bei Ggw. von Pyridin dargestellt, wurden bessere Erfolge erzielt als mit den Alkylderivaten. O-Acetylacetessigester,  $\text{CH}_3 \cdot \text{C}(\text{OCOCH}_3) : \text{CH} \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5$ , lagerte sich, bei Wasserbadtemperatur mit  $\text{K}_2\text{CO}_3$  behandelt, in das Alkalisalz des C-Acetylacetessigesters,  $\text{CH}_3\text{C}(\text{OK}) : \text{C}(\text{COCH}_3)\text{COOC}_2\text{H}_5$ , um. Aus dem bisher noch unbekannten, von Behre jetzt dargestellten *O*-Äthylacetessigsäuremethylester,  $\text{C}_7\text{H}_{10}\text{O}_4 = \text{CH}_3\text{C}(\text{OCOCH}_3) : \text{CHCOOCH}_3$ , Sdp.<sub>17</sub> 95°, resultierte analog das K-Salz des Diacetessigsäuremethylesters,  $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{CH} \cdot \text{COOCH}_3$ ; Smp. des hieraus dargestellten Cu-Salzes,  $\text{C}_{14}\text{H}_{18}\text{O}_8\text{Cu}$ , nicht 200°, wie früher beschrieben, sondern 226 bis 227°. — Die Umwandlung der O-Derivate in die C-Derivate verläuft wesentlich rascher, wenn dem Gemenge etwas Kaliumacetessigester zugegeben wird; sie läßt sich dann durch folgende Gleichungen ausdrücken:



Vff. halten es für wahrscheinlich, daß bei der Behandlung von Natriumketonsäureestern mit Säurechloriden erst O-Acylate entstehen, und daß diese erst durch den vorhandenen Natriumketonsäureester in die C-Acylverbindung übergeführt werden. Bl.

Ferd. Tiemann. Über die Inversion der Verbindungen der Citralreihe. (Mitbearbeitet und veröffentlicht von R. Schmidt<sup>2)</sup>). — Die Inversion der Verbb. der Citralreihe liefert nach den bisherigen Beobachtungen immer beide Isomere. Die Oxydation der Inversionsprodd. führt daher meistens zu den Oxydationsprodd. beider Reihen.  $\alpha$ - und  $\beta$ -Cyklo-Geraniolen,  $\text{C}_9\text{H}_{16}$ , Sdp. 130 bis 140°, erhalten durch Inversion des Geraniolens mittels  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , werden oxydiert zu *Isogeronsäure* und *Geronsäure*,  $\text{C}_9\text{H}_{16}\text{O}_3$ , die durch ihre Semicarbazone identifiziert werden. Aus Geraniumsäure entsteht beim Digerieren mit  $\text{H}_2\text{SO}_4$  durch Ringschließung neben anderen Rk.-Prodd.  $\alpha$ - und  $\beta$ -Cyklogeraniumsäure. *Isogeronsäure-Semicarbazon*,  $\text{C}_{10}\text{H}_{19}\text{N}_3\text{O}_3$ , Smp. 198°; *Geronsäure-Semicarbazon*,  $\text{C}_{10}\text{H}_{19}\text{N}_3\text{O}_3$ , Smp. 164°. Bl.

W. Dieckmann. Über die Nitrosierungsprodukte cyclischer  $\beta$ -Ketoncarbonsäureester (Bisnitroso- $\beta$ -ketoncarbonsäureester und  $\alpha$ -Oximido-dicarbonensäuren<sup>3)</sup>). — Die Untersuchungen sollen Einblick verschaffen in die Konstitution des *Methyl- $\beta$ -ketopentamethylencarbonsäureesters*. Zur Nitrosierung werden angewandt die Methode von V. Meyer, nach welcher durch Einw. naszierender  $\text{HNO}_2$  auf die Monoalkylacetessig-

<sup>1)</sup> Ber. 33, 3778—3784. — <sup>2)</sup> Daselbst, S. 3710—3713. — <sup>3)</sup> Daselbst, S. 579—595.

ester als Spaltungsprodd. Essigsäure und der Ester der entsprechenden  $\alpha$ -Oximidoalkylelessigsäure erhalten wurden, ferner Einleiten von gasförmiger salpetriger Säure in die absolut alkoh. Lag. der Na-Salze, wodurch Hantzsch die Propionsäureester spaltete, endlich die Methode von Claisen, Versetzen mit Salpetrigsäureestern in Ggw. von Natriumäthylat oder HCl. Nach den Methoden von V. Meyer und Hantzsch resultierten aus den cyklischen  $\beta$ -Ketoncarbonestern die erwarteten Ester der entsprechenden  $\alpha$ -Oximidodicarbonsäuren mit offener Kette in unbefriedigender Ausbeute. Durch Variation der Hantzsch'schen Methode, Einw. der Na-Verb. der cyklischen  $\beta$ -Ketoncarbonester auf Äthylnitrit wurde gute Ausbeute erzielt. Nach Claisen wurden neben diesen Estern bimol. Nitrosoderivate der Ketoncarbonester erhalten, deren Charakter v. Baeyers Bisnitrosoketonen der Terpenreihe nahesteht. Ähnlich wie bei v. Baeyer entsteht hier in erster Phase das einfache Nitrosoderivat der  $\beta$ -Ketoncarbonsäureester, welches sich dann teilweise spaltet, teilweise umlagert, ferner durch Spaltung mit alkoh. Kali in die entsprechende  $\alpha$ -Oximidodicarbonsäure bzw. deren Ester übergeht, während allerdings durch HCl nicht die erwartete Bisnitrosylsäure isolierbar ist, sondern neben einem Cl-haltigen Öl nur  $\alpha$ -Oximidoadipinsäureester. Die so erhaltenen  $\alpha$ -Oximidoderivate der Adipinsäure und Pimelinsäure werden analog den von Hantzsch studierten  $\alpha$ -Oximidocarbonsäuren (-Bernsteinsäure und -Glutarsäure) beim Erhitzen für sich oder mit Essigsäureanhydrid unter Bildung von  $\text{CO}_2$  zu Körpern gespalten, die durch Alkalien unter Ammoniakentw. Glutarsäure bzw. Adipinsäure geben und demnach Halbnitrile oder Monoamide dieser Säuren sind. Auch beim Erhitzen mit W. entstehen die Halbnitrile.  $\alpha$ -Oximidoadipinsäureester,  $\text{C}_{10}\text{H}_{17}\text{O}_5\text{N}$ , Smp. 52 bis 53°;  $\alpha$ -Oximidoadipinsäure,  $\text{C}_8\text{H}_9\text{O}_5\text{N}$ , Smp. 151 bis 152°, saures Ag-Salz,  $\text{C}_8\text{H}_8\text{O}_5\text{NAg}$ ,  $\gamma$ -Cyanbuttersäure (Halbnitril der Glutarsäure), Pentanitrilsäure,  $\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2\text{N}$ , Smp. etwa 45°. Bisnitroso- $\beta$ -ketopentamethylencarbonsäureester,  $\text{C}_{16}\text{H}_{22}\text{O}_8\text{N}_2$ , Smp. 114°;  $\alpha$ -Oximidopimelinsäure (Heptenoxim-2-disäure),  $\text{C}_7\text{H}_{11}\text{O}_5\text{N}$ , Smp. 142 bis 143°, saures Ag-Salz,  $\text{C}_7\text{H}_{10}\text{O}_5\text{NAg}$ . Bisnitroso- $\beta$ -ketoexamethylen-carbonsäureäthylester,  $\text{C}_{18}\text{H}_{26}\text{O}_8\text{N}_2$ , Smp. 110° unter Gasentw. Bl.

W. Dieckmann und A. Groeneveld. Über Nitrosierungsprodukte und Konstitution des durch Kondensation von  $\beta$ -Methyladipinsäureester entstehenden Methyl- $\beta$ -ketomethylencarbonsäureesters<sup>1)</sup>. — Bei der intramol. Kondensation des  $\beta$ -Methyladipinsäureesters können zwei isomere cyklische Ketoncarbonsäureester entstehen, deren Konstitutionsbeweis weder durch Keton- noch durch Säurespaltung gelang. Durch Nitrosierung mußten aber verschiedene  $\alpha$ -Oximido- $\beta$ -methyladipinsäuren mit verschiedener Stellung der Oximido- und Methylgruppen erhalten, durch Spaltung der betreffenden Säure endlich  $\beta$ - oder  $\alpha$ -Methylglutarsäure geliefert werden. Zur Nitrosierung wurde mit bestem Erfolge Äthylnitrit und Natriumäthylat benutzt, aber ein Gemenge der beiden Isomeren erhalten, welches größtenteils aus  $\beta$ -Methylglutarsäure bestand. Methyl- $\beta$ -ketopentamethylencarbonsäureester,  $\text{C}_9\text{H}_{14}\text{O}_5$ , Sdp.<sub>12</sub> 112 bis 113°;  $\alpha$ -Oximido- $\beta$ -methyladipinsäureester,  $\text{C}_{11}\text{H}_{19}\text{O}_5\text{N}$ , Smp. 59 bis 60°;  $\alpha$ -Oximido- $\beta$ -methyladipinsäure (Methyl-4-hexenoxim-2-disäure),

<sup>1)</sup> Ber. 33, 595—605.

$C_7H_{11}O_5N = HOOC \cdot C(N.OH) \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot COOH$ , Smp. 162 bis 163°; Ag-Salze:  $C_7H_9O_5NaAg_2$  und  $C_7H_{10}O_5NaAg$ .  $\beta$ -Methylglutarsäure,  $C_6H_{10}O_4$ , Smp. 85 bis 86°; Methylidiketopentamethylenedicarbonsäureester,  $C_{12}H_{16}O_6$ , Smp. 108°. Bisnitrosomethyl- $\beta$ -ketopentamethylen-carbonsäure-Äthylester,  $C_{18}H_{26}O_8N_2$ , Smp. 94°; Bisnitrosomethyl- $\beta$ -ketopentamethylen-carbonsäure-Methylester,  $C_{16}H_{22}O_8N_2$ , Smp. 94°. — Anmerkung ( $\alpha$ -Oximidopropionsäureäthylester,  $C_5H_9O_3N$ , Smp. 93 bis 94°);  $\alpha$ -Oximidobuttersäureäthylester,  $C_6H_{11}O_3N$ , Smp. 62 bis 63°;  $\alpha$ -Oximidohydrozimtsäureäthylester (Phenylbrenztraubensäureäthylester-oxim),  $C_{11}H_{13}O_3N$ , Smp. 57 bis 58°. Bl.

Arthur Lapworth und Edgar M. Chapman. Camphonsäure, Homocamphoronsäure und Camphononsäure<sup>1)</sup>. — Camphonsäure,

$CH_3 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)(COOH) \cdot C(CH_3)_2$ , nennen die Vff. eine zuerst von Forster<sup>2)</sup> dargestellte Säure, welche am einfachsten durch Erhitzen von  $\alpha$ -Monobromcampholid (10 g) mit Kalilauge (6,8 g KOH, 20 ccm W.) und nachheriges Ansäuern mit HCl erhalten wird. Ziemlich große, abgeplattete, stark doppeltbrechende Prismen, wl. in kaltem, leicht in heißem W., unl. in P.Ä. Smp. bei langsamem Erhitzen 194°, im Kapillarröhrchen 198°, nach vorherigem Sintern zu einer campherähnlichen Masse, wahrscheinlich einer isotropen Modifikation. Oxim,  $C_{10}H_{17}O_3N$ , Nadelchen, Smp. 125 bis 127°, die Schmelze bleibt beim Erkalten flüssig. Semicarbazon,  $C_{11}H_{19}O_3N_2$ , abgeplattete Nadeln, Smp. 222 bis 223° (Zers.). Phenylhydrazon,  $C_{16}H_{24}O_3N_2$ , p-Bromphenylhydrazon, weiße Pulver, deren Na-Salze analysiert wurden. Beim Bromieren der Camphonsäure

in Chlf.-Lsg. entsteht Dibromcamphonsäure,  $CH_3 \cdot CBr_2 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)(COOH) \cdot C(CH_3)_2$ , Nadeln oder Prismen, Smp. 144° (Zers.), wl. in W., Bzl., Chlf., ll. in Eisessig. Letztere Lsg. gibt beim Kochen mit Na-Acetat (1 Mol.) Monobromcamphonlacton,  $CH_3 \cdot CBr \cdot CO \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)(COO) \cdot C(CH_3)_2$ , glänzende Nadeln oder Prismen, unl. in W., Smp. 110 bis 111°. Mit überschüssigem Br erwärmt, liefert die Dibromcamphonsäure Tribromcamphonlacton,  $CH_3 \cdot CBr_2 \cdot CO \cdot CBr_2 \cdot C(CH_3)(COO) \cdot C(CH_3)_2$ , weiße

Nadeln, unl. in W., ll. in Chlf., Smp. 166 bis 167°. Bei Einw. von HCN (bzw. KCN + HCl) auf die äth. Lsg. der Camphonsäure und nachheriger Verseifung mit überschüssiger HCl, entsteht ein dickes, farbloses Öl, welchem sich durch Chlf. das Lacton einer Hydroxy-trans-dicarbonsäure,  $CH_3 \cdot CH_2 \cdot C(COOH) \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)(COO) \cdot C(CH_3)_2$ , entziehen

läßt, farblose Nadeln, Smp. 144 bis 145°, wl. in W., unl. in P.Ä., ll. in A. Aus verd. Essigsäure kristallisiert es in langen, wasserhaltigen Nadeln. Beim Erhitzen auf seinen Sdp. wird es zers. unter Abspaltung von W. und CO<sub>2</sub>. Es bildet zwei Ba-Salze:  $(C_{11}H_{15}O_4)_2Ba$ , Nadelchen;  $C_{11}H_{16}O_5Ba$ , amorph, in kaltem W. leichter l. als in heißem. Dem nach der Chlf.-

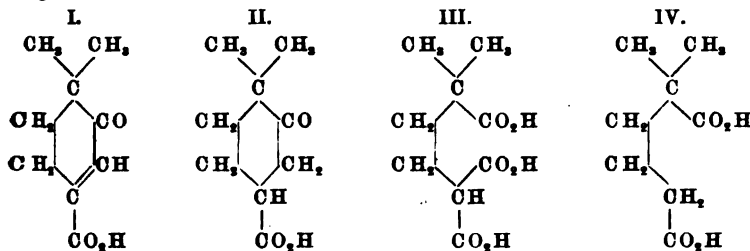
<sup>1)</sup> Chem. Soc. J. 77, 446—467; vgl. Lapworth und Chapman, d. selbst 75, 990; JB. f. 1899, S. 1104; Lapworth, Chem. Soc. J. 75, 1134; JB. f. 1899, S. 2015. — <sup>2)</sup> Chem. Soc. J. 69, 46; JB. f. 1896, S. 195.

Extraktion verbleibenden Rückstand entzieht Essigäther eine geringe Menge einer *Hydroxy-cis-dicarbonsäure*,  $\text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}(\text{OH})(\text{COOH}) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}(\text{CH}_3)(\text{COOH}) \cdot \text{C}(\text{CH}_3)_2$ , glänzende, kompakte Kristalle, unl. in Chlf., Bzl., P.Ä., wl. in W., ll. in A., Smp.  $207^\circ$  (Gasentw.). Die Schmelze scheint ein Anhydrid zu sein, l. in Chlf. und Bzl., unl. in  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ . — Versuche, die *Homocamphoronsäure* zu bromieren, schlugen fehl. Ihr *Trimethylester*,  $\text{C}_7\text{H}_{18}(\text{COOCH}_3)_3$ , ist eine nahezu farblose Fl., Sdp.  $305$  bis  $308^\circ$  (geringe Zers.). *Anhydrohomocamphoronsäure* gibt bei Einw. von  $\text{PCl}_3$ , nachdem das Rk.-Prod. an der Luft Feuchtigkeit aufgenom-

men hat,  $\beta$ -*Anhydrohomocamphoronsäure*,  $\text{COOH} \cdot \text{C}_7\text{H}_{13} \cdot \text{CO} \cdot \text{O} \cdot \text{CO}$ , Platten oder Prismen, Smp.  $128$  bis  $129^\circ$ , in Bzl. und Chlf. weniger l. als das isomere Ausgangsmaterial, demselben aber in seinem sonstigen Verhalten sehr ähnlich. Gibt beim Erhitzen  $\text{CO}_2$  ab und hinterläßt Camphononsäure, Smp.  $87^\circ$ , liefert dasselbe Anilid und p-Toluidid (Smp.  $98$  bis  $100$  bzw.  $163$  bis  $164^\circ$ ). — Die Darst. der *Camphononsäure* durch Erhitzen der *Homocamphoronsäure* läßt sich dadurch vereinfachen, daß man das Rohprod. im Vakuum destilliert. Dabei wurde als Nebenprod. eine sehr geringe Menge eines bei  $203$  bis  $205^\circ$  siedenden *Ketons* erhalten. Die *Homocamphoronsäure*, wie sie durch Oxydation des Monobromcampholids entsteht, scheint demnach nicht ganz rein zu sein. Die Einw. von  $\text{HCN}$  auf Camphononsäure ergab auch unter verschiedenen Rk.-Bedingungen keine Resultate. Das *Oxim* der Camphononsäure,  $\text{COOH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N} \cdot \text{OH}$ , bildet harte Prismen, Smp.  $177$  bis  $178^\circ$ , wl. in W., fast unl. in Bzl. und Chlf. Aus Methylalkohol kristallisiert es in durchsichtigen Rhomboëdern, welche Lösungsmittel enthalten und es beim Liegen abgeben. Die Bromierung der Camphononsäure in Chlf.-Lsg. liefert eine *Säure*,  $\text{C}_8\text{H}_6\text{Br}_4$ , farblose, glänzende Nadeln oder Prismen, Smp.  $78^\circ$ , unl. in P.Ä., W. und heißer Kalilauge.

Fa.

G. Blanc. Über die Konstitution der Isolauronsäure<sup>1)</sup>. — Dihydroisolauronsäure wird durch Natriumhypobromit zu einer dreibasischen Säure (III), der *Dimethyl-1,1-butantricarbonsäure-1,4,4*,  $\text{C}_8\text{H}_{14}\text{O}_6 = \text{CO}_2\text{H}-\text{C}(\text{CH}_3)_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CO}_2\text{H})_2$ , oxydiert. Diese kristallisiert aus W. in schönen harten, durchsichtigen Prismen, wl. in kaltem W. und Ä. Sie schm. bei  $167^\circ$  unter lebhafter Entw. von  $\text{CO}_2$ , indem sie in die bei  $86$  bis  $87^\circ$  schm.  $\alpha\alpha$ -*Dimethyladipinsäure* (IV) übergeht.



<sup>1)</sup> Bull. soc. chim. [3] 23, 273—280; Compt. rend. 130, 840—841.



Vf. findet hierdurch seine Konstitutionsformel der *Isolauronsäure* [1]<sup>1)</sup> bestätigt, wie vorstehendes Schema zeigt<sup>2)</sup>. Bei der Oxydation mit schwächerer  $\text{HNO}_3$  (4 Vol. Säure von 1,36 : 4 Vol. W.) gibt Dihydroisolauronsäure  $\alpha$ -*Dimethylglutarsäure* (Smp. 84 bis 85°, Smp. des Anilids 147°); mit stärkerer Salpetersäure (gleiche Voll. Säure von 1,36 und W.) wird außerdem  $\alpha$ -*Dimethylbernsteinsäure* (Smp. 142°) und etwas Oxalsäure erhalten.

### Gesättigte Säuren mit 4 At. Sauerstoff.

Th. Salzer. Zu meiner Kristallwassertheorie. Zweite Mitteilung. Zum Teil nach Versuchen von Tschunkur<sup>3)</sup>. — 1. Malonsaures Calcium und seine Homologe. Über das malonsaure Ca wurde schon früher<sup>4)</sup> berichtet. Tschunkur bestätigt des Vfs. Angaben über das methylmalonsaure Ca. Das *n-propyl-* und *n-butylmalonsaure* Ca sind amorphe Pulver und enthalten 2 Kristallwasser, dagegen kristallisieren das *dimethyl-* und *methyläthylmalonsaure* Ca in Nadeln mit 3 Kristallwasser. 2. Beweise für das Bestehen weiterer trimolekularer Salze. Hierher rechnet Vf. die von Fittig gefundenen Ca-Salze der Propylitaconsäure und Dimethylfumarsäure. 3. Das  $\alpha$ -brombenzoësäure Ca kristallisiert nicht, wie Rhalis<sup>5)</sup> angibt, mit 3, sondern in Übereinstimmung mit der Theorie des Vfs. nur mit 2 W.; ebenso hat das p-brombenzoësäure Ca nicht  $1\frac{1}{2}$ , sondern 3 Kristallwasser.

Fu.

Henry Rondel Le Sueur. Die Produkte der Einwirkung von geschmolzenem Kali auf Dihydroxystearinsäure<sup>6)</sup>. — Schm. man Dihydroxystearinsäure (Smp. 130,5 bis 131°) mit KOH bei niedriger Temperatur, so entstehen 2 Säuren. Eine dieser Säuren,  $\text{C}_{18}\text{H}_{34}\text{O}_5$ , ist zweibasisch, kristallisiert in langen, flachen, bei 111 bis 111,5° schmelzenden Nadeln. *Ag-Salz*,  $\text{C}_{18}\text{H}_{32}\text{O}_5\text{Ag}_2$ , weiße Fällung, *Ca-Salz* kristallisiert mit 3 Moll.  $\text{H}_2\text{O}$ . *Äthylester*,  $\text{C}_{18}\text{H}_{32}\text{O}_5(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ , hellgelbe, ölige Fl., Sdp.<sub>30</sub> 269 bis 270°. Die zweite Säure,  $\text{C}_{18}\text{H}_{34}\text{O}_5$ , bildet kleine Platten (aus A.), Smp. 78,5 bis 79°, und ist wahrscheinlich identisch mit der Säure, welche Saytzeff in unreinem Zustande bei der Dest. von Dihydroxystearinsäure erhielt. Wird Dihydroxystearinsäure bei höherer Temperatur mit KOH geschmolzen, so resultieren *Azelainsäure*, *Pelargonsäure* und ein Öl (Sdp.<sub>50</sub> 280 bis 300°).

Tr.

Th. Salzer. Über Schmelzpunktregelmäßigkeiten<sup>7)</sup>. — In einer früheren Abhandlung<sup>8)</sup> hat Vf. darauf hingewiesen, daß bei den normal alkylierten Bernsteinsäuren der Smp. voraussichtlich regelmäßig sinkt, in dem Maße, wie der C-Gehalt in dem Alkyl zunimmt. Inzwischen haben Bone und Sprankling<sup>9)</sup> für *Methylbernsteinsäure* den loc. cit.

<sup>1)</sup> Bull. soc. chim. [3] 21, 830—854; JB. f. 1899, S. 1071 ff. — <sup>2)</sup> Vf. bemerkt in einer Anmerkung, daß die von ihm seit Jahren angenommene Konstitutionsformel der Isolauronsäure durch die neuere Untersuchung von Noyes (Ber. 33, 55; dieser JB., S. 794) bestätigt werde. — <sup>3)</sup> J. pr. Chem. 61, 157—165. — <sup>4)</sup> Dasselbat 57, 497; JB. f. 1898, S. 1056. — <sup>5)</sup> Ann. Chem. 198, 106; JB. f. 1879, S. 676. — <sup>6)</sup> Chem. News 81, 202. — <sup>7)</sup> J. pr. Chem. [2] 61, 165—168. — <sup>8)</sup> Dasselbat [2] 57, 506 und 511; vgl. JB. f. 1898, S. 135. — <sup>9)</sup> Chem. Soc. J. 75, 839—864; vgl. JB. f. 1899, S. 1011.

berechneten Smp.  $111^{\circ}$  bestätigt gefunden. Die vermuteten Regelmäßigkeiten bei den Smp. der Malonsäuren werden sich nicht bestätigen, weil bei diesen Säuren Smp. und Zersetzungspunkt zu nahe beieinander liegen. Den Smp. der *Malonsäure* gibt Vf. zu  $136,5^{\circ}$  an. Den frühen Eintritt der Zers. beobachtet man am besten bei Verwendung größerer Mengen Substanz und Einlegen eines dünnen Pt-Drahtes in das Schmelzröhrchen. *Isopropylmalonsäure*, Smp.  $87^{\circ}$ , Zers. bei  $120^{\circ}$ . *Methyläthylmalonsäure* zers. sich bei  $118^{\circ}$  im Gegensatz zu *Dimethylmalonsäure*, welche bis gegen  $200^{\circ}$  beständig ist. *n-Propylbernsteinsäure*, Smp.  $95^{\circ}$ . Das Ca-Salz besitzt die Zus.  $\text{CaC}_7\text{H}_{10}\text{O}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$ . Vf. weist auf ähnliche Regelmäßigkeiten wie bei den Methylbernsteinsäuren hin, die bei den Aniliden, den Estern der p-Oxybenzoesäuren und den Goldsalzen mancher Basen beobachtet worden sind. Bsch.

G. Massol. Über den acidimetrischen Wert der substituierten Malonsäuren, verglichen mit dem der entsprechenden normalen Säuren<sup>1)</sup>. — Vf. stellt die in seinen bisherigen Untersuchungen gefundenen Wärmemengen  $Q$  (große Cal.), die bei der Neutralisierung der genannten Säuren mit Kali gemäß der Gleichung  $\text{C}_n\text{H}_{2n-2}\text{O}_4$  (fest) +  $2\text{KOH}$  (fest) =  $\text{C}_n\text{H}_{2n-4}\text{O}_4\text{K}_2$  (fest) +  $2\text{H}_2\text{O}$  (fest) +  $Q$  frei werden, in nachstehender Tafel zusammen:

Normale Säuren.		Nicht normale Säuren.	
C <sub>3</sub> Malonsäure . . . . .	48,57	Methylmalonsäure . . . . .	49,08
C <sub>4</sub> Bernsteinsäure . . . . .	46,40	Äthylmalonsäure . . . . .	48,25
C <sub>5</sub> Glutarsäure . . . . .	44,23 <sup>2)</sup>	n-Propylmalonsäure . . . . .	46,34
C <sub>6</sub> Adipinsäure . . . . .	45,45	n-Butylmalonsäure . . . . .	46,86
C <sub>7</sub> Pimelinsäure . . . . .	—	i-Amylmalonsäure . . . . .	46,49
C <sub>8</sub> Suberinsäure . . . . .	44,76		
C <sub>9</sub> Azelainsäure . . . . .	—		
C <sub>10</sub> Sebacinsäure . . . . .	43,99		

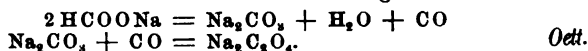
Die Neutralisationswärme der nicht normalen Säuren ist stets größer als die der normalen von gleichem C-Gehalt. Während die der ersteren mit steigendem C-Gehalt zuerst abnimmt und dann konstant bleibt, strebt die der letzteren einem Minimum zu, das doppelt so groß ist als die Neutralisationswärme der Essigsäure ( $Q = 21,9$ ). S.

E. Salkowski. Über Entstehung und Ausscheidung der Oxalsäure<sup>2)</sup>. — Nach Vf. nimmt die Ausscheidung von *Oxalsäure* bei Vermehrung des Eiweißgehaltes der Nahrung nicht zu, sondern ab. Es kann daher das Eiweiß nicht die Quelle der Oxalsäure sein. Die Quelle der Oxalsäure im Stoffwechsel ist die Harnsäure, aus der sie durch Oxydation entsteht. Durch Trypsinverdauung und bakterielle Eiweißzersetzung wird Oxalsäure aus Eiweiß nicht abgespalten. Als Ort der Entstehung der Oxalsäure könnte die Leber in Betracht kommen. Nach Jacoby zerstört Kalbsleber Harnsäure nicht. In 1 kg Kalbsleber fand Vf. 10,66 bzw. 8,73 mg, in Rindleber 12 mg Oxalsäure, in Hundeleber war die Menge quantitativ nicht mehr zu bestimmen, obgleich Hundeleber Harnsäure zu oxydieren vermag. Im Fleischextrakt wurden 8,33 mg pro 1 kg Rindfleisch festgestellt, Hundefleisch enthielt nur 4 mg.

<sup>1)</sup> Compt. rend. 130, 338—340. — <sup>2)</sup> Diese Zahl ist wahrscheinlich etwas zu niedrig gefunden. — <sup>2)</sup> Berl. klin. Wochenschr. 37, 434—437; Ref. Chem. Centr. 71, II, 131—132.

Wenn man annimmt, daß Oxalsäure wie Harnsäure aus Nuclein bzw. Nucleinalbumin stammt, so ist ihre Menge im Harn eine individuelle Größe. Tr.

M. Goldschmidt in Köpenik bei Berlin. Verfahren zur Darstellung von Oxalsäure. [D. R.-P. Nr. 111078]<sup>1)</sup>. — Durch Erhitzen eines Gemisches von Formiaten der Alkalien mit deren Carbonaten auf 360° erhält man die theoretisch berechnete Menge von *Alkalioxalaten*.



W. Zopf. Oxalsäurebildung durch Bakterien<sup>2)</sup>. — Die Fähigkeit, C-haltige organische Verbb. zu Oxalsäure zu oxydieren, ist sowohl bei chlorophyllhaltigen als auch bei chlorophyllfreien Pflanzen, besonders Pilzen, vorhanden. Es war daher nicht unwahrscheinlich, daß auch aërobe Bakterien mit ausgesprochenem O-Bedürfnis *Oxalsäure* zu bilden imstande sein würden. Nach Vf. kommt in der Tat den Essigbakterien diese Fähigkeit zu, z. B. dem *Bac. aceti* Hansen, *acetigenum* Henneberg, *acetosum* Henneberg, *ascedens* Henneberg, *Kützingianum* Hansen, *Pasteurianum* Hansen und *Xylinum* Brown. Der Nachweis der Oxalsäure gelingt, wenn die Bakterienkolonien in unmittelbarster Berührung mit der Luft entstehen, also auf festem Nährboden. Hierzu diente eine 10%ige Nährgelatine mit 2 bis 3 Proz. Traubenzucker und 1 Proz. Pepton. Um die Kolonien herum konnte man Calciumoxalat beobachten. Die Oxalsäure bildet sich aus dem Zucker. Bsch.

K. Bülow. Über Oxalsäurebestimmung in sauren Rübenblättern<sup>3)</sup>. — Die neue Methode soll nach Vf. vor der Schlösingschen (Extraktion der mit  $\text{H}_2\text{SO}_4$  angesäuerten Blätter mit Ä.) den Vorzug verdienen. 5 g Rübenblätter werden mit 5 ccm einer 22%igen  $\text{H}_2\text{SO}_4$  durchgeknetet. Darauf verreibt man sie mit 5 bis 6 g Bimssteinpulver, bis die Masse krümelig und völlig trocken wird. Das Gemisch wird in ein beiderseitig offenes, unten mit Wattebausch verschlossenes, etwa 14,5 cm langes Glasrohr von 2 cm lichter Weite eingefüllt und das Rohr oben ebenfalls mit Wattebausch verschlossen. Alsdann wird das Rohr in den Extraktionsapp. gebracht und der Inhalt mit Ä. ausgelaugt. Die so erhaltene äth. Lsg. wird mit 50 ccm W. unterschichtet und der Ä. bei niedriger Temperatur verdunstet. Die Lsg. wird auf dem Wasserbade erhitzt, filtriert und das Filter noch warm mit heißem W. gewaschen. Die klare, weingelb gefärbte Lsg. wird mit  $\text{NH}_3$  neutralisiert, mit Essigsäure wieder angesäuert und aus derselben die *Oxalsäure* mittels essigsäuren Kalks gefällt. Da in dem Niederschlag sich auch  $\text{CaSO}_4$  findet, so wird derselbe mehrere Male mit  $\text{HCl}$  wieder gelöst und mit  $\text{NH}_3$  ausgefällt. Bsch.

K. Andrlík und V. Staněk. Über die Bestimmung der Oxalsäure im Diffusionsaft und die Bedeutung derselben für den Zuckerfabrikbetrieb<sup>4)</sup>. — Vff. geben eine Zusammenstellung der Arbeiten über das Vorkommen von *Oxalsäure* in der Zuckerrübe und den aus dieser hergestellten Zuckerprodd. Während alle bisherigen Methoden zur Be-

<sup>1)</sup> Patentbl. 21, 823. — <sup>2)</sup> Ber. deutsch. bot. Ges. 18, 32—34; Ref. Chem. Centr. 71, I, 731. — <sup>3)</sup> J. f. Landw. 47, 359—367; Ref. Chem. Centr. 71, I, 374. — <sup>4)</sup> Zeitschr. f. Zuckerind. Böhm. 24, 52—60; Ref. Chem. Centr. 71, I, 149.

stimmung der Oxalsäure unsichere Resultate geben, soll die Methode der Vf. zuverlässig sein. Der mit HCl angesäuerte Diffusionsaft wird etwa 24 Stdn. mit Ä. extrahiert und nach Vertreibung des Ä. die Oxalsäure im Auszuge wie üblich gefällt. Auf die wirkliche Trockensubstanz des Diffusionsaftes berechnet, wurden 0,14 bis 0,99 Proz. Oxalsäure,  $C_2H_2O_4 + 2H_2O$ , gefunden. Auf Saft von 14° Bé berechnet, beträgt die Oxalsäure 0,02 bis 0,143 Proz. Für die Fabrikation ist das Auftreten der Oxalsäure, die im Saft an Alkalien gebunden vorkommt, insofern von Wichtigkeit, als bei der Scheidung durch Zers. der Alkalien diese im Saft verbleiben und den Hauptanteil der bleibenden Alkalität ausmachen. Bei einer Alkalitätshöhe von etwa 0,1 Proz. CaO in der ersten Saturation wird die Hauptmenge der Oxalsäure als Kalksalz ausgeschieden. Bei geringerer Alkalität bleibt ein Teil in Lsg. und scheidet sich dann in festen, schwer zu entfernenden Krusten im Verdampfkörper ab. In die Sirupe und Melassen geht nur ein kleiner Teil Oxalsäure über, Füllmassen dürfen bei richtiger Arbeit kaum nachweisbare Mengen erhalten.

Bsch.

G. Wyrouboff. Kristallform einiger Alkalioxalate<sup>1)</sup>. — Vf. ergänzt und berichtigt die Angaben früherer Autoren. *Ammoniumdioxalat*,  $C_2O_4(NH_4) \cdot H_2O$ , nicht, wie La Provostaye<sup>2)</sup> angibt, nach (010), sondern nach (011) spaltbar. Ebene der optischen Achsen (100). Starke Doppelbrechung. *Neutrales Kaliumoxalat*,  $C_2O_4K_2 \cdot H_2O$ , optische Achsenebene = Symmetrieebene. Starke Doppelbrechung. *Wasserfreies Kaliumdioxalat*,  $C_2O_4KH$ , dimorph, bei über 15° auskristallisiert, wasserfrei und monoklin, bei niedriger Temperatur auskristallisiert mit 1 Mol.  $H_2O$ , zerfließlich und rhombisch. Nach Rammelsberg 0,61947:1:0,33588,  $ac = 110^\circ 19'$ . Optische Achsenebene senkrecht zur Symmetrieebene. Gute Spaltbarkeit nach (101), weniger gut nach (010). Sehr starke Doppelbrechung. Vf. zieht eine andere Aufstellung vor, z. B. (101) = (100), (100) =  $(\bar{1}01)$ . Dann würde man erhalten 0,7388:1:1,1676,  $ac = 98^\circ 20'$ . *Wasserhaltiges Kaliumdioxalat*,  $C_2O_4KH \cdot H_2O$ , rhombisch, am besten unter 15° abgekühlt. Gute Spaltbarkeit nach (010), auf welcher Fläche die negative spitze Bisectrix senkrecht steht. (001), Ebene der optischen Achsen. Sehr starke Doppelbrechung. *Natriumdioxalat*,  $C_2O_4NaH \cdot H_2O$ , von Loschmidt fälschlich als monoklin bezeichnet. Bei 30° trikline Kristalle, 0,5913:1:0,6073,  $bc = 75^\circ 46'$ ,  $ac = 94^\circ$ ,  $ab = 104^\circ 27'$ . *Rubidiumtetraoxalat*,  $(C_2O_4)_4H_6Rb_3$ , triklin, 0,5858:1:0,6752,  $bc = 79^\circ 44'$ ,  $ac = 85^\circ 38'$ ,  $ab = 97^\circ 49'$ . Bsch.

H. Gillot. Über die Zersetzung des neutralen Ammoniumoxalats<sup>3)</sup>. — I. Zers. durch W. 0,1510 g Ammoniumoxalat,  $C_2O_4(NH_4)_2 + H_2O$ , wurden in etwa  $\frac{3}{4}$  l W. gelöst, die Lsg. aus einem auf 130° erhitzten Ölbade abdestilliert und das verdampfte W. ergänzt. Jede halbe Stunde wurde das mit den Dämpfen verflüchtigte  $NH_3$  bestimmt. Nach  $\frac{1}{2}$  Stde. waren 8,23 Proz. des Salzes zers., nach  $7\frac{1}{2}$  Stdn. 58,17 Proz. Die Temperatur des Ölbades wurde nun auf 140° erhöht. Nach 15 Stdn.

<sup>1)</sup> Bull. Soc. franç. Minéral. 23, 141—147; Ref. Chem. Centr. 71, II, 843.

— <sup>2)</sup> Rammelsberg, Handb. der krist. Chem. II. — <sup>3)</sup> Belg. Akad. Bull. 1900, S. 744—767.

war das Salz vollkommen zers. Die zurückbleibende Oxalsäure zerfällt teilweise in  $\text{CO}_2$  und Ameisensäure. Ammoniumoxalat erleidet also bei längerem Kochen mit  $\text{W.}$  völlige Zers. in  $\text{NH}_3$  und Oxalsäure. Derselbe Versuch bei  $70^\circ$  ausgeführt ergab, daß nach 117 Stdn. erst 4 Proz. des Salzes zers. waren. Bei  $50^\circ$  konnte keine Zers. konstatiert werden. II. Trockene Luft wirkte bei 19 bis  $21^\circ$  auf das Salz nicht ein, bei  $65^\circ$  wurde es lediglich wasserfrei.  $\text{NH}_3$  wird nicht verflüchtigt. III. In feuchter Luft längere Zeit bei Zimmertemperatur gehalten, nahmen das wasserfreie wie das wasserhaltige Salz  $\text{W.}$  auf, so daß das Prod. der Formel  $\text{C}_2\text{O}_4(\text{NH}_4)_2 + 2,62$  bzw.  $+ 2,71 \text{ H}_2\text{O}$  entsprach. IV. Sonnenlicht, in geringerem Grade auch diffuses Licht wirkt auf die Zers. des *Ammoniumoxalats* in derselben Weise ein wie Wärme. S.

G. Wyrouboff. Über einige Oxalate<sup>1)</sup>. — Vf. bespricht zunächst die einschlägige Literatur und gibt die Darstellungsweise der untersuchten *Aluminiumchrom-* und *Ferrioxalate* usw. an.  $\text{Al}_2 \cdot 6 \text{ C}_2\text{O}_4 \cdot (\text{NH}_4)_6 \cdot 6 \text{ H}_2\text{O}$ , monokline, an der Luft rissig werdende und 1 Mol.  $\text{H}_2\text{O}$  verlierende Kristalle.  $\text{Al}_2 \cdot 6 \text{ C}_2\text{O}_4 \cdot \text{K}_6 \cdot 6 \text{ H}_2\text{O}$ , isomorph mit dem vorigen, 0,9994 : 1 : 0,3951,  $ac = 92^\circ 51'$ .  $\text{Al}_2 \cdot 6 \text{ C}_2\text{O}_4 \cdot \text{Rb}_6 \cdot 6 \text{ H}_2\text{O}$ , isomorph mit dem vorigen, verliert nach kurzer Zeit 1  $\text{H}_2\text{O}$  und wird dabei rissig und matt an der Oberfläche. Nach nicht ganz sicheren Messungen 1,0188 : 1 : 0,4049,  $ac = 95^\circ 2'$ .  $\text{Al}_2 \cdot 6 \text{ C}_2\text{O}_4 \cdot \text{Ti}_6 \cdot 4 \text{ H}_2\text{O}$ , Formel unsicher, da chemische Analyse mit Schwierigkeiten verbunden.  $\text{Wl.}$  in kaltem  $\text{W.}$ , leichter in heißem. Isomorph mit dem vorigen. 0,9730 : 1 : 0,4128,  $ac = 93^\circ 39'$ .  $\text{Al}_2 \cdot 6 \text{ C}_2\text{O}_4 \cdot \text{Na}_6 \cdot 9 \text{ H}_2\text{O}$ , bei  $115$  bis  $150^\circ$  entweicht alles  $\text{H}_2\text{O}$ . Vollkommen isomorph mit den entsprechenden Fe- und Cr-Oxalaten. Beim Erkalten Tafeln nach (010), beim Verdampfen nach (001), 1,3990 : 1 : 1,1980,  $ac = 99^\circ 28'$ . Im starken Überschuß mit dem entsprechenden Aluminiumthalliumoxalat auf  $30^\circ$  erwärmt, bildet sich ein isomorphes Doppelsalz im Verhältnis von 64,19  $\text{Al}_2 \cdot 6 \text{ C}_2\text{O}_4 \cdot \text{Na}_6 \cdot 9 \text{ H}_2\text{O}$  und 35,81  $\text{Al}_2 \cdot 6 \text{ C}_2\text{O}_4 \cdot \text{Ti}_6 \cdot 9 \text{ H}_2\text{O}$ , welches nicht isoliert werden konnte. Es ist isomorph mit dem reinen Na-Salz.  $\text{Al}_2 \cdot 6 \text{ C}_2\text{O}_4 \cdot \text{Na}_6 \cdot 5 \text{ H}_2\text{O}$ . Beim längeren Erwärmen des vorigen Salzes auf  $60^\circ$  bilden sich quadratische, durch Liegenlassen an der Luft rasch in die vorige wasserreichere Modifikation übergehende Kristalle, welche bei  $110^\circ$  1 Mol.  $\text{H}_2\text{O}$ , den Rest bei  $150^\circ$  verlieren. 1 : 0,5726.  $\text{Al}_2 \cdot 6 \text{ C}_2\text{O}_4 \cdot \text{Li}_6 \cdot 11 \text{ H}_2\text{O}$ , langsam zerfließende, ll., trikline Kristalle.  $\text{Al}_2 \cdot 6 \text{ C}_2\text{O}_4 \cdot \text{Li}_6 \cdot 19 \text{ H}_2\text{O}$ . Über  $\text{H}_2\text{SO}_4$  bei  $0^\circ$  erhalten.  $\text{Al}_3 \cdot 24 \text{ C}_2\text{O}_4 \cdot \text{Na}_{18} \cdot \text{K}_3 \cdot 32 \text{ H}_2\text{O}$ . Vf. erklärt die einfachere, von Kehrman aufgestellte Formel  $\text{Al}_2 \cdot 6 \text{ C}_2\text{O}_4 \cdot \text{Na}_6 \cdot \text{K}_2 \cdot 8 \text{ H}_2\text{O}$  für unrichtig. Bei  $110^\circ$  verliert das Salz 24  $\text{H}_2\text{O}$ , den Rest bei  $150^\circ$ . Es ist pseudoregulär, und zwar stellt es einen Aufbau rhombischer Individuen in regulärer Anordnung dar.  $\text{Al}_2 \cdot 6 \text{ C}_2\text{O}_4 \cdot \text{Rb}_6 \cdot \text{Na}_6 \cdot 5 \text{ H}_2\text{O}$  wurde durch Eindampfen einer Lsg. aus 1 Mol. des Salzes  $\text{Al}_2 \cdot 6 \text{ C}_2\text{O}_4 \cdot \text{Rb}_6 \cdot 6 \text{ H}_2\text{O}$  mit etwas weniger als 1 Mol. der entsprechenden Na-Verb. bei 20 bis  $30^\circ$  in Gestalt langer Kristalle erhalten, welche bei  $110^\circ$  4  $\text{H}_2\text{O}$ , bei  $150^\circ$  den Rest verlieren. Monokline, häufig verzwillingte Kristalle. Deutlich nach (010) spaltbar, 1,2321 : 1 : 0,8816,  $ac = 91^\circ 38'$ .  $\text{Al}_2 \cdot 24 \text{ C}_2\text{O}_4 \cdot \text{Rb}_{14} \cdot \text{Na}_{10} \cdot 23 \text{ H}_2\text{O}$ .

<sup>1)</sup> Bull. Soc. franç. Minéral. 23, 65—141; Ref. Chem. Centr. 71, II, 889—843.

monokline Kristalle aus der Rb im Überschuß enthaltenden Mutterlauge des letzteren,  $1,3647:1:1,1924$ ,  $ac = 100^\circ 38'$ .  $Al_2 \cdot 6 C_2 O_4 Na_3 (NH_4)_3 \cdot 7 H_2 O$ . Ohne daß das Mischungsverhältnis einen Einfluß ausübt, wurde ein einziges, mit der Rb-Verb.  $Al_2 \cdot 6 C_2 O_4 Rb_3 Na_3 \cdot 5 H_2 O$  isomorphes Doppelsalz erhalten,  $1,2147:1:0,8560$ ,  $ac = 90^\circ 30'$ .  $Cr_2 \cdot 6 C_2 O_4 (NH_4)_6 \cdot 6 H_2 O$ ,  $0,9833:1:0,3870$ ,  $ac = 95^\circ 18'$ . Wasserabgabe bei  $110^\circ$ .  $Cr_2 \cdot 6 C_2 O_4 K_6 \cdot 6 H_2 O$ ,  $1,006:1:0,399$ ,  $ac = 93^\circ 69'$ . Wasserabgabe bei  $110^\circ$ .  $Cr_2 \cdot 6 C_2 O_4 Rb_6 \cdot 6 H_2 O$ ,  $1,0221:1:0,3963$ ,  $ac = 92^\circ 25'$ . Abgabe des letzten  $H_2 O$  bei  $140^\circ$ .  $Cr_2 \cdot 6 C_2 O_4 Na_6 \cdot 9 H_2 O$ , spaltbar nach (001),  $1,3866:1:1,2012$ ,  $ac = 100^\circ 24'$ .  $Cr_2 \cdot 6 C_2 O_4 Li_6 \cdot 11 H_2 O$ , kristallisiert bei über  $15^\circ$ , sll., triklin,  $1,0202:1:0,8099$ ,  $bc = 95^\circ 4'$ ,  $ac = 81^\circ 22'$ ,  $ab = 109^\circ 50'$ .  $Cr_2 \cdot 6 C_2 O_4 Li_6 \cdot 17 H_2 O$ , kristallisiert bei unter  $15^\circ$ , gibt an der Luft  $9 H_2 O$  ab und wird dabei grün. Basale Spaltbarkeit. Wahrscheinlich rhombisch.  $0,5840:1:1,5523$ .  $Cr_8 \cdot 24 C_2 O_4 Na_{19} K_5 \cdot 32 H_2 O$  (Kehrmann und Pickersgill:  $Cr_2 \cdot 6 C_2 O_4 Na_4 K_2 \cdot 8 H_2 O$ ), unter allen möglichen Bedingungen gleichmäßig entstehend. Pseudoreguläre, tiefgrüne, fast schwarze, nur in dünner Schicht durchsichtige, nicht pleochroitische Kristalle.  $Cr_2 \cdot 6 C_2 O_4 Na_3 (NH_4)_3 \cdot 7 H_2 O$ , sehr beständig und leicht darstellbar. Spaltbar nach (010)  $1,2006:1:0,8493$ ,  $ac = 90^\circ 20'$ . Verliert bei  $110^\circ 6 H_2 O$ , den Rest unter Zerfall.  $Cr_2 \cdot 6 C_2 O_4 Rb_3 Na_3 \cdot 7 H_2 O$ , tief violette Kristalle, die bei  $110^\circ 6 H_2 O$ , den Rest bei  $160^\circ$  abgeben. Spaltbar nach (001),  $1,4008:1:1,1594$ ,  $ac = 100^\circ 40'$ .  $Fe_2 \cdot 6 C_2 O_4 K_6 \cdot 6 H_2 O$ , schon bekannt,  $1,001:1:0,3954$ ,  $ac = 94^\circ$ .  $Fe_2 \cdot 6 C_2 O_4 (NH_4)_6 \cdot 6 H_2 O$ ,  $0,9959:1:0,3932$ ,  $ac = 92^\circ 15'$ .  $Fe_2 \cdot 6 C_2 O_4 Rb_6 \cdot 6 H_2 O$ ,  $1,0106:1:0,4004$ ,  $ac = 95^\circ 12'$ .  $Fe_2 \cdot 6 C_2 O_4 Tl_6 \cdot 4 H_2 O$ , blaßgrün, wl.,  $0,9601:1:0,4115$ ,  $ac = 94^\circ 5'$ .  $Fe_2 \cdot 6 C_2 O_4 Na_6 \cdot 9 H_2 O$ , spaltbar nach (001),  $1,3692:1:1,2010$ ,  $ac = 100^\circ 16'$ .  $Fe_2 \cdot 6 C_2 O_4 Li_6 \cdot 9 H_2 O$ , kristallisiert bei über  $10^\circ$ , triklin,  $1,1975:1:1,4460$ ,  $bc = 82^\circ 17'$ ,  $ac = 100^\circ 20'$ ,  $ab = 113^\circ 48'$ .  $Fe_2 \cdot 6 C_2 O_4 Li_6 \cdot 15 H_2 O$ , aus derselben Lsg. wie vorige Verb. über Schwefelsäure bei  $0^\circ$ , triklin,  $0,4572:1:0,1998$ ,  $bc = 94^\circ 4'$ ,  $ac = 84^\circ 30'$ ,  $ab = 95^\circ 50'$ .  $Fe_2 \cdot 6 C_2 O_4 K_5 Na$  (nach Kehrmann  $Fe_2 \cdot 6 C_2 O_4 K_2 Na_2$ ), lichtbeständige, tief dunkelgrüne Rhombendodekaeder mit Oktaeder- und Ikositetraederflächen.  $Fe_2 \cdot 6 C_2 O_4 Rb_5 Na$ , isomorph mit dem vorigen. Große Oktaeder mit dem Rhombendodekaeder.  $Fe_2 O_3 \cdot 6 C_2 O_4 (NH_4)_3 Na_3 \cdot 7 H_2 O$  wurde unter allen Umständen erhalten. Verliert  $6 H_2 O$  bei  $110^\circ$ , das 7. bei  $130^\circ$ . Spaltbar nach (010),  $1,2169:1:0,8457$ ,  $ac = 91^\circ 17'$ . Vf. faßt die Allgemeinergebnisse am Schlusse zusammen. Fe verhält sich in chemischer Hinsicht abweichend von Cr und Al; es bildet bei gewöhnlicher Temperatur wasserfreie Oxalate, was die anderen bei keiner Temperatur tun. Rätselhaft sind die Veränderungen, welche die Oxalate mit  $7 H_2 O$  beim Erhitzen vor der Entwässerung erleiden. Der Pleochromismus der Chromoxalate ist im allgemeinen beträchtlich, aber variabel. Sein Maximum erreicht er bei den K-,  $NH_4$ - und Rb-Verbb. mit  $6 H_2 O$ , und zwar tiefblau längs der Vertikalachse, blaugrün längs  $a$  und rot längs  $b$ . Da die Kristalle stets in der Richtung der Vertikalachse gestreckt sind, erscheinen sie blau, in Wirklichkeit aber ist ihre Eigenfarbe, wie  $Cr_2 \cdot 24 C_2 O_4 Na_{19} K_5 \cdot 32 H_2 O$  lehrt, violett. Diese Verb. ist pseudoregulär, schwach doppelbrechend und besitzt keinen Pleochromismus. Einige der Verbb., so die

des Na mit  $9\text{H}_2\text{O}$  und die des Li mit  $17\text{H}_2\text{O}$ , erscheinen rot, weil sie nach der Basis plattig sind, nicht, wie Hartley annahm, weil sie mehr Cr enthalten.

Bsch.

G. Denigès. Über die freiwillige Bildung von kristallisiertem Manganoxalat bei der Oxydation von Citronensäure mit Permanganat<sup>1)</sup>. — Vf. zeigt, daß unter den sekundären Oxydationsprodd., die sich bei Einw. von  $\text{KMnO}_4$  auf Citronensäure bilden, sich Oxalsäure findet, die als kristallinisches Manganoxalat zur Abscheidung gelangt, wenn man  $\text{KMnO}_4$ -Lsg. (90 g in 3 l) auf eine Citronensäurelsg. (300 g in 600 g W.) mehrere Tage einwirken läßt und dafür sorgt, daß  $40^\circ$  nicht überschritten werden.

Tr.

G. Ortoleva. Einwirkung des Jods auf Malonsäure in Pyridinlösung<sup>2)</sup>. — Vf. erhielt beim Eintragen von gepulvertem Jod (1 Mol.) in eine Lsg. von Malonsäure (1 Mol.) in Pyridin statt der erwarteten Jodmalonsäure ein basisches Jodhydrat des Pyridinbetaïns,  $\text{C}_5\text{H}_5\text{NJ}-\text{CH}_2$ ,

$-\text{COOH} \cdot \text{C}_5\text{H}_5\text{N} \overset{\text{O}}{\text{CH}_2}-\text{CO}$ . Er erklärt die Bildung desselben durch Bildung von Jodessigsäure aus der zuerst entstandenen Jodmalonsäure und Einw. derselben auf Pyridin analog der von Kröger<sup>3)</sup> beschriebenen Bildung des basischen Chlorhydrats des Pyridinbetaïns durch Einw. von Chloressigsäure auf Pyridin. Das Rohprod. der Rk. ist eine gelbbraune kristallinische Masse, welche sich beim Aufnehmen in Essigester (worin sie unl. ist) und Waschen mit A. in ein gelbes Pulver verwandelt. Durch Umkristallisieren aus A. erhält man lange, dicke, gelbe Nadeln, die sich bei  $175$  bis  $180^\circ$  stark schwärzen und bei  $250$  bis  $252^\circ$  schmelzen. Die Verb. ist unl. in Ä., mäßig l. in warmem A., sl. in kaltem W. Die Lsg. reagiert sauer. In  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  löst es sich unter Aufbrausen, jedoch ohne Freiwerden von Pyridin, selbst beim Eindampfen zur Trockne, wobei ein Gemenge von NaJ und Pyridinbetaïn zurückbleibt. Beim Eindampfen mit NaOH wird Pyridin frei. Mit Ag- und Pb-Salzen fallen die entsprechenden Jodüre aus, mit feuchtem  $\text{Ag}_2\text{O}$  wird Pyridinbetaïn mit allen charakteristischen Eigenschaften erhalten. Wie das Chlorhydrat. gibt auch die neue Verb. in wäss. Lsg. mit Natriumamalgam eine schöne blaue Färbung, ebenso bei der Reduktion mit Zinkstaub + HCl und darauffolgender Neutralisation mit KOH. Ein neutrales Jodhydrat des Pyridinbetaïns konnte nicht erhalten werden.

S.

G. Wenzel. Über die Einwirkung von Brom und Schwefelkohlenstoff auf Natriummethylenverbindungen<sup>4)</sup>. — Während aus Natriummalonester und Jod in äth. Lsg. Acetylentetracarbonsäureester entsteht, wird durch Br in Schwefelkohlenstofflsg. Bromschwefel neben einer neuen Verb.  $\text{C}_{16}\text{H}_{22}\text{S}_3\text{O}_8$ , Smp.  $139^\circ$ , erhalten, die erst näher studiert werden soll. Ähnliche Beobachtungen wurden mit Natriumcyanessigester und Br gemacht, die eine Verb.  $\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{S}_3\text{O}_4$ , Smp.  $225^\circ$ , ergaben. Bl.

L. Bouveault. Über das Äthylloxalsäureanhydrid<sup>5)</sup>. — Die Behauptung von Roussel<sup>6)</sup>, daß gemischte Säureanhydride nicht existieren,

<sup>1)</sup> J. Pharm. Chim. [6] 11, 102—104. — <sup>2)</sup> Accad. dei Lincei Rend. [5] 9, I, 214—218. — <sup>3)</sup> J. pr. Chem. [2] 43, 291; 44, 130; JB. f. 1891, S. 1611 u. 1617. — <sup>4)</sup> Ber. 33, 2041—2043. — <sup>5)</sup> Bull. soc. chim. [3] 23, 509—511. — <sup>6)</sup> Dasselbst 13, 330; JB. f. 1895, S. 1040.

ist durch Béhal<sup>1)</sup> widerlegt, welcher zeigte, daß die von Rousset durch Dest. erzielte Zerlegung der vermeintlichen gemischten Anhydride erst während der Dest. durch die sehr allmählich verlaufende Spaltung des gemischten Anhydrids in ein Gemenge der beiden Anhydride zustande komme. Vf. zeigt an dem Beispiel des Äthylloxalsäureanhydrids, daß man diese Spaltung zur Darst. sonst schwer zugänglicher Säureanhydride benutzen kann. Äthylloxalsäurechlorid wirkt auf fein gepulvertes Natriumacetat ziemlich heftig ein nach der Gleichung  $C_2H_5O.CO-COCl + NaO-COCH_3 = C_2H_5O-CO-CO-O-COCH_3 + NaCl$ . Man vollendet die Rk. auf [dem Wasserbade, zieht mit Ä. aus, verdampft den Ä. und fraktioniert den Rückstand im Vakuum. Man erhält so ohne Schwierigkeit neben Essigsäureanhydrid das *Äthylloxalsäureanhydrid*, eine geruchlose, glycerinähnliche, sehr hygroskopische Fl. vom Sdp.<sub>100</sub> 135°:  $2 C_2H_5O-CO-CO-OCOCH_3 = (C_2H_5O-CO-CO)_2O + (CH_3-CO)_2O$ . S.

Ludwig Wolff. Über Substitutionsprodukte der Tetransäure<sup>2)</sup>. — Theoretische, im Auszug nicht wiederzugebende Erörterungen über die Konstitution der in den folgenden Artikeln und weiter unten beschriebenen *Substitutionsprodd. der Tetransäure*. S.

L. Wolff und E. Fertig. Jodtetransäure und Sulfotetransäure<sup>3)</sup>.

— 1. *Jodtetransäure*,  $O \begin{cases} CH_2-C(OH) \\ CO-CJ \end{cases}$ . Jod wirkt auf eine wäss. Lsg.

von Tetransäure substituierend bis zu einem durch die Gleichung  $C_4H_4O_3 + 2J \rightleftharpoons C_4H_3JO_3 + HJ$  darstellbaren Gleichgewicht. Die Rk. eignet sich in näher beschriebener Weise zur Demonstration einer umkehrbaren Rk. und des Gesetzes der Massenwirkung. Zur Darst. verwendet man neben Jod Jodsäure:  $5 C_4H_4O_3 + 4 J + HJO_3 = 5 C_4H_3JO_3 + 3 H_2O$ . Man wäscht die abgeschiedene, auf Ton getrocknete Säure mit Chlf. und kristallisiert aus heißem W. um. Weiße Nadelchen, die sich am Lichte färben, schwer l. in Ä., Chlf., CS<sub>2</sub>, etwas leichter in W. und A. Sie färbt sich oberhalb 140° und schm., rasch erhitzt, bei 178 bis 180° unter Gasentw. Die Jodtetransäure ist eine starke Säure, mit FeCl<sub>3</sub> violettrote Rk. Das *Silbersalz*,  $C_4H_2JO_3Ag$ , ist ein weißer Niederschlag, der aus sd. W. unzersetzt in lichtempfindlichen Nadelchen kristallisiert. Auf angesäuerte Lsg. von KJ reagiert sie glatt nach der Gleichung  $C_4H_3JO_3 + HJ = C_4H_4O_3 + 2J$ . Ebenso verhält sich Bromtetransäure<sup>4)</sup>. Chlor, in eine Suspension von Jodtetransäure in Chlf. eingeleitet, scheidet eine gelbe Substanz (JCl<sub>3</sub>?) ab; das Filtrat hinterläßt

beim Verdunsten *Dichlortetransäure*,  $O \begin{cases} CH_2-CO \\ CO-CCl_2 \end{cases}$ , als kristallinische,

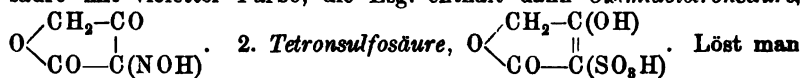
zerfließliche Masse. Sie kristallisiert aus warmem Ligroin in Nadelchen; Smp. 55 bis 57°, ll. in A., Ä., Chlf., weniger in kaltem Ligroin. Mit NH<sub>3</sub> liefert sie *Dichloracetamid* (Smp. 97 bis 98°). Auf in Chlf. suspendierte Bromtetransäure wirkt Chlor unter Bildung von *Chlor-*

*bromtetransäure*,  $O \begin{cases} CH_2-CO \\ CO-CClBr \end{cases}$ , kristallisiert aus Ätherligroin in

<sup>1)</sup> Bull. soc. chim. [3] 23, 78; dieser JB., S. 624. — <sup>2)</sup> Ann. Chem. 312, 119—132. — <sup>3)</sup> Daselbst, S. 164—170. — <sup>4)</sup> Daselbst 291, 242; JB. f. 1897, S. 1235.

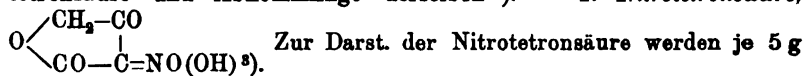


farblosen Nadelchen vom Smp. 73 bis 74°, ll. in W., Ä., Bzl., Chlf. Natriumamalgam verwandelt sie in Tetransäure, NH<sub>3</sub> in *Chlorbromacetamid* (Smp. 125 bis 126°<sup>1)</sup>). In NaNO<sub>3</sub>-Lsg. löst sich Jodtetransäure mit violetter Farbe, die Lsg. enthält dann *Oximidotetransäure*,



Löst man Tetransäure in 3 Tln. rauchender H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (D. = 1,927) langsam auf, erwärmt einige Minuten gelinde und neutralisiert nach 3 Stdn. die Lsg. in der Wärme mit Bleicarbonat, so kristallisiert beim Erkalten *tetransulfosaures Blei*, C<sub>4</sub>H<sub>2</sub>O<sub>8</sub> · SO<sub>3</sub>Pb + 2 H<sub>2</sub>O, in langen Nadeln, ll. in heißem W.; die Lsg. färbt sich mit FeCl<sub>3</sub> kirschrot. Das *Baryumsalz*, C<sub>4</sub>H<sub>2</sub>O<sub>8</sub> · SO<sub>3</sub>Ba + 4 H<sub>2</sub>O, bildet feine Nadeln, ziemlich ll. in kaltem W. Freie *Tetransulfosäure* kristallisiert aus A.-Ä. in flachen Nadeln, die gegen 83° schm., ll. in W. und A., schwer in Ä., Bzl. Die wäss. Lsg. wird durch FeCl<sub>3</sub> tief rot gefärbt. S.

L. Wolff und A. Lüttinghaus. Nitrotetransäure, Amidotetransäure und Abkömmlinge derselben<sup>2)</sup>. — 1. *Nitrotetransäure*,



fein gepulverte Tetransäure in 20 g absolute, auf —5° abgekühlte HNO<sub>3</sub> allmählich eingetragen; man läßt die Lsg. noch einige Zeit in der Kälte stehen, verdunstet sie möglichst schnell im Vakuum über Kalk und extrahiert den gelblichen, kristallinischen Rückstand mit kleinen Mengen Ä. zur Entfernung von Oxalsäure. Statt Tetransäure ist auch Propylidenbistetronsäure verwendbar, die aus selbst sehr verd. Tetransäurelsgg. durch Aceton quantitativ ausfällt und sich in 5 Tln. rauchender HNO<sub>3</sub> in heftiger Rk. zu Nitrotetransäure löst. Ferner gibt Oximidotetransäure<sup>4)</sup> bei der Oxydation mit HNO<sub>3</sub> oder CrO<sub>3</sub> in Eisessig Nitrotetransäure. Diese kristallisiert aus heißer wäss. Lsg. beim Abkühlen auf 0° in spitzen, glänzenden Prismen mit 2 H<sub>2</sub>O, die über H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> entweichen, aus Aceton + Chlf. in großen monoklinen Prismen. Ihre Kristallform, sowie die des Ba-, Sr- und Ca-Salzes ist von A. Eppler gemessen<sup>5)</sup>. Sie schm. bei 184° unter Gasentw., ist all. in W. und A., schwer in Ä., Bzl., Chlf. Ihre Lsg., sowie die ihrer Salze gibt mit FeCl<sub>3</sub> keine Färbung und unterscheidet sich dadurch von den Isonitroverbb. von Hantzsch und Hollemann. Durch Alkalien wird sie vollständig zers., gegen kochendes W. ist sie etwas beständiger. Die Nitrotetransäure ist eine sehr starke Säure, rötet Tropäolinpapier und zers. Bicarbonate; ihre konz. wäss. Lsg. gibt mit BaCl<sub>2</sub> und anderen Salzen direkt Niederschläge der betreffenden Salze. *Baryumsalz*, (C<sub>4</sub>H<sub>2</sub>NO<sub>6</sub>)<sub>2</sub>Ba + 4 H<sub>2</sub>O. Kristallisiert aus heißem W. in schief abgeschnittenen Säulen des triklinen Systems. Das Sr- und Ca-Salz bilden

<sup>1)</sup> Vgl. Cech und Steiner, Ber. 8, 1174; JB. f. 1875, S. 509. Beim Aufbewahren verwandelt sich Chlorbromtetransäure in eine neutrale Substanz, die aus A. in atlasglänzenden Blättchen kristallisiert und sich bei 124° zers. — <sup>2)</sup> Ann. Chem. 312, 133–155. — <sup>3)</sup> Betreffs der Begründung dieser und der im folgenden gebrauchten Formeln vgl. L. Wolff, Ann. Chem. 312, 119. — <sup>4)</sup> L. Wolff, Ann. Chem. 291, 244; JB. f. 1897, S. 1238. — <sup>5)</sup> Zeitschr. Krist. 30, 143 u. 145.

monokline Tafeln, in kaltem W. leichter l. als das Ba-Salz. *Silbersalz*,  $C_4H_2NO_6Ag + H_2O$ , kristallisiert aus sd. W. in traubigen Nadelaggregaten. Bleibt im Vakuum wasserhaltig. *Hydroxylaminsalz*,  $C_4H_3NO_5 \cdot NH_2OH$ . Perlmutterglänzende Blättchen vom Smp. 194 bis 195° unter Gasentw., ll. in W., weniger in A. *Methylester*,  $C_4H_2NO_5 \cdot CH_3$ , kann nicht aus der Säure mit alkoh. HCl gewonnen werden, auch die Zers. des Ag-Salzes mit  $CH_3J$  gab nur geringe Ausbeute, da sich die Säure zurückbildet. Der Ester ist sehr schwer l. in Ä., Chlf., W., ziemlich l. in heißem A. oder W. und kristallisiert daraus in gelblichen, sechsseitigen Täfelchen vom Smp. 143 bis 144° (unter Gasentw.). Sodalsg. löst ihn langsam mit roter Farbe. Durch heiße, verd. HCl wird er verseift. *Phenylhydrazinsalz*,  $C_4H_3NO_5 \cdot C_6H_5N_2$ , kristallisiert aus einer Mischung der konz. wäss. Lsg. der Säure mit HCl-Phenylhydrazin in Nadeln, die sich bei 170° zers. Ll. in w. W. Durch HCl oder Soda wird es gespalten. Heißes W. verwandelt es in das *Phenylhydrazon*

der Nitrotetronsäure, 
$$\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{C}=\text{N}-\text{NHC}_6\text{H}_5 \\ | \\ \text{CO}-\text{C}=\text{NOOH} \end{array}$$
, das aus sd. Eisessig in

kleinen gelbbraunen Prismen kristallisiert. In den gewöhnlichen Solventien schwer l. Zers. sich bei 184 bis 186°. *Oxim der Nitrotetronsäure*,

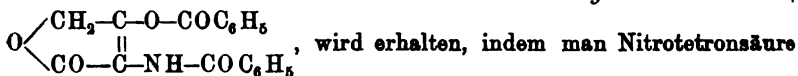
$$\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{C}=\text{NOH} \\ | \\ \text{CO}-\text{C}=\text{NO}(\text{OH}) \end{array}$$
. Gleiche Tle. Nitrotetronsäure und HCl-Hydroxyl-

amin werden mit 6 Tln. W. 1 bis 2 Std. auf dem Wasserbad erwärmt. Das Oxim kristallisiert beim Erkalten in glänzenden Tafeln mit 1  $H_2O$ , bisweilen in Nadelchen, die später in Tafeln übergehen. Schwer l. in W., Ä., Bzl., Chlf., ziemlich l. in heißem W., noch leichter in heißem A., aus dem es in Prismen kristallisiert, die sich gegen 147° zers. Die wäss. Lsg. ist grünlich gelb und wird durch HCl entfärbt; durch  $FeCl_3$  wird sie tief braunrot. Mit Carbonaten gibt es hellgelbe, saure Salze, mit Alkalien und Erdalkalien tiefgelbe, neutrale. Das *Silbersalz*,  $C_4H_3N_2O_5Ag$ , fällt als gelbe Gallerte aus, die sich beim Stehen in feine, gelbe, auch in sd. W. schwer l. Nadeln verwandelt. Verpufft beim Erhitzen und gibt mit  $NH_3$  ein orangerotes, neutrales Salz. Das *saure Ba-Salz* bildet hellgelbe Warzen. Die sauren Alkalisalze sind ziemlich schwer l. und verpuffen beim Erhitzen. Das *Oxim des Nitrotetronsäuremethylesters*,  $C_4H_3N_2O_5 \cdot CH_3$ , wird erhalten, indem man den Nitrotetronsäureester in heißer Lsg. von HCl-Hydroxylamin löst. Beim Erkalten seiner Lsg. in heißem Methylalkohol kristallisiert es in sechsseitigen, hellgelben Täfelchen, die sich bei 154 bis 155° bräunen. Ziemlich schwer l. in A., Ä., W., l. in heißem Methylalkohol. In Sodalsg. mit gelber Farbe l., durch HCl wieder ausfallend. Gibt keine Rk. mit  $FeCl_3$ . Durch sd.,

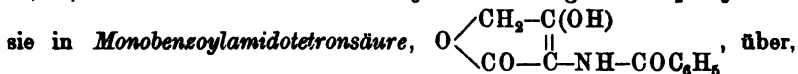
verd. HCl wird es verseift. — 2. *α-Amidotetronsäure*, 
$$\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{C}(\text{OH}) \\ || \\ \text{CO}-\text{C}(\text{NH}_2) \end{array}$$
,

wird aus der Nitrosäure entweder mit Natriumamalgam oder in saurer Lsg. mittels Zn oder Sn gewonnen. Bei der Red. mit Zn und Eisessig wird nach beendigter Rk. das Zn mit  $H_2S$  gefällt; das Filtrat, im Vakuum verdunstet, hinterläßt eine graue Masse, die auf Ton mit A. gewaschen und in möglichst wenig heißem W. gelöst wird. Man kühlt dann auf 0° ab und setzt absoluten A. zu, worauf die Amidosäure in farblosen, breiten

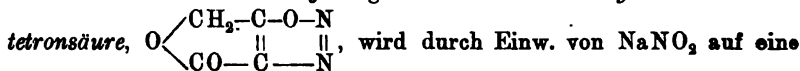
Nadeln kristallisiert. Sehr ll. in W., sehr schwer in A., Ä., Chlf. Sie zers. Carbonate und gibt mit  $\text{FeCl}_3$  eine schöne, hellrote Färbung, mit Kupferacetat eine olivengrüne, später rote Färbung. Sie red. Ag-, Cu- und Fe-Salze. Die sehr charakteristische *Dibenzoylamidotetransäure*,



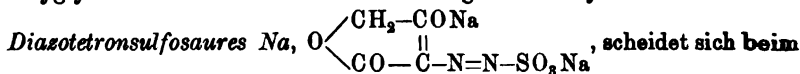
mit Na-Amalgam red. und die alkalische Lsg. mit überschüssigem Benzoylchlorid schüttelt, wobei sie sich abscheidet. Aus sd. A. oder Bzl. feine Nadeln vom Smp.  $164^\circ$ , ll. in Chlf. und heißem Bzl., schwer in A., Ä., W. Gibt keine Rk. mit  $\text{FeCl}_3$ . Warme Lsg. von  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  führt



aus viel sd. A. in Nadeln, aus heißem Bzl. in vierseitigen Prismen kristallisierend vom Smp.  $178^\circ$ . Schwerer l. als die Dibenzoylverb. Sie ist eine starke, sehr beständige Säure, gibt mit  $\text{FeCl}_3$  eine violettrote Rk., red. Ag- und Fehlingsche Lsg. Beim Kochen mit Anilin liefert sie das *Anilid*,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2 \begin{cases} \text{COC}_6\text{H}_5 \\ \text{NHC}_6\text{H}_5 \end{cases}$ , farblose Prismen aus sd. A., Smp.  $191$  bis  $192^\circ$ . Nur in  $\text{CHCl}_3$  einigermaßen l. — 3. *Anhydrid der Diazotetransäure*,



HCl-Lsg. von Amidotetransäure bei  $-5^\circ$  erhalten. Kristallisiert aus Chlf. + P.Ä. in vierseitigen, glänzenden Tafeln vom Smp.  $93^\circ$ , aus heißem Bzl. in verwitternden Prismen (mit Kristallbenzol?). Ll. in Chlf., sd. Bzl. und W., ziemlich schwer in A. und Ä. Die wäss. Lsg. (in 15 Th. W. bei Zimmertemperatur) reagiert neutral, gibt keine Rk. mit  $\text{FeCl}_3$ . Das Anhydrid ist in wäss. oder saurer Lsg. sehr beständig gegen J,  $\text{NH}_4\text{OH}$ ,  $\text{SO}_2$ , Oxydationsmittel und wird durch  $\text{Sn} + \text{HCl}$  in  $\text{NH}_3$  und Amidotetransäure zers.; in Alkalien, Natriumacetat, KCN löst es sich mit roter Farbe und zers. sich beim Kochen unter N-Entw. Beim Kochen mit überschüssigem Barytwasser tritt Zerfall in N und Glycolsäure ein. In der Kälte entsteht mit 1 Äq. Barytwasser eine gelbe, alkalische Lsg., die unter Rötung neutral wird; wird sie mit 1 Äq.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  zers., so zerfällt die frei werdende Säure in Stickstoff und *Glycoglycolsäure*,  $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6$ , die beim Eindunsten im Vakuum zurückbleibt. Aus Ä. kristallisiert letztere in farblosen Prismen oder sechseitigen Tafeln vom Smp.  $99$  bis  $100^\circ$ . Sie ist ll. in W. und A., schwer in Ä., Chlf., Bzl. und geht erst gegen  $200^\circ$  unter Gasentw. wahrscheinlich in ein Polyglycolid über. Heißes W. führt sie glatt in Glycolsäure über. —



Erkalten einer Mischung heißer konz. wäss. Lsg. gleicher Moll. von Diazotetransäureanhydrid und Natriumsulfit oder -bisulfit in feinen, hellgelben Nadeln aus, die  $3 \text{ H}_2\text{O}$  enthalten; im Filtrat bilden sich auf Zusatz von KCl und etwas HCl hellgelbe Blättchen des viel schwerer l. sauren Kaliumsalses,  $\text{C}_4\text{H}_5\text{O}_6\text{N}_2 \cdot \text{SO}_3\text{K}$ . Die (neutrale) wäss. Lsg. des ersteren red. in der Wärme Fehlingsche Lsg., amoniakalische Ag-Lsg.

$\text{HgCl}_2$  (zu  $\text{HgCl}$ ). Jod führt dasselbe beim Erwärmen in Diazotetronsäureanhydrid zurück, Brom spaltet dagegen schon bei  $0^\circ$  allen Stickstoff ab und liefert *Dibromtetronsäure*<sup>1)</sup>. Reduktion zu hydrazinsulfosaurem Salz gelang bisher nicht. Die freie Diazotetronsulfosäure läßt sich nicht isolieren, sie zerfällt sogleich in Schwefelsäure und *Dihydrodiazotetronsäureanhydrid*,  $\text{O} \begin{cases} \text{CH}_3-\text{C}-\text{O}-\text{NH} \\ \text{CO}-\text{C} \begin{smallmatrix} \parallel \\ \text{NH} \end{smallmatrix} \end{cases}$ . Zur Darst. dieser Verb. wird obiges

Na-Salz fein zerrieben, allmählich in 2 Tle. konz.  $\text{HCl}$  eingetragen und nach 2 bis 3 Stdn. durch 2,5 Tle. Eiswasser abgeschieden. Sie kristallisiert aus heißem W. oder A. in schwach gelblichen Blättchen, die sich bei  $180$  bis  $190^\circ$  zers., sehr wl. in kaltem W. (in 30 Tln. sd.) und  $\text{Chlf.}$ , schwer in A. und Ä., ll. in konz.  $\text{HCl}$ , daraus durch W. fallend. Die wäss. Lsg. reagiert neutral und gibt mit  $\text{FeCl}_3$  keine Rk.; setzt man aber eine Spur eines Carbonats zu, so tritt vorübergehend intensiv blauviolette Färbung auf. Alkalien zers. die Verb. unter Orangefärbung und Stickstoffentw. (Tetronsäurebildung nachgewiesen). Sie wird schon an der Luft zu Diazotetronsäureanhydrid oxydiert, ebenso durch Jod oder  $\text{HgCl}_2$ , während Br Zersetzung unter Gasentw. bewirkt. Mit  $\text{HCl}$ -Hydroxylamin setzt sie sich nur langsam um unter Bildung eines *Oxims*

$(\text{C}_4\text{H}_5\text{N}_3\text{O}_3 = \text{O} \begin{cases} \text{CH}_3-\text{C}-\text{N}(\text{OH})-\text{NH} \\ \text{CO}-\text{C} \begin{smallmatrix} \parallel \\ \text{NH} \end{smallmatrix} \end{cases} ?)$ . Zur Darst. erhitzt man

3 Tle. Dihydrür mit 4 Tln.  $\text{HCl}$ -Hydroxylamin und 100 Tln. W. nebst einigen Tropfen  $\text{HCl}$   $1\frac{1}{2}$  bis 2 Stdn. auf dem Wasserbad und kristallisiert das ausgeschiedene Oxim aus viel kochendem W. Haarförmige Nadeln, sehr schwer l. in W., A., Ä., Eisessig, fast unl. in  $\text{Chlf.}$ , Bzl. Es ist eine schwache Säure und wird aus seinen alkalischen Lsgg. durch Säuren unverändert gefällt. Es red. schon in der Kälte  $\text{HgCl}_2$  zu  $\text{HgCl}$  unter lebhafter N-Entw. Mit  $\text{HgO}$  in essigsaurer Lsg. verläuft der Prozeß wesentlich unter Bildung von  $\beta$ -*Oximidobutyrolacton*,  $\text{C}_4\text{H}_5\text{NO}_3$

$= \text{O} \begin{cases} \text{CH}_3-\text{C}=\text{NOH} \\ \text{CO}-\text{CH}_2 \end{cases}$  ( $\text{C}_4\text{H}_5\text{N}_3\text{O}_3 = \text{C}_4\text{H}_5\text{NO}_3 + \text{N}_2$ ), das sich als  $\text{Hg}$ -

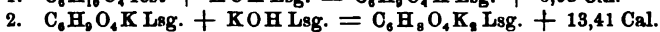
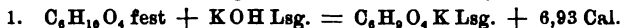
Doppelsalz ausscheidet und durch  $\text{H}_2\text{S}$  daraus gewonnen wird. Es kristallisiert aus heißem A. in farblosen, vierseitigen Blättchen oder dicken Tafeln, die sich bei  $146^\circ$  zers., ll. in W., schwerer in A. und Ä. Durch verd.  $\text{HCl}$  wird es in Hydroxylamin und Tetronsäure gespalten, kann daraus aber nicht regeneriert werden.  $\text{HCl} + \text{NaNO}_2$  zur wäss. Lsg. gefügt, scheiden bald weiße Prismen des *Dioximidobutyrolactons* (Smp.  $177^\circ$ ) ab<sup>2)</sup>. S.

P. A. Meerburg. Über einige Derivate der Pyroweinsäure und Glutarsäure. Berichtigung<sup>3)</sup>. — Vf. hat in seiner gleich betitelten Abhandlung<sup>4)</sup> angegeben, daß nach Henry der Smp. des *Pyroweinsäuremethylamids* bei  $113$  bis  $115^\circ$  liege. Wie Henry dem Vf. mitteilt, bezieht sich dieser Smp. nicht, wie in Beilsteins Handbuch, 3. Aufl., I, 1385, angegeben ist, auf Pyroweinsäure-, sondern auf *Glutarsäuremethylamid*, ebenso ist  $175^\circ$  nicht der Smp. des *Pyroweinsäureamids*

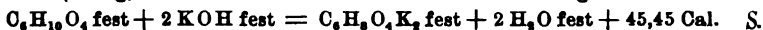
<sup>1)</sup> JB. f. 1897, S. 1236. — <sup>2)</sup> Dasselbst, S. 1287. — <sup>3)</sup> Rec. trav. chim. Pays-Bas 19, 17—18. — <sup>4)</sup> Dasselbst 18, 367; JB. f. 1899, S. 1819, Anm. 3.

(dieser liegt bei  $225^{\circ}$ ), sondern des *Glutarsäureamids*. Mit den Derivaten der Pyroweinsäure habe sich Henry nie beschäftigt<sup>1)</sup>. S.

G. Massol. Thermische Untersuchung der normalen Adipinsäure<sup>2)</sup>. — Zur Vervollständigung seiner Arbeit über die Neutralisationswärme der zweibasischen fetten Säuren<sup>3)</sup> hat Vf. die *Neutralisationswärme der synthetischen Adipinsäure* (Smp.  $146,5^{\circ}$ ) mit nachstehendem Erfolg bestimmt. (Die Löslichkeit der Säure in W. ist zu gering — 1 Proz. bei  $15^{\circ}$  — um ihre Lösungswärme zu bestimmen):



Hieraus ergibt sich durch Addition die totale Neutralisationswärme zu 20,34 Cal. Das neutrale Salz entwickelt 2,67 Cal. beim Lösen von 1 Mol. (222 g) in 81 W. Dies führt zu der Gleichung:

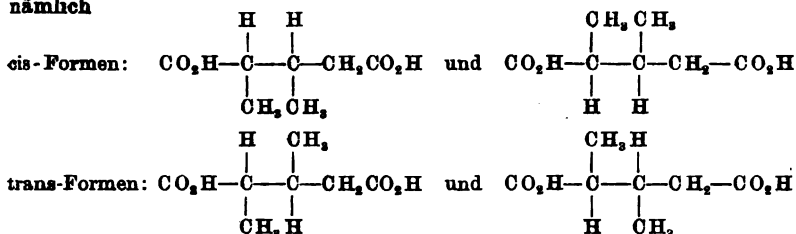


Vincenzo Paolini. Spaltung der Trimethylbernsteinsäure in ihre optischen Antipoden<sup>4)</sup>. — Von den zu dieser Spaltung versuchten Alkaloiden Chinin, Cinchonin, Morphin eignet sich Chinin am besten. Aus der wäss.-alkoh. Lsg. des Chininsalzes kristallisiert zuerst das *d-trimethylbernsteinsäure Chinin*,  $\text{C}_{30}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}_2$ ,  $\text{C}_7\text{H}_{12}\text{O}_4$ , in schönen, seiden-glänzenden Nadeln vom Smp.  $198^{\circ}$ . Die durch Zerlegung dieses Salzes mit Natron gewonnene *d-Trimethylbernsteinsäure* schm., aus W. kristallisiert, bei  $140^{\circ}$  und zeigt in 5%iger, wäss. Lsg.  $[\alpha]_D = +4,83^{\circ}$ . Aus der Mutterlauge des Chininsalzes wurde auf dieselbe Art *l-Trimethylbernsteinsäure* isoliert, die aus W. gut kristallisiert, ebenfalls bei  $140^{\circ}$  schm. und in 4,79%iger Lsg.  $[\alpha]_D = -1,31^{\circ}$  besitzt. Beide Säuren zum Zwecke der Anhydrierung mit Acetylchlorid und dann mit Anilin behandelt, geben neben anderen stickstoffreicheren Prodd. kleine Mengen des Anils  $\text{C}_{13}\text{H}_{15}\text{NO}_2$  an Stelle der erwarteten Anilsäuren. Das Anil der *d-Trimethylbernsteinsäure* kristallisiert aus verd. A. in sehr zarten, weichen Nadelchen vom Smp. 130 bis  $130,5^{\circ}$ , das Anil der *l-Trimethylbernsteinsäure* schm. gegen  $140^{\circ}$ . Die Drehung konnte nur qualitativ bestimmt werden und erwies sich bei beiden Anilen als *entgegengesetzt* der Drehung der zugehörigen Säuren. S.

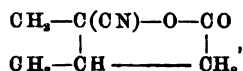
E. E. Blaise. Über die  $\alpha\beta$ -Dimethylglutolactonsäuren<sup>5)</sup>. —  $\alpha\beta$ -Dimethylglutarsäuren sind zuerst von Montemartini<sup>6)</sup> beschrieben, aber sein Ausgangsmaterial, die  $\beta$ -Methylävalinsäure,  $\text{CH}_3\text{—CO—CH}(\text{CH}_3)\text{—CH}_2\text{—CO}_2\text{H}$ , kann nach ihrer Darst. nicht rein gewesen sein. Um sie rein zu erhalten, wird durch Behandlung von Natriummethylacetessigester mit Bromessigester zunächst *Methylacetbernsteinsäureester* dargestellt (Ausbeute 44%; Sdp.<sub>35</sub>  $166^{\circ}$ , Sdp.<sub>20</sub>  $154^{\circ}$ ) und 4 Stdn. mit 2 Tln. konz. HCl und 2 Tln. W. gekocht. Die so erhaltene  $\beta$ -Methyl-

<sup>1)</sup> An diesem Irrtum, der übrigens in Beilstein, Ergänzungsband I, S. 773 berichtigt ist, trägt Henry selbst insofern schuld, als er in seiner Abhandlung (Compt. rend. 100, 943—946; JB. f. 1885, S. 1333) die betreffenden Derivate als solche der „Pyroweinsäure“ bezeichnet hat, allerdings mit den richtigen Formeln der normalen Säure versehen. So sind sie auch in den JB. übergegangen. — <sup>2)</sup> Bull. soc. chim. [3] 23, 100—101. — <sup>3)</sup> Dieser JB., S. 665. — <sup>4)</sup> Gazz. chim. ital. 30, II, 506—510. — <sup>5)</sup> Bull. soc. chim. [3] 23, 918—922; Compt. rend. 130, 1716—1719. — <sup>6)</sup> Gazz. chim. ital. 26, II, 259 ff.; JB. f. 1896, S. 793.

*lävulinsäure* sd. bei 169 bis 175° (55 mm). Sie gibt ziemlich schwer ein *Semicarbazon* vom Smp. 197°. Da die  $\alpha\beta$ -Dimethylglutarsäure 2 asymmetrische C-Atome enthält und selbst asymmetrisch konstituiert ist, kann sie in je zwei enantiomorphen cis- und trans-Formen existieren, nämlich

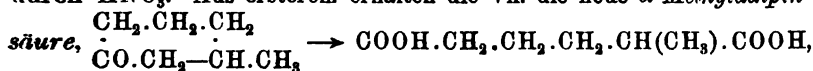


Dasselbe gilt auch für die daraus abgeleitete  $\alpha\beta$ -Dimethylglutaconsäure. Man erhält die Nitrile der racemischen cis- und trans-Dimethylglutaconsäure,



durch Behandlung von  $\beta$ -Methylävlinsäure mit HCN und hieraus durch HCl die Säure selbst. *Trans- $\alpha\beta$ -Dimethylglutaconsäure* kristallisiert aus dem flüssigen Gemisch derselben und wird durch Umkristallisieren aus Bzl. + A. oder aus Chlf. gereinigt. Smp. 142 bis 143°. Ll. in W., sehr wl. in Bzl., leichter in Chlf. Ihr *Bleisalz* kristallisiert aus sd. W. in langen Nadeln vom Smp. 212 bis 214°. Die Mutterlauge der trans-Säure enthält die cis-Säure. Durch fraktionierte Kristallisation des aus derselben dargestellten Bleisalzes aus Aceton und W. wird das 1 Mol. H<sub>2</sub>O enthaltende *Bleisalz der cis-Säure* gewonnen, das wasserhaltig bei 140 bis 145°, wasserfrei bei 181 bis 183° schm. Die *cis- $\alpha\beta$ -Dimethylglutaconsäure* ist flüssig. Sdp.<sub>15</sub> 193 bis 195°. Sie geht durch Erhitzen mit Chinolin auf 180° in die trans-Säure über. S.

W. Markownikoff. Über die Oxydation der cyclischen Verbindungen und die  $\alpha$ -Methyladipinsäure<sup>1)</sup>. — Diese vorläufige Mitteilung bringt von neuem die von dem Vf. gemeinsam mit W. Tscherdyntzeff untersuchte Oxydation des  $\beta$ -Methylcyklohexanons und des Pulegons durch HNO<sub>3</sub>. Aus ersterem erhalten die Vff. die neue  $\alpha$ -Methyladipinsäure,



von der aus sie zu den Derivaten des  $\alpha$ -Methylpentamethylens gelangen wollen, aus dem *Pulegon* in großer Menge Oxalsäure.  $\alpha$ -Methyladipinsäure, C<sub>7</sub>H<sub>12</sub>O<sub>4</sub>, Smp. 52 bis 53°.  $\alpha$ -Methyladipinsäureäthylester, C<sub>11</sub>H<sub>20</sub>O<sub>4</sub>, Sdp.<sub>40</sub> 160°, Sdp.<sub>760</sub> 252 bis 253°. Bl.

Arthur William Crossley und Henry Rondel Le Sueur. Konstitutionsbestimmung der Fettsäuren<sup>2)</sup>. — Aus Äthylmalonsäure-Diäthylester, Na und Isopropyljodid wurde Äthylisopropylmalonsäure-Diäthylester, C<sub>8</sub>H<sub>16</sub>.C(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)(COOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>, dargestellt. Ausbente bei zweimaliger Behandlung 75 Proz. Farblose, bewegliche Fl. von un-

<sup>1)</sup> Ber. 33, 1908—1910. — <sup>2)</sup> Chem. Soc. J. 77, 83—99.

angenehmem Geruch, Sdp. 232 bis 233°. Verseifung mit alkoh. KOH liefert die freie *Äthylisopropylmalonsäure*,  $C_2H_5 \cdot C(C_3H_7)(COOH)_2$ , glänzende Nadeln, ll. in W., A., Aceton, Bzl., unl. in P. Ä., Smp. 131 bis 131,5°. *Ag-Salz*, weißer, dicklicher Niederschlag. Bei 10stündigem Kochen mit alkoh. KOH (6 Moll.) spaltet der Äthylisopropylmalonsäurediäthylester (s. o.) außer den beiden Äthylgruppen auch  $CO_2$  ab und gibt *Äthylisopropylessigsäure*,  $C_2H_5 \cdot CH(C_3H_7) \cdot COOH$ , farblose, ölige Fl. von durchdringendem Geruch, Sdp. 202 bis 203°. *Ag-Salz*, weißer, käsiger Niederschlag. Als Nebenprod. entsteht infolge einer sekundären Rk. stets der *Äthylester* der obigen Säure, Sdp. 164 bis 165°, welcher erst bei nochmaliger getrennter Behandlung mit alkoh. KOH in die freie Säure übergeht. Auch aus  $\alpha$ -Cyanessigsäure-Äthylester läßt sich Äthylisopropylessigsäure darstellen.  $\alpha$ -Cyanäthylisopropylessigsäure-Äthylester,  $C_2H_5 \cdot C(C_3H_7)(CN) \cdot COOC_2H_5$ , farblose, pfefferminzartig riechende Fl., Sdp.<sub>756</sub> 226 bis 227°. Die Verseifung zur *Äthylisopropylessigsäure* geschieht am besten durch 30stündiges Kochen mit 55%iger  $H_2SO_4$ . Wird das Kochen nur 15 Stdn. fortgesetzt, so entsteht eine Fl. vom Sdp. 160 bis 170°, wahrscheinlich das *Nitril* der obigen Säure, und *Äthylisopropylacetamid*,  $C_7H_{15}ON$ , weiße, seideglänzende Nadeln, Smp. 133,5 bis 134°. Beim Erhitzen des Cyanesters mit konz. HCl wurde eine geringe Menge eines dem obigen Amid ähnlichen, aber bei 122 bis 122,5° schm. *Körpers* erhalten, dessen Zus. noch nicht sicher festgestellt ist. Von Derivaten der Äthylisopropylessigsäure wurden die folgenden dargestellt: *Äthylester*,  $C_9H_{18}O_2$ , farblose, charakteristisch riechende Fl., Sdp.<sub>765</sub> 164 bis 165°. *Amid*,  $C_7H_{15}ON$ , weiße, seidige Nadeln, Smp. 134 bis 134,5°. *Anilid*,  $C_{13}H_{19}ON$ , Nadelchen, Smp. 114 bis 115°. *p-Toluidid*,  $C_{14}H_{21}ON$ , federförmige Nadeln, Smp. 122,5 bis 123°. — Die Bromierung des Äthylisopropylessigsäure-Äthylesters (s. o.) mit Br und amorphem P ergab in guter Ausbeute  $\alpha$ -Bromäthylisopropylessigsäure-Äthylester,  $C_2H_5 \cdot CBr(C_3H_7) \cdot COOC_2H_5$ , farblose, leicht bewegliche Fl., Sdp.<sub>69</sub> 135 bis 136°. Bei der Behandlung mit Diäthylanilin<sup>1)</sup> spaltet dieser Ester HBr in verschiedener Weise ab, es entsteht einerseits  $\beta\beta$ -Dimethyl- $\alpha$ -äthylacrylsäureester,  $(CH_3)_2C:C(COOC_2H_5) \cdot CH_2 \cdot CH_3$ , andererseits, in geringerer Menge,  $\beta$ -Methyl- $\alpha$ -isopropylacrylsäureester,  $(CH_3)_2CH \cdot C(COOC_2H_5):CH \cdot CH_3$ . Dies geht daraus hervor, daß das aus dem Estergemisch (Sdp. 175 bis 180°) durch Hydrolyse mit alkoh. KOH erhaltene Säuregemisch bei der Oxydation, zuerst mit  $KMnO_4$ , dann mit  $K_2Cr_2O_7 + H_2SO_4$ , einerseits Aceton und Propionsäure, andererseits Essigsäure und Isobuttersäure lieferte. *Fa.*

Jocelyn F. Thorpe und William J. Young. *cis- und trans- $\alpha\alpha'$   $\beta\beta$ -Tetramethylglutarsäure*<sup>2)</sup>. — *Äthylsodiumcyanacetat*,  $CN \cdot CH: C(ONa)(OC_2H_5)_2$ , durch Umkristallisieren aus A. von den letzten Spuren  $C_2H_5ONa$  befreit, ist ein weißes, kristallinisches, nicht hygroskopisches Pulver. Es löst sich in W. klar und mit neutraler Rk. auf, beim Ansäuern mit HCl wird der Äthylester nicht regeneriert, beim Eindampfen der wäss. Lsg. hinterbleibt *cyanessigsäures Na*,  $C_2H_3O_2NNa$ , kristallinisch. Bei Einw. von J in äth. Lsg. auf Äthylsodiumcyanacetat, in Ä. suspendiert,

<sup>1)</sup> Vgl. Crossley und Le Sueur, Chem. Soc. J. 75, 186; JB. f. 1899, S. 938. — <sup>2)</sup> Chem. Soc. J. 77, 936—942.

entsteht, wenn mit Eis gekühlt und das Rk.-Prod. rasch mit W. behandelt wird, ein *Jodderivat*,  $C_6H_5O_2NJ$ , als Öl, bei längerer Einw. des J dagegen *Dicyanbernsteinsäure-Diäthylester*,  $COOC_2H_5 \cdot CH(CN) \cdot CH(CN) \cdot COOC_2H_5$ , glänzende Platten, unl. in W., wl. in P. Ä., ll. in A., Smp. 120°. Bei analoger Einw. von Br entsteht kein Cyanbernsteinsäureester, sondern ein öliges, bei der Vakuumdest. sich zersetzendes und noch nicht näher untersuchtes *Bromderivat*,  $C_6H_5O_2NBr$ . *Äthylmethylcyanacetat*,  $CH_3 \cdot C(CN) : C(ONa)(OC_2H_5)$ , durch Fällen der alkoh. Lsg. mit Ä., löst sich in W. mit schwach alkalischer Rk., welche vielleicht von Spuren von  $C_2H_5ONa$  herrührt. Bei Einw. von J gibt es keine Spur Cyanbernsteinsäureester, sondern ein öliges *Jodderivat*,  $C_6H_5O_2NJ$ . Die Kondensation von  $\beta\beta$ -*Dimethylacrylsäure-Äthylester* mit Äthylmethylcyanacetat (durch Erhitzen der alkoh. Lsg. auf dem Wasserbad) liefert ein Öl, welches beim Erhitzen  $CO_2$  abspaltet und  $\gamma$ -*Cyan- $\beta\beta$ -dimethylbuttersäure-Äthylester*,  $CN \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)_2 \cdot CH(CH_3) \cdot COOC_2H_5$ , als Öl vom Sdp. 224° zurückläßt. Letzteres gibt bei der Verseifung mit 50%iger  $H_2SO_4$   $\alpha\beta\beta$ -*Trimethylglutarsäure*,  $COOH \cdot CH(CH_3) \cdot C(CH_3)_2 \cdot CH_2 \cdot COOH$ , Smp. 87°, Ausbeute nur 5 Proz. Wird die alkoh. Lsg. des oben erwähnten Kondensationsprod. mit überschüssigem Jodmethyl weiter erhitzt, so entsteht  $\alpha$ -*Cyan- $\alpha'\beta\beta$ -tetramethylglutarsäure-Diäthylester*,  $CH_3 \cdot C(COOC_2H_5)(CN) \cdot C(CH_3)_2 \cdot CH(CH_3) \cdot COOC_2H_5$ , als ein Öl vom Sdp.<sub>30</sub> 174 bis 176°, welches bei der Verseifung, zuerst mit methylalkoh. KOH, dann mit HCl unter  $CO_2$ -Entw.  $\alpha'\beta\beta$ -*Tetra-*

*methylglutarimid*,  $C(CH_3)_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CO \cdot NH \cdot CO \cdot CH(CH_3)$ , liefert aus W. lange, weiße Nadeln, Smp. 108°. *Ag-Salz*,  $C_9H_{14}NO_2Ag$ , weiß, kristallinisch. Bei zweistündigem Kochen mit 50%iger  $H_2SO_4$  gibt das Imid *cis- $\alpha'\beta\beta$ -Tetramethylglutarsäure*,  $CH_3 \cdot CH(COOH) \cdot C(CH_3)_2 \cdot CH(CH_3) \cdot COOH$  (geringe Mengen der trans-Säure lassen sich durch Umkristallisieren aus A. beseitigen), aus W. weiße Platten, Smp. 140°. *Ag-Salz*,  $C_9H_{14}O_4Ag_2$ , weiß, amorph. Durch Kochen mit Acetylchlorid geht die Säure in ein öliges *Anhydrid*,  $C_9H_{14}O_3$ , über, Sdp.<sub>30</sub> 155 bis 158°. *trans- $\alpha'\beta\beta$ -Tetramethylglutarsäure*,  $COOH \cdot CH(CH_3) \cdot C(CH_3)_2 \cdot CH(CH_3) \cdot COOH$ , entsteht neben dem oben beschriebenen Imid bei der Verseifung des Cyan-tetramethylglutarsäure-Diäthylesters. Zur Trennung wird das Rk.-Prod. mit Ä. ausgezogen und die äth. Lsg. wiederholt mit verd.  $Na_2CO_3$ -Lsg. ausgeschüttelt, welche die trans-Säure aufnimmt, während das Imid in der äth. Lsg. zurückbleibt. Die *trans- $\alpha'\beta\beta$ -Tetramethylglutarsäure* kristallisiert aus HCl in Nadeln, Smp. 98°. Sie gibt kein Anhydrid. *Ag-Salz*,  $C_9H_{14}O_4Ag_2$ , amorph. Erhitzt man das Imid (s. o.) mit HCl im Rohr 6 Stdn. auf 180°, so entsteht ein Gemisch von cis- und trans-Säure. Letztere geht durch 5stündiges Erwärmen mit Essigsäureanhydrid im Rohr auf 150° in die cis-Säure über.

Fa.

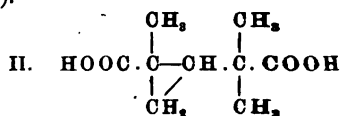
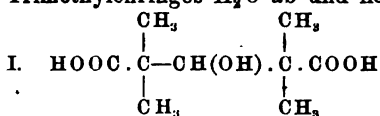
J. J. Michailenko und W. P. Jaworsky. Einwirkung von Zink auf ein Gemisch von Bromisobuttersäureester und Ameisensäureester (II. Abhandlung<sup>1</sup>). — Durch Einw. von Zn auf ein Gemisch von Bromisobuttersäure- und Ameisensäureester erhielt Michailenko<sup>2</sup>) die

<sup>1</sup>) J. russ. phys.-chem. Ges. 32, 328—346. — <sup>2</sup>) Dasselbst 30, 466; JB. f. 1898, S. 1098.

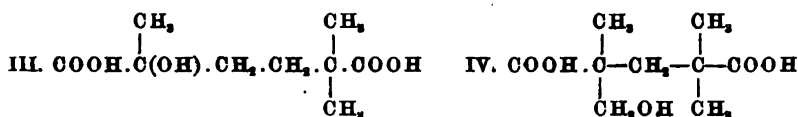


*s-Tetramethyl-β-oxyglutarsäure*,  $\text{HOOC} \cdot \text{C}(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{C}(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{COOH}$ . Schon damals wurden die Säure, ihre Salze und einige ihrer Rkk. untersucht. Jetzt wurde die Einw. von HJ, HBr und  $\text{H}_2\text{SO}_4$  auf die Säure näher studiert. Beim Erwärmen der Oxyglutarsäure im zugeschmolzenen Rohr während 3 bis 4 Stdn. auf 130 bis 135° mit konz. HJ-Säure ( $D = 1,96$ ) entsteht in 25%iger Ausbeute die *s-Tetramethylglutarsäure*,  $\text{COOH} \cdot \text{C}(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{COOH}$ , Smp. 185 bis 186°, nach dem Erstarren schm. sie wieder bei 179°, in kaltem W. schwer l., in heißem besser. Es wurden folgende Salze von ihr dargestellt: *K-Salz*,  $\text{C}_9\text{H}_{14}\text{O}_4\text{K} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ; *Ba-Salz*,  $\text{C}_9\text{H}_{14}\text{O}_4\text{Ba}$  (wahrscheinlich mit 3 Moll.  $\text{H}_2\text{O}$ ); *Pb-Salz*,  $\text{C}_9\text{H}_{14}\text{O}_4\text{Pb} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , schwer l. in W.; *Ag-Salz*, schwer l. in kaltem W., leichter in heißem; *saures K-Salz*,  $\text{C}_9\text{H}_{15}\text{O}_4\text{K}$ , durch Sättigen der Säure mit der Hälfte der zur Neutralisation nötigen KOH-Menge erhalten; *saures Ba-Salz*,  $\text{C}_9\text{H}_{15}\text{O}_4\text{Ba} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , ebenso wie das entsprechende K-Salz erhalten. Beim Erwärmen der Säure mit Acetylchlorid wurde ihr

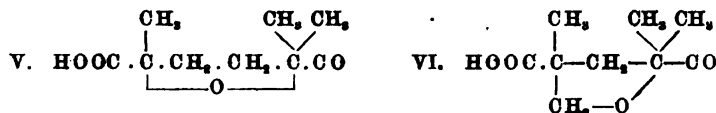
O  
|  
Anhydrid,  $\text{CO}(\text{CH}_3)_2\text{C} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}(\text{CH}_3)_2\text{CO}$ , erhalten, lange, schmale Nadeln, Smp. 86 bis 87°, die beim Kochen mit  $\text{H}_2\text{O}$  die ursprüngliche Säure regenerieren. Bei der Einw. von p-Toluidin auf das Anhydrid bildet sich die *Tolylsäure*,  $\text{COOH} \cdot \text{C}(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$ , Smp. 157 bis 158°. — Der größte Teil der Oxyglutarsäure (75 Proz.) gab beim Erhitzen mit HJ ein Gemisch zweier kristallisierter Säuren, welches bei 116 bis 120° schmolz. Durch mühevollen Kristallisation gelang es endlich eine Säure, Smp. 141 bis 142°, durchsichtige Kristalle zu erhalten. Die andere Säure, deren Smp. wahrscheinlich bei 116 bis 120° liegt, ist nicht ganz rein erhalten worden. Beide Säuren haben die gleiche Zus.  $\text{C}_9\text{H}_{14}\text{O}_4$ , geben die gleichen Ba-Salze und haben sehr nahe beieinander liegende Affinitätskonstanten. Sie sind daher als isomere Lactonsäuren aufzufassen. Beim Erhitzen der s-Tetramethyloxyglutarsäure mit  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (1 konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  : 1  $\text{H}_2\text{O}$ ) oder mit konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  während 3 bis 4 Stdn. auf 135 bis 140° entstand ebenfalls ein Gemisch dieser beiden Lactonsäuren, Smp. 116 bis 120° (im zweiten Falle bei 120 bis 123°). Ebenso bildete sich dieses Gemisch, Smp. 120 bis 124°, beim Erhitzen der Oxyssäure mit HBr ( $D = 1,78$ ) im zugeschmolzenen Rohr. Die Lactonsäuren bilden sich in diesem Falle in fast theoretischer Ausbeute. Durch Kochen mit  $\text{H}_2\text{O}$  werden die Lactonsäuren nicht verändert, mit Basen geben sie aber, wie die Versuche der Hydratation mit KOH,  $\text{Ba}(\text{OH})_2$  und die Analyse des *Ba-Salzes*,  $\text{C}_9\text{H}_{14}\text{O}_4\text{Ba} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ , gezeigt haben, Salze einer zweibasischen Oxyssäure  $\text{C}_9\text{H}_{16}\text{O}_6$ , welche aber nicht die ursprüngliche Oxyssäure ist, denn beim Zers. dieser Salze mit HCl wurde immer die Lactonsäure zurückgewonnen. Die erhaltenen Lactonsäuren müssen daher γ- oder δ-Lactone sein, und bei der Einw. von HJ, HBr und  $\text{H}_2\text{SO}_4$  muß eine isomere Umlagerung stattgefunden haben. Vff. nehmen folgende Vorgänge bei der Rk. an. Unter dem Einfluß dieser Agenzien spaltet die Oxyssäure (I) unter Bildung eines Trimethylenringes  $\text{H}_2\text{O}$  ab und liefert (II).



Dieses Prod. addiert wiederum  $H_2O$  nach zwei verschiedenen Richtungen und liefert die beiden  $\delta$ -Oxysäuren:



Diese liefern, indem sie  $H_2O$  verlieren, die entsprechenden Lactonsäuren:



Die Schwierigkeiten aber, welche mit der Annahme der intermediären Bildung eines Trimethylenringes und der Beteiligung der  $\text{CH}_3$ -Gruppe an der  $H_2O$ -Bildung verbunden sind, veranlaßten die Vff., die Konstitution ihrer Oxysäure noch einmal festzustellen. Sie oxydierten sie daher durch Einleiten von N-Oxyden und erhielten dabei die *Dimethylmalonsäure*,  $\text{C}(\text{CH}_3)_2(\text{COOH})_2$ , die noch durch ihr *Ba-Salz*,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_4\text{Ba} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , und das *Zn-Salz*,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_4\text{Zn} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ , nachgewiesen wurde. Damit ist die Richtigkeit der für die Oxysäure angenommenen Struktur bewiesen. Weitere Untersuchungen sollen zeigen, ob sich die Resultate dieser Arbeit auch auf andere  $\beta$ -Oxysäuren verallgemeinern lassen. *Lw.*

F. H. Howles, Jocelyn F. Thorpe und William Udall.  *$\beta$ -Isopropylglutarsäure und cis- und trans-Methylisopropylglutarsäure*<sup>1)</sup>. — Die Kondensation von  *$\beta$ -Isopropylacrylsäure-Äthylester* (aus  $\alpha$ -Bromisobuttersäureester und Diäthylanilin) mit Natriumcyanacetat ergab  *$\alpha$ -Cyan- $\beta$ -isopropylglutarsäure-Diäthylester*,  $\text{COOC}_2\text{H}_5 \cdot \text{CH}(\text{CN}) \cdot \text{CH}(\text{C}_3\text{H}_7) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5$ , als Öl vom Sdp.  $195^\circ$  und als Nebenprod. ein Öl, welches bei der Dest. unter Gasentw.  *$\gamma$ -Cyan- $\beta$ -isopropylbuttersäure-Äthylester*,  $\text{CN} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{C}_3\text{H}_7) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5$ , Öl vom Sdp.  $234^\circ$ , hinterließ. Der Diäthylester wird durch Einw. von methylalkoh. KOH und nachheriges Ansäuern übergeführt in  *$\beta$ -Isopropylglutarimid*,  $\text{CH}(\text{C}_3\text{H}_7)$

$\cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2$ , aus W. glänzende Platten, Smp.  $120^\circ$ . *Ag-Salz*,  $\text{C}_8\text{H}_{12}\text{O}_2\text{NAg}$ , weiß, kristallinisch. Bei zweistündigem Erhitzen mit 50%iger  $\text{H}_2\text{SO}_4$  auf dem Sandbad oder bei sechstündigem Erhitzen mit HCl auf  $150^\circ$  im Rohr liefert das Imid  *$\beta$ -Isopropylglutarsäure*,  $\text{COOH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{C}_3\text{H}_7) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOH}$ , Nadeln vom Smp.  $100^\circ$ , welche beim Erwärmen mit Acetylchlorid in das flüssige *Anhydrid*,  $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{O}_3$ , Sdp.  $171^\circ$ , übergehen. *Anilid*,  $\text{C}_{14}\text{H}_{19}\text{O}_3\text{N}$ , farblose Platten, Smp.  $121^\circ$ . Die Methylierung des oben erwähnten Kondensationsprod. ergab  *$\alpha$ -Cyan- $\alpha$ -methyl- $\beta$ -isopropylglutarsäure-Diäthylester*,  $\text{COOC}_2\text{H}_5 \cdot \text{C}(\text{CN})(\text{CH}_3) \cdot \text{CH}(\text{C}_3\text{H}_7) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5$ , Öl, Sdp.  $180$  bis  $183^\circ$ . Die Verseifung mit methylalkoh. KOH liefert zunächst das *K-Salz*,  $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}_4\text{NK}_2$ , gelbliches, kristallinisches Pulver, sl. in W., dieses beim Ansäuern und Ausäthern die freie Säure und letztere beim Kochen mit HCl und wiederholtem Ausäthern neben der trans-Säure (s. u.)  *$\alpha$ -Methyl- $\beta$ -isopropyl-*

<sup>1)</sup> Chem. Soc. J. 77, 942—950; vgl. diesen JB., S. 678.

glutarimid,  $\text{CH}(\text{C}_3\text{H}_7) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}(\text{CH}_3)$ , welche in bekannter Weise getrennt werden. Das Imid kristallisiert aus W. in farblosen Nadeln, Smp. 114 bis 115°. *Ag-Salz*,  $\text{C}_9\text{H}_{14}\text{O}_2\text{NAg}$ , weißes, kristallinisches Pulver. Die Hydrolyse des Imids mit 50%iger  $\text{H}_2\text{SO}_4$  führt zur *cis- $\alpha$ -Methyl- $\beta$ -isopropylglutarsäure*,  $\text{COOH} \cdot \text{CH}(\text{CH}_3) \cdot \text{CH}(\text{C}_3\text{H}_7) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOH}$ , aus W. glänzende Platten, Smp. 137°. *Ag-Salz*,  $\text{C}_9\text{H}_{14}\text{O}_4\text{Ag}_2$ , weiß, amorph. Das *Anhydrid*,  $\text{C}_9\text{H}_{14}\text{O}_3$ , ist fest; Platten vom Smp. 44°. *trans- $\alpha$ -Methyl- $\beta$ -isopropylglutarsäure* (s. o.),  $\text{COOH} \cdot \text{CH}(\text{CH}_3) \cdot \text{CH}(\text{C}_3\text{H}_7) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOH}$ , Smp. 101°, geht durch Erhitzen mit Essigsäureanhydrid auf 150° quantitativ in die *cis*-Säure vom Smp. 137° über. — Kondensation von  *$\alpha$ -Methylacrylsäure-Äthylester* mit Äthylnatriumcyanacetat.  *$\gamma$ -Cyan- $\alpha$ -methylbuttersäure-Äthylester*,  $\text{CN} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{CH}_3) \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5$ , bewegliche Fl., Sdp. 210°.  *$\alpha$ -Methylglutarsäure*<sup>1)</sup>,  $\text{COOH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{CH}_3) \cdot \text{COOH}$ , Smp. 76°. — Kondensation von  *$\beta$ -Methylacrylsäure-Äthylester* mit Äthylnatriumcyanacetat.  *$\gamma$ -Cyan- $\beta$ -methylbuttersäure-Äthylester*,  $\text{CN} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{CH}_3) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5$ , bewegliche Fl, Sdp. 205°.  *$\beta$ -Methylglutarsäure*<sup>2)</sup>,  $\text{COOH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{CH}_3) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOH}$ , Smp. 86°. — Kondensation von  *$\beta$ -Methylacrylsäure-Äthylester* mit Äthylnatriumcyanacetat und darauffolgende Behandlung mit Jodmethyl. (Mit H. A. Neale.)  *$\alpha$ -Cyan- $\alpha\alpha'$ -dimethylglutarsäure-Diäthylester*,  $\text{COOC}_2\text{H}_5 \cdot \text{C}(\text{CN})(\text{CH}_3) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{CH}_3) \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5$ , Sdp.<sub>30</sub> 181 bis 185°. *K-Salz*,  $\text{C}_7\text{H}_9\text{O}_4\text{NK}$ ,  *$\alpha\alpha'$ -Dimethylglutarimid*<sup>3)</sup>,  $\text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{CH}_3) \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}(\text{CH}_3)$ , Smp. 173°. *cis- $\alpha\alpha'$ -Dimethylglutarsäure*,  $\text{C}_7\text{H}_{12}\text{O}_4$ , Nadeln, Smp. 127 bis 128°. *Anhydrid*,  $\text{C}_7\text{H}_{10}\text{O}_3$ , Platten, Smp. 94 bis 95°. *trans- $\alpha\alpha'$ -Dimethylglutarsäure*,  $\text{C}_7\text{H}_{12}\text{O}_4$ , Nadeln, Smp. 141°. Gibt kein Anhydrid. *Fa*.

William A. Bone und Charles H. G. Sprankling. Untersuchungen über die alkylsubstituierten Bernsteinsäuren. II. Teil. *s*-Dipropyl-, *s*-Diisopropyl- und  *$\alpha\alpha'$* -Propylisopropylbernsteinsäure<sup>4)</sup>. — Die Darst. der obigen Säuren geschah in der Weise, daß durch Wechselwirkung von Natriumcyanessigsäure-Äthylester und  $\alpha$ -Bromvaleriansäure bzw.  $\alpha$ -Bromisovaleriansäure-Äthylester der Propyl- und der Isopropylcyanbernsteinsäure-Diäthylester in Form von Ölen gewonnen wurden. Diese Öle wurden alsdann in bekannter Weise (Einw. des Alkyljodids auf die Na-Verb.) propyliert bzw. isopropyliert. Die Verseifung geschah in zwei Stadien, zuerst durch Behandlung mit alkoh. KOH, dann durch Auflösen in 50%iger  $\text{H}_2\text{SO}_4$  und Wasserdampfdest. Hierbei geht die *cis*-Säure in Form ihres flüchtigen Anhydrids über, während die *trans*-Säure unverändert zurückbleibt. Alle 6 Säuren sind in W. wl., in A. ll. und geben charakteristische, ebenfalls in W. wl. Ca-Salze. Die *cis*-Säuren sind ll. in Bzl., die *trans*-Säuren wl. oder unl. Beim Erhitzen mit Acetylchlorid gehen alle 6 Säuren in Anhydride über, die *cis*-Säuren leichter als die *trans*-Säuren. Diese Anhydride sind sehr beständig und halten Kochen mit W. ohne wesentliche Veränderung aus. Dagegen lösen

<sup>1)</sup> Vgl. Wislicenus und Limpach, Ann. Chem. 192, 134; JB. f. 1878, S. 720. — <sup>2)</sup> Vgl. Auwers, Köbner und von Meyenburg, Ber. 24, 2888; JB. f. 1891, S. 1632. — <sup>3)</sup> Vgl. Auwers und Thorpe, Ann. Chem. 285, 315; JB. f. 1895, S. 1162. — <sup>4)</sup> Chem. Soc. J. 77, 654—673; I. Teil: daselbst 75, 839; JB. f. 1899, S. 1011.

sie sich leicht in verd. NaOH unter Bildung des Na-Salzes der ursprünglichen Säure. Sie liefern charakteristische Anilide, von denen nur dasjenige der *cis*- $\alpha\alpha'$ -Propylisopropylbernsteinsäure flüssig ist. Beim Erhitzen mit HCl im Rohr auf 180 bis 230° gehen die *cis*- und *trans*-Formen wechselseitig ineinander über, bis schließlich ein Gleichgewichtszustand eintritt. Durch Erhitzen mit Essigsäureanhydrid auf 170° lassen sich die *trans*-Säuren und -Anhydride quantitativ in die *cis*-Anhydride überführen. —  $\beta$ -Propylcyanbernsteinsäure-Diäthylester  $C_{13}H_{19}O_4N$ , Sdp.<sub>19–21</sub> 171°,  $D_4^0$  1,0638,  $\mu_{Na}$  1,4395.  $\beta$ -Isopropylcyanbernsteinsäure-Diäthylester,  $C_{12}H_{19}O_4N$ , Sdp.<sub>19–21</sub> 165 bis 167°,  $D_4^0$  1,0620,  $\mu_{Na}$  1,4413.  $\alpha\beta$ -Dipropylcyanbernsteinsäure-Diäthylester,  $C_{15}H_{25}O_4N$ , Sdp.<sub>19–21</sub> 176 bis 178°,  $D_4^0$  1,0247,  $\mu_{Na}$  1,4440.  $\alpha\beta$ -Diisopropylcyanbernsteinsäure-Diäthylester, Sdp.<sub>19–21</sub> 173 bis 175°,  $D_4^0$  1,0575,  $\mu_{Na}$  1,4492.  $\alpha$ -Propyl- $\beta$ -isopropylcyanbernsteinsäure-Diäthylester, Sdp.<sub>19–21</sub> 175 bis 177°,  $D_4^0$  1,0325,  $\mu_{Na}$  1,4452.  $\alpha\beta$ -Dipropylcyanbernsteinsäure,  $C_{11}H_{17}O_4N$ , weißes, kristallinisches Pulver, Smp. 192°. *trans*-s-Diisopropylbernsteinsäure<sup>1)</sup>,  $C_{10}H_{18}O_4$ , Smp. 226 bis 228°. *Ag-Salz*,  $C_{10}H_{16}O_4Ag_2$ . *Ca-Salz*,  $C_{10}H_{16}O_4Ca + H_2O$ . *Anhydrid*,  $C_{10}H_{16}O_3$ , Fl., Sdp.<sub>752</sub> 263 bis 265°. *Anilid*,  $C_{16}H_{22}O_3N$ , Smp. 201 bis 202°. *cis*-s-Diisopropylbernsteinsäure<sup>1)</sup>, Smp. 171°. *Ag-Salz*,  $C_{10}H_{16}O_4Ag_2$ . *Ca-Salz*,  $C_{10}H_{16}O_4Ca + 4 H_2O$ . *Anhydrid*, farblose Fl., Sdp.<sub>752</sub> 250 bis 260°. *trans*-s-Dipropylbernsteinsäure,  $C_{10}H_{18}O_4$ , Smp. 182 bis 183°. *Ag-Salz*,  $C_{10}H_{16}O_4Ag_2$ . *Ca-Salz*,  $C_{10}H_{16}O_4Ca + 2 H_2O$ . *Anhydrid*, Sdp.<sub>788</sub> 269 bis 274°. *Anilid*, Smp. 184 bis 185°. *cis*-s-Dipropylbernsteinsäure, Smp. 119 bis 121°. *Ag-Salz*,  $C_{10}H_{16}O_4Ag_2$ . *Ca-Salz*,  $C_{10}H_{16}O_4Ca + H_2O$ . *Anhydrid*, Sdp.<sub>788</sub> 266 bis 270°. *Anilid*, Smp. 101 bis 102°. *trans*- $\alpha\alpha'$ -Propylisopropylbernsteinsäure, Smp. 192 bis 194°. *Ag-Salz*,  $C_{10}H_{16}O_4Ag_2$ . *Ca-Salz*,  $C_{10}H_{16}O_4Ca$ . *Anhydrid*, Sdp.<sub>742</sub> 265 bis 272°. *Anilid*, Smp. 147 bis 149°. *cis*- $\alpha\alpha'$ -Propylisopropylbernsteinsäure, Smp. 151 bis 152°. *Ag-Salz*,  $C_{10}H_{16}O_4Ag_2$ . *Ca-Salz*,  $C_{10}H_{16}O_4Ca + 2 H_2O$ . *Anhydrid*, Sdp.<sub>742</sub> 265 bis 275°. *Anilid*, Fl., nicht zum Kristallisieren zu bringen. — Auch die *Dissoziationskonstanten* der 6 neuen und zum Vergleich auch diejenigen einiger schon bekannter Säuren wurden bestimmt und folgende Werte gefunden.

	trans	cis	Ungefähres Verhältnis
s-Dipropylbernsteinsäure . . . . .	0,025	0,049	1 : 2
$\alpha\alpha'$ -Propylisopropylbernsteinsäure . . . . .	0,0147	0,0295	1 : 2
$\alpha\alpha'$ -Methylisopropylbernsteinsäure . . . . .	0,0158	0,066	1 : 4
s-Diisopropylbernsteinsäure . . . . .	0,0108	0,2300	1 : 20
s-Diisopropylbernsteinsäure-Monomethylester	0,0063	0,0115	1 : 2

Fa.

William A. Bone und Charles H. G. Sprankling. Untersuchungen über die alkylsubstituierten Bernsteinsäuren. III. Teil. Dissoziationskonstanten<sup>2)</sup>. — In bekannter Weise<sup>3)</sup> wurden weitere

<sup>1)</sup> Vgl. Hell und Mayer, Ber. 22, 48; JB. f. 1890, S. 1450; Auwers, Ann. Chem. 292, 162; JB. f. 1896, S. 774. — <sup>2)</sup> Chem. Soc. J. 77, 1298—1310. — <sup>3)</sup> Vgl. das vorangehende Referat.

alkylsubstituierte Bernsteinsäuren dargestellt und hauptsächlich auf ihre Dissoziationskonstanten geprüft. A. *s*-Diisobutylbernsteinsäuren. *β*-Isobutylcyanbernsteinsäure-Diäthylester,  $C_{13}H_{21}O_4N$  (aus Natriumcyanessigsäure-Äthylester und *α*-Bromisobutylessigsäure-Äthylester),  $D_4^0$  1,0455,  $\mu_{Na}$  1,4408. *αβ*-Diisobutylcyanbernsteinsäure-Diäthylester,  $C_{17}H_{29}O_4N$ , dickes, fast farbloses Öl, Sdp.<sub>20</sub> 187 bis 189°,  $D_4^0$  1,0128,  $\mu_{Na}$  1,4462. *cis*-*s*-Diisobutylbernsteinsäure,  $C_{12}H_{22}O_4$ , wl. in W., Smp. 97 bis 98°. *Ag-Salz*,  $C_{12}H_{20}O_4Ag_2$ . *Ca-Salz*,  $C_{12}H_{20}O_4Ca \cdot 3H_2O$ , wl. in W. Dissoziationskonstante  $K = 0,056$ . *Anhydrid*, farbloses Öl, Sdp. 280 bis 286°, gibt ein flüssiges *Anilid*. *trans*-*s*-Diisobutylbernsteinsäure,  $C_{12}H_{22}O_4$ , Smp. 193 bis 195°, Dissoziationskonstante  $K = 0,0225$ . *Ag-Salz*,  $C_{12}H_{20}O_4Ag_2$ . *Anhydrid*: Öl, das ein festes *Anilid*, Smp. 134 bis 135°, liefert. Die *trans*-Säure wird durch Erhitzen mit Acetylchlorid oder Essigsäureanhydrid im Rohr auf 180° quantitativ in die *cis*-Säure übergeführt, dagegen ist die letztere sehr beständig und wird durch Erhitzen mit HCl auf 230° gar nicht angegriffen. B. *αα'*-Methylpropylbernsteinsäuren. *β*-Methyl-*α*-propylcyanbernsteinsäure-Diäthylester,  $C_{13}H_{21}O_4N$ , Öl vom Sdp.<sub>24</sub> 169 bis 171°,  $D_4^0$  1,0501,  $\mu_{Na}$  1,4428. *cis*-*αα'*-Methylpropylbernsteinsäure,  $C_8H_{14}O_4$ , Smp. 92 bis 93°, ll. in W., Dissoziationskonstante  $K = 0,0271$ . *Ag-Salz*,  $C_8H_{12}O_4Ag_2$ . *Anhydrid*, flüssig, *Anilid*, Smp. 82 bis 84°. *trans*-*αα'*-Methylpropylbernsteinsäure,  $C_8H_{14}O_4$ , in W. weniger l. als die *cis*-Säure, Smp. 158 bis 160°,  $K = 0,0335$ . *Ag-Salz*,  $C_8H_{12}O_4Ag_2$ . *Anhydrid*, flüssig. *Anilid*, Smp. 166 bis 167°. Die *cis*-Säure wird beim Erhitzen mit HCl im Rohr teilweise in die *trans*-Säure, letztere beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid auf 180° quantitativ in die *cis*-Säure übergeführt. C. *αα'*-Methylisobutylbernsteinsäuren. *β*-Methyl-*α*-isobutylcyanbernsteinsäure-Diäthylester, farblose Öl, Sdp.<sub>35</sub> 186 bis 188°,  $D_4^0$  1,0528,  $\mu_{Na}$  1,4446. *cis*-*αα'*-Methylisobutylbernsteinsäure, Smp. 88 bis 90°,  $K = 0,0427$ . *Anhydrid*, flüssig. *Anilid*, Smp. 94 bis 96°. *trans*-Säure, Smp. 133°,  $K = 0,0236$ . *Anhydrid*, flüssig. *Anilid*, Smp. 132 bis 133°. D. *cis*-*αα'*-Methylisooamylbernsteinsäure<sup>1)</sup>, Smp. 93°,  $K = 0,0385$ . *trans*-Säure<sup>2)</sup>, Smp. 141 bis 142°,  $K = 0,0236$ . E. *Trialkylierte Bernsteinsäuren*. Die Darst. war ganz analog derjenigen der Trimethylbernsteinsäure, die Ausbeute betrug etwa 80 Proz., die Verseifung geschah mit konz. HCl, wobei die Säuren als weiße, kristallinische Pulver erhalten werden. Zur Reinigung wurden sie wiederholt aus konz. HCl oder heißem Bzl. umkristallisiert. *αα*-Dimethyl-*α'*-äthylbernsteinsäure,  $C_8H_{14}O_4$ , Smp. 139 bis 140°,  $K = 0,0566$ . *Ag-Salz*,  $C_8H_{12}O_4Ag_2$ . *αα*-Dimethyl-*α'*-propylbernsteinsäure,  $C_9H_{16}O_4$ , Smp. 145°,  $K = 0,060$ . *Ag-Salz*,  $C_9H_{14}O_4Ag_2$ . *Anhydrid*, flüssig. *Anilid*, Smp. 166 bis 167°. *αα*-Dimethyl-*α'*-isopropylbernsteinsäure,  $C_9H_{16}O_4$ , Smp. 141 bis 142°,  $K = 0,0158$ . *Ag-Salz*,  $C_9H_{14}O_4Ag_2$ . *Anhydrid*, flüssig. *Anilid*, Smp. 197 bis 199°. *αα*-Dimethyl-*α'*-isobutylbernsteinsäure<sup>3)</sup>, Smp. 143 bis 144°,  $K = 0,0432$ . *αα*-Dimethyl-*α'*-isooamylbernsteinsäure,  $C_{11}H_{20}O_4$ , Smp. 143 bis 144°,  $K = 0,0616$ . *Ag-Salz*,  $C_{11}H_{18}O_4Ag_2$ . Zum Schluß werden die vorstehend aufgeführten, sowie

<sup>1)</sup> Vgl. Lawrence, JB. f. 1899, S. 1017. — <sup>2)</sup> Chem. Soc. J. 75, 855; JB. f. 1899, S. 1012. — <sup>3)</sup> Vgl. Lawrence, a. a. O.

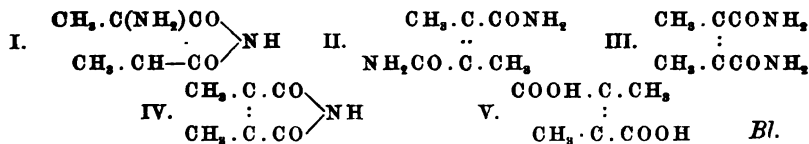
anderweitig bekannte Dissoziationskonstanten substituierter Bernstein-säuren serienweise zusammengestellt und ihre Abhängigkeit von der Konstitution theoretisch erörtert. *Fa.*

A. C. Geitel und G. van der Want. Über das Japanwachs<sup>1)</sup>. — Vff. wiederholen die Untersuchungen Eberhardts über den Japantalg<sup>2)</sup>; beim Verseifen desselben beobachten sie das Auftreten von Önantholgeruch; weiter finden sie darin eine neue Säure, *Japansäure*,  $C_{20}H_{40}(COOH)_2$ , welche beim Erhitzen auf  $200^\circ H_2O$  und  $CO_2$  verliert und in ein Keton  $(C_{10}H_{20})_2CO$  übergeht. *Japansäure*,  $C_{22}H_{42}O_4$ , Smp.  $117,7$  bis  $117,9^\circ$ , K-, Mg-, Ba-Salz. *Keton*,  $C_{21}H_{40}O$ , Smp.  $82$  bis  $83^\circ$ . *Bl.*

### Ungesättigte Säuren mit 4 At. Sauerstoff.

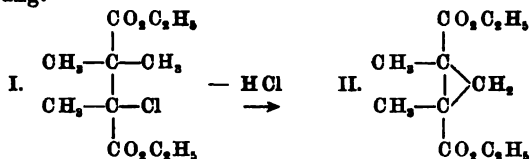
Julius Schmidt. Umwandlung der Maleinsäure in Fumarsäure<sup>3)</sup>. — Vf. glaubt die Annahme von J. Wislicenus stützen zu können, daß eine große Anzahl von Umlagerungen durch sekundäre Zers. intermediärer Additionsprodd. hervorgerufen wird. Es gelingt ihm, *Maleinsäure* in wäss. Lsg. durch salpetrige Säure in Fumarsäure überzuführen, während in äth. Lsg. keine Rk. eintritt. Ein Additionsprod. konnte zwar hier nicht isoliert werden, jedoch bei anderen Körpern mit Äthylensbindung. *Bl.*

Ettore Molinari. Umwandlung von Pyrocinchonsäureanhydrid in die fumaroide Form der Pyrocinchonsäure<sup>4)</sup>. — Körner und Menozzi war es gelungen, die Maleinsäure durch die Asparaginsäure hindurch quantitativ in Fumarsäure zu verwandeln. Auf demselben Wege stellt Vf. die von Bischoff für unmöglich gehaltene fumaroide Form der Pyrocinchonsäure dar. *Pyrocinchonsäureanhydrid* wird in den Ester übergeführt und aus diesem durch alkoh.  $NH_3$  *Amidodimethylbernsteinsäureimid*,  $C_6H_{10}O_2N_2$  (I), Smp.  $168^\circ$ , und das fumaroide *Pyrocinchonsäurediamid*,  $C_6H_{10}O_2N_2$  (II), Smp.  $215^\circ$ , erhalten. Aminodimethylbernsteinsäureimid mit  $Ba(OH)_2$  behandelt, lieferte *Aminodimethylbernsteinsäureanhydrid*,  $C_6H_8O_2N$ , Smp.  $164$  bis  $165^\circ$ , und *Aminodimethylbernsteinsäure*,  $C_6H_{11}O_4N$ ; Ba-Salz,  $C_{12}H_{18}O_7N_2Ba$ . — In der Mutterlauge des Imids findet sich das malenoide *Pyrocinchonsäurediamid*,  $C_6H_{10}O_2N_2$  (III), Smp.  $161^\circ$ , und das *Pyrocinchonsäureimid*,  $C_6H_7O_2N$  (IV), Smp.  $118$  bis  $119^\circ$ ; letzteres wird durch Barytwasser in Ammoniak und die fumaroide *Pyrocinchonsäure*,  $C_6H_8O_4$  (V), Smp.  $152^\circ$ , gespalten. Letztere wurde auch dargestellt aus *Aminodimethylbernsteinsäureanhydrid*, Jodmethyl und KOH.



<sup>1)</sup> J. pr. Chem. [2] 61, 151–156. — <sup>2)</sup> Eberhardt, Inaug.-Dissertation Straßburg 1888. — <sup>3)</sup> Ber. 33, 3241–3243. — <sup>4)</sup> Daselbst, S. 1408–1419.

Vincenzo Paolini. Über eine neue Trimethyldicarbonsäure<sup>1)</sup>. — Vf. beabsichtigte, von dem Chlortrimethylbernsteinester von Komppa<sup>2)</sup> durch Kondensation mit Chloressigsäureester zur Camphoronsäure überzugehen, erhielt aber, als er, etwas abweichend von Komppas Verfahren, Oxytrimethylbernsteinsäureester in Chlf. mit  $\text{PCl}_5$  reagieren ließ und das Rohprod. im Wasserbade bis zum Aufhören der  $\text{HCl}$ -Entw. erwärmte, statt des gewünschten Chlortrimethylbernsteinsäureesters (I) eine an  $\text{HCl}$  ärmere Verb., die er als *Dimethyltrimethyldicarbonsäureester* (II) auffaßt; die Indifferenz gegen  $\text{KMnO}_4$  und Brom spricht gegen Doppelbindung.



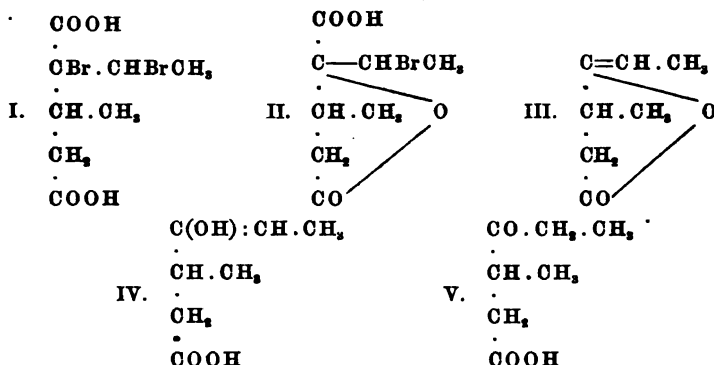
Der neue Ester ist flüssig, Sdp.<sub>16</sub> 110 bis 115°). Durch Verseifung mit 2 Moll. Natriumäthylat wurde daraus die zweibasische *Dimethyltrimethylendicarbonensäure*,  $C_7H_{10}O_4$ , gewonnen, aus w. W. prismatische Kristalle vom Smp. 153 bis 154°. Die genau neutralisierte konz. Lsg. gibt mit Cu-Salzen einen grünen Niederschlag, mit  $FeCl_3$  einen braunroten, mit Ag-, Pb- und Ca-Salzen weiße Niederschläge. Das *Calciumsalz*,  $C_7H_8O_4Ca + H_2O$ , ist besonders charakteristisch wegen der Abnahme seiner Löslichkeit mit steigender Temperatur; in sd. W. ist es fast unl. Durch Einw. von Acetylchlorid wird die Säure in ein *Anhydrid* übergeführt, das sich im Gegensatz zur Säure in P.Ä. löst. Es wurde zwar nicht isoliert, aber durch Überführung in die *Anilsäure*,  $C_7H_5O_3 \cdot NH_2C_6H_5$ , konstatiert, die sich bei Zusatz von Anilin zu der Lsg. in P.Ä. sogleich abscheidet und aus A. in weichen Nadeln vom Smp. 157° kristallisiert. Wird dieselbe einige Zeit auf 170° erwärmt, so geht sie unter Wasserverlust in das entsprechende *Anil*,  $C_{16}H_{13}NO_2$ , über, das aus verd. A. in seidenartigen Nadeln vom Smp. 105° kristallisiert. S.

M. Conrad. Über eine neue Synthese der  $\alpha\alpha$ -Dimethylglutaconsäure<sup>4)</sup>. — In ähnlicher Weise, wie Fittig durch Erwärmen der Paraconsäureester mit Na oder Natriumäthylat zu den isomeren  $\beta\gamma$ -ungesättigten Säuren gelangte und Fichter von der  $\delta$ -Caprolacton- $\gamma$ -carbonsäure zur  $\alpha$ -Äthylidenglutarsäure, stellt Vf. die jüngst von Henrich beschriebene  $\alpha\alpha$ -Dimethylglutaconsäure aus dem Lacton der  $\gamma$ -Oxy- $\alpha\alpha$ -dimethylglutarsäure dar. *Methylester des Lactons der  $\gamma$ -Oxy- $\alpha\alpha$ -dimethylglutaconsäure*,  $C_8H_{12}O_4$ , Smp. 68°; *Ag-Salz der Dimethylglutarsäure*,  $Ag_2C_7H_8O_4$ ; *Ag-Salz des Lactons der Oxydimethylglutarsäure*,  $AgC_7H_8O_4$ .  
Bl.

H. v. Pechmann. Über Dicrotonsäure<sup>6)</sup>. — 2 Moll. Crotonsäure-ester kondensieren sich unter dem Einfluß von alkoholfreiem Na-Methylat oder Na-Äthylat zu dem entsprechenden Dicrotonsäureester, aus welchem

<sup>1)</sup> Gazz. chim. ital. 30, II, 497–505. — <sup>2)</sup> Acta Societatis scientiarum Fennicae XXIV, Nr. 9. — <sup>3)</sup> Der Sdp. gehört einem Ester zu, der noch durch ein chlorhaltiges Nebenprod. verunreinigt ist. — <sup>4)</sup> Ber. 33, 1920–1922. — <sup>5)</sup> Dasselb. S. 3323–3341.

bei der Verseifung Dicrotonsäure resultiert, zuweilen mit etwas Isodicrotonsäure gemengt. Durch  $\text{KMnO}_4$  wird die Dicrotonsäure zu Aldehyd, Essigsäure und Methylbernsteinsäure oxydiert, so daß sie als  $\alpha$ -Äthyliden- $\beta$ -methylglutarsäure,  $\text{COOH} \cdot \text{C} : \text{CH}(\text{CH}_3) \text{CH}(\text{CH}_3) \text{CH}_2 \text{COOH}$ , aufzufassen ist. Für diese Formel sprechen auch ihr Verhalten gegen Br, HBr, die Leichtigkeit der Anhydridbildung und die Ähnlichkeit mit der  $\alpha$ -Äthylidenglutarsäure. Durch Addition von 2 Br gibt die Dicrotonsäure das Dibromid (I), welches leicht unter Abspaltung von HBr in  $\beta$ -Methyl- $\gamma$ -äthyl- $\delta$ -brombutyrolacton- $\gamma$ -carbonsäure,  $\text{C}_8\text{H}_{11}\text{O}_4\text{Br}$  (II), Smp.  $140^\circ$ , übergeht. Wie alle  $\beta$ -gebromten Säuren spaltet das Na-Salz derselben beim Erwärmen NaBr und  $\text{CO}_2$  ab und liefert  $\beta$ -Methyl- $\gamma$ -äthylidenbutyrolacton,  $\text{C}_7\text{H}_{10}\text{O}_2$  (III), Sdp.  $247^\circ$ .



Hieraus resultieren beim Kochen mit  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  eine Oxysäure,  $\text{C}_7\text{H}_{12}\text{O}_8$  (IV), und durch Umlagern dieser eine Ketosäure,  $\text{C}_7\text{H}_{12}\text{O}_8$ ,  $\beta\delta$ -Dimethyl-lävulinsäure (V). Dicrotonsäure addiert HBr zu  $\alpha$ -Bromäthyl- $\beta$ -methylglutarsäure,  $\text{COOH} \cdot \text{CH}(\text{CHBrCH}_3) \text{CH} \cdot \text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \text{COOH} = \text{C}_8\text{H}_{13}\text{O}_4\text{Br}$ , daraus wird beim Erwärmen  $\beta$ -Methyl- $\gamma\delta$ -hexensäure,  $\text{CH}_3 \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{CH}(\text{CH}_3) \text{CH}_2 \cdot \text{COOH} = \text{C}_7\text{H}_{12}\text{O}_5$ , Sdp.  $209$  bis  $210^\circ$ , und aus dieser durch Oxydation Methylbernsteinsäure gebildet. Als Reduktionsprod. der Dicrotonsäure tritt  $\alpha$ -Äthyl- $\beta$ -methylglutarsäure,  $\text{COOH} \cdot \text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5) \text{CH} \cdot (\text{CH}_3) \text{CH}_2 \cdot \text{COOH} = \text{C}_8\text{H}_{14}\text{O}_4$ , Smp.  $100$  bis  $101^\circ$ , auf. Dicrotonsäuredimethylester ( $\alpha$ -Äthyliden- $\beta$ -methylglutarsäuredimethylester),  $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}_4$ , Sdp.  $15$  bis  $120^\circ$  (auch aus Dicrotonsäure und Diazomethan dargestellt). Dicrotonsäurediäthylester,  $\text{C}_{12}\text{H}_{20}\text{O}_4$ , Sdp.  $18$  bis  $137,5^\circ$ ; Dicrotonsäure,  $\text{C}_8\text{H}_{12}\text{O}_4$ , Smp.  $129^\circ$ , Sdp.  $21$  bis  $210^\circ$ ; Ba-Salz,  $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{O}_4\text{Ba} + \text{H}_2\text{O}$ ; Dicrotonsäureanhydrid,  $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{O}_3$ , Smp.  $38$  bis  $39^\circ$ , Sdp.  $760$  bis  $300^\circ$ , Sdp.  $16$  bis  $173^\circ$ ; Dicrotonäthylestersäure,  $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}_4$ , Sdp.  $16$  bis  $174^\circ$ ;  $\alpha$ -Äthyliden- $\beta$ -methylglutaranilsäure,  $\text{C}_{14}\text{H}_{17}\text{O}_3\text{N}$ , Smp.  $178$  bis  $179^\circ$ ;  $\beta\delta$ -Dimethyl-lävulinsäure,  $\text{C}_7\text{H}_{12}\text{O}_8$ , Sdp.  $20$  bis  $153$  bis  $154^\circ$  (auch aus  $\alpha\alpha_1$ -Dimethylacetonidcarbonsäuretriäthylester dargestellt);  $\beta\delta$ -Dimethyl-lävulinsäuresemicarbazon,  $\text{C}_8\text{H}_{15}\text{O}_5\text{N}_3$ , Smp.  $152^\circ$ ; Lävulinsäuresemicarbazon,  $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{O}_5\text{N}_3$ , Smp.  $183$  bis  $184^\circ$ ;  $\beta$ -Methyl- $\gamma\delta$ -dibromhexansäure,  $\text{C}_7\text{H}_{12}\text{O}_5\text{Br}_2$ , Smp.  $135$  bis  $136^\circ$ . Bl.

J. Addyman Gardner. Notiz über Bromderivate der Pyrocamphensäure<sup>1)</sup>. — Bei Einw. von Halogen in Ggw. von P auf genannte

<sup>1)</sup> Chem. News 81, 116.



Säure werden zwei isomere Säuren erhalten. So gelangt man zu einer  $\alpha$ - und  $\beta$ -*Brompyrocampheensäure*,  $C_9H_{13}O_4Br$ , wenn man auf obige Säure erst  $PCl_5$  bzw. P und dann Br einwirken läßt. Das in W. gegossene Rk.-Prod. trennt man mittels Bzl.  $\alpha$ -*Brompyrocampheensäure* bildet aus Bzl. oder Chlf. ein sehr leichtes weißes, bei  $167^\circ$  schm. Kristallpulver. Die Säure ist zweibasisch und bildet ll. Na-, Ba- und  $NH_4$ -Salze. Ihr *Anhydrid*,  $C_9H_{11}O_3Br_2$ , entsteht, wenn man Acetylchlorid oder Essigsäureanhydrid auf die Säure einwirken läßt. Tafeln (aus Bzl.), Smp.  $226$  bis  $227^\circ$ , ll. in Ä. Die  $\beta$ -*Brompyrocampheensäure* ist weniger in Bzl. l. als die isomere  $\alpha$ -Säure, findet sich in den Mutterlaugen der letzteren. Weiße, kristallinische, bei  $207$  bis  $208^\circ$  schm. Substanz. *Baryumsalz*,  $(C_9H_{13}O_4Br)_2Ba + 4 H_2O$ . Beim Erhitzen der  $\alpha$ -*Brompyrocampheensäure* mit  $10\%$ igem KOH entsteht  $\alpha$ -*Hydroxypyrocampheensäure*,  $C_9H_{13}(OH)O_4$ , farblose Kristalle, Smp.  $206$  bis  $207^\circ$ , wl. in Bzl., Chlf.,  $CS_2$ , ll. in Essigäther und heißem W. Der genannten Säure ist noch ein öliges Prod., vermutlich eine ungesättigte Säure, beigemischt. Tr.

James Walker und John K. Wood. Konfiguration der Camphersäuren<sup>1)</sup>. — *l*-*Isocampheensäure*, dargestellt nach der Methode von Marsh<sup>2)</sup>, zeigte den Smp.  $172,5^\circ$ ,  $[\alpha]_D - 46,2^\circ$  (in  $10\%$ iger alkoh. Lsg.) und die Dissoziationskonstante  $0,00160$ , der *o*-*Äthylester*<sup>3)</sup> den Smp.  $73,5^\circ$ ,  $[\alpha]_D - 46,28^\circ$  und  $K = 0,00065$ , der flüssige *Diäthylester*<sup>3)</sup> für sich  $[\alpha]_D - 49,8^\circ$ , in  $10\%$ iger alkoh. Lsg. —  $50,4^\circ$ . Der *Allo-Äthylester* wurde durch partielle Verseifung des Diäthylesters in Form einer gelblichen, dicken Fl. erhalten: Sdp.<sub>12</sub>  $176^\circ$ , D.<sub>16</sub>  $1,092$ ,  $[\alpha]_D - 22,9^\circ$  (in  $10\%$ iger alkoh. Lsg.). Sein *Na-Salz* wurde in wäss. Lsg. elektrolysiert. Das ölige Rk.-Prod. zeigte eine starke Rechtsdrehung. Daraus wird geschlossen, daß das allo-asymmetrische C-Atom in der d-Campheensäure und in der *l*-Isocampheensäure dieselbe Konfiguration hat. Den vier *Camphersäuren* kommen wahrscheinlich die folgenden Konfigurationen zu:

	d-Camphe- säure	l-Camphe- säure	d-Isocamphe- säure	l-Isocamphe- säure	
Ortho . . .	R	L	R	L	
Allo . . .	R'	L'	L'	R'	Fa.

James Walker. Die Konstitution der Camphersäure<sup>4)</sup>. — Unter Berücksichtigung der seither bekannten Tatsachen, der Resultate seiner elektrolytischen Versuche<sup>5)</sup>, sowie der Dissoziationskonstanten der verschiedenen Camphersäuren und ihrer Derivate kommt Vf. zu dem Schluß, daß die Perkin-Bouveaultsche Formel  $CH_2 \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)_2 \cdot C(CH_3)(COOH) \cdot CH(COOH)$  die größte Wahrscheinlichkeit für sich hat, daß somit die *Camphersäure* als ein Derivat der Bernsteinsäure aufzufassen ist. Fa.

G. Blanc. Über die Konstitution der Camphersäure und die Wanderungen, welche sich in ihrem Molekül vollziehen<sup>6)</sup>. — Vf. hat

<sup>1)</sup> Chem. Soc. J. 77, 383—390. — <sup>2)</sup> Chem. News 60, 307; JB. f. 1889, S. 1778 ff. — <sup>3)</sup> Compt. rend. 113, 891; JB. f. 1891, S. 1551. — <sup>4)</sup> Chem. Soc. J. 77, 390—400. — <sup>5)</sup> Vgl. die vorangehenden Referate. — <sup>6)</sup> Compt. rend. 131, 803—806.

**Sechs Vorträge**  
über das  
**thermodynamische Potential**  
und seine Anwendungen auf chemische und physikalische  
Gleichgewichtsprobleme,  
eingeleitet durch zwei Vorträge über „Nichtverdünnte Lösungen“ und  
über den „Osmotischen Druck“  
von **J. J. van Laar.**

gr. 8. Preis geh. 3,50 *M.*, geb. in Lwbd. 4,20 *M.*

**Die Fabrikation**  
des  
**Russes und der Schwärze**  
aus Abfällen und Nebenprodukten,  
mit besonderer Berücksichtigung der  
**Entfärbungskohle.**

Nach dem gegenwärtigen Stande dieser Industrie und unter Benützung  
der besten Quellen bearbeitet von

**Dr. Hippolyt Köhler,**

Betriebsdirektor der Rütgerswerke - Aktiengesellschaft, Berlin.

**Zweite vermehrte Auflage.** Mit 96 in den Text eingedruckten  
Abbildungen. gr. 8. Preis geh. 10 *M.*

**Kleine Sammlung**  
**wissenschaftlicher Wetterregeln.**

Von **Dr. W. A. Michelson,**

Professor der Physik und Meteorologie an der Landwirtschaftlichen Hochschule  
zu Moskau.

8°. Preis geh. 25 Pfennig.

**J. G. Gentile's**  
**Lehrbuch der Farbenfabrikation.**

Anweisung zur Darstellung, Untersuchung und Verwendung  
der im Handel vorkommenden Malerfarben.

Zum Gebrauch für **Farben-, Tusch-, und Tapetenfabrikanten, Chemiker,**  
**Techniker, Kaufleute, Maler, Koloristen** und andere **Farbenkonsumenten.**

**Dritte umgearbeitete und stark vermehrte Auflage**

herausgegeben von

**Dr. A. Buntrock.**

**Erster Band. Die Erdfarben.** Mit 102 in den Text eingedruckten Abbil-  
dungen. gr. 8. Preis geh. 5 *M.*

Verlag von **Friedrich Vieweg & Sohn** in **Braunschweig**.

---

# Post's Chemisch-technische Analyse.

**Handbuch der analytischen Untersuchungen**  
zur Beaufsichtigung  
chemischer Betriebe, für Handel und Unterricht.

Unter Mitwirkung von **J. Becker, H. Benedict, C. Bleisch, Bokemüller, C. Engler, W. Fahrion, R. Frühling, H. Hanow, J. Helle, E. Herbst, H. Kast, R. Kissling, W. Kolb, B. Kullisch, H. Langbein, A. Ledebur, Chr. Nussbaum, E. Parow, M. Philip, F. Rothenbach, E. Schaefer, G. Schultz, L. Ubbelohde, H. Vogel, J. H. Vogel, P. Wagner, und dem Tonindustrie-Laboratorium (H. Seger & E. Gramer).**

**In dritter vermehrter und verbesserter Auflage**  
herausgegeben von

**Professor Dr. Bernhard Neumann,**

Großherzoglich technische Hochschule, Darmstadt.

Mit zahlreichen in den Text eingedruckten Abbildungen. gr. 8. geh.

**Zunächst erschien:**

**Heft 1 des ersten Bandes:** Wasser und Abwässer, Brennstoffe, Pyrometrie, Rauch-, Heiz- und Kraftgase. Preis 4,80 *M.*

**Heft 1 des zweiten Bandes:** Kalk, Kalksandsteine, Zement, Gips, Tonwaren, Glas, Glasuren. Preis 5,50 *M.*

---

## Handbuch der Sprengarbeit

von **Oscar Guttmann,**

Ingenieur-Konsulent in London, Mitglied verschiedener Ingenieur- und gelehrter Institute.

**Zweite Auflage.** Mit 146 Abbildungen im Text und auf 4 Tafeln sowie zwei Tabellen. gr. 8. Preis geh. 6 *M.*, geb. 7 *M.*

---

## Jahrbuch der Chemie.

Bericht über die wichtigsten Fortschritte der reinen und angewandten Chemie

unter Mitwirkung von **H. Beckurts-Braunschweig, C. A. Bischoff-Riga, Alfred Coehn-Göttingen, M. Delbrück-Berlin, J. M. Eder-Wien, Th. Fischer-Berlin, P. Friedländer-Wien, C. Haussermann-Stuttgart, A. Herzfeld-Berlin, K. A. Hofmann-München, W. Küster-Stuttgart, J. Lewkowitsch-London, A. Morgen-Hohenheim, M. Nierenstein-Liverpool, F. Quincke-Leverkusen** herausgegeben von


**Richard Meyer**

Braunschweig.

**Fünfzehnter Jahrgang. 1905.**

Preis geh. 14 *M.*; geb. in Lawd. 15 *M.*; geb. in Halbfranz 16 *M.*

---

 Diesem Hefte sind beigegeben: Drei Prospekte der Verlagsbuchhandlung **Friedr. Vieweg & Sohn** in **Braunschweig**, betr. 1. **Escherich, Die Ameise.** — 2. **Cohnheim, Chemie der Eiweißkörper.** — 3. **Köhler, Chemie u. Technologie der natürlichen und künstlichen Asphalte.**

**Jahresbericht**  
über die Fortschritte der  
**C H E M I E**  
und verwandter Teile anderer Wissenschaften

Begründet von

**J. Liebig und H. Kopp**

unter

Mitwirkung namhafter Fachgenossen

herausgegeben von

**G. Bodländer, W. Kerp**

und

**J. Troeger**

**Für 1900**

---

**V i e r t e s   H e f t**

(Ausgegeben März 1907)

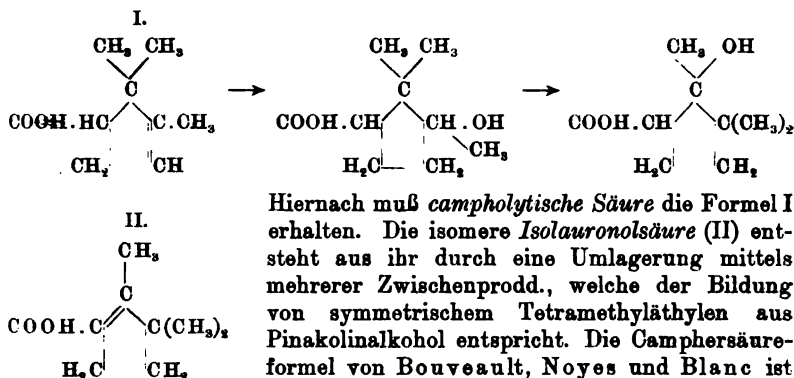
---

**Braunschweig**  
Druck und Verlag von Friedrich Vieweg und Sohn  
**1907**

## Verzeichnis der Herren Mitarbeiter dieses Heftes.

<i>Bl.</i>	bezeichnet	Dr. <i>Bollenbach</i> in Münster in Westfalen.
<i>B.</i>	"	Dr. <i>P. Breuß</i> in Essen a. d. Ruhr.
<i>Bsch.</i>	"	Dr. <i>A. Busch</i> in Braunschweig.
<i>Dz.</i>	"	Privatdozent Dr. <i>Hugo Ditz</i> in Brünn.
<i>Fa.</i>	"	Dr. <i>W. Fahrion</i> in Höchst am Main.
<i>Fro.</i>	"	Professor Dr. <i>E. Fromm</i> in Freiburg im Breisgau.
<i>Ht.</i>	"	Professor Dr. <i>E. Hjelt</i> in Helsingfors.
<i>Lw.</i>	"	Dr. <i>J. Lewin</i> in Moskau.
<i>Oett.</i>	"	Dr. <i>K. Oettinger</i> in Wien.
<i>Op.</i>	"	Dr. <i>S. Oppenheimer</i> in Abbadia San Salvatore (Italien).
<i>P. R.</i>	"	Dr. <i>P. Rona</i> in Berlin.
<i>Rh.</i>	"	Dr. <i>W. Roth</i> in Breslau.
<i>S.</i>	"	Geh. Reg.-Rat Prof. Dr. <i>H. Salkowski</i> in Münster i. W.
<i>Stlm.</i>	"	Dr. <i>G. Stalman</i> in Düsseldorf.
<i>Tr.</i>	"	Professor Dr. <i>J. Troeger</i> in Braunschweig.
<i>Wt.</i>	"	Dr. <i>A. Weltner</i> in Winkel im Rheingau.

die optisch-inaktive campholytische Säure, die nach Walker aus Isolauronolsäure dargestellt war, oxydiert (vgl. den vorhergehenden Artikel) und hierbei in Übereinstimmung mit Tiemann<sup>1)</sup>, der jedoch optisch-aktive Säure benutzte, ein bei 114 bis 115° schm. Lacton (*Campholytolacton* Tiemann) und *Dimethyltricarballysäure*<sup>2)</sup> (Smp. 156 bis 157°) erhalten.



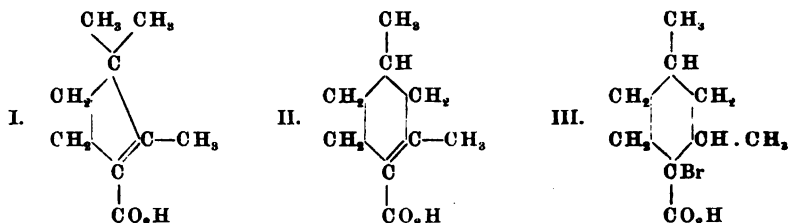
Hiernach muß *campholytische Säure* die Formel I erhalten. Die isomere *Isolauronolsäure* (II) entsteht aus ihr durch eine Umlagerung mittels mehrerer Zwischenprodd., welche der Bildung von symmetrischem Tetramethyläthylen aus Pinakolinalkohol entspricht. Die Camphersäureformel von Bouveault, Noyes und Blanc ist danach nicht mehr aufrecht zu erhalten. S.

G. Blanc. Einwirkung des Aluminiumchlorids auf Camphersäureanhydrid<sup>3)</sup>. — Vf. hat die Rückstände der Bereitung von Isolauronolsäure durch Einw. von  $\text{AlCl}_3$  auf Camphersäureanhydrid untersucht und darin außer weiteren Anteilen von Isolauronolsäure unverändertes Camphersäureanhydrid und zurückgebildete Camphersäure gefunden, außerdem aber ein bei 140 bis 145° (20 mm) sd. Öl (450 g aus 4 kg ursprünglich angewendeten Camphersäureanhydrids), das durch zahlreiche Behandlungen mit  $\text{KHCO}_3$  in einen sauren und einen neutralen Anteil zerlegt wurde. 1. Da eine vollständige Trennung der im ersteren enthaltenen Säuren nicht gelang, wurde zur Zerstörung der ungesättigten Säuren mit  $\text{KMnO}_4$  oxydiert und das Prod. mit Wasserdampf behandelt. Im Rückstande blieben Isolauronsäure, Dimethylhexanon-säure, Dimethylbernsteinsäure und Oxalsäure, lauter Oxydationsprodd. der Isolauronolsäure. Der flüchtige Anteil enthielt eine Säure,  $\text{C}_9\text{H}_{16}\text{O}_2$ , perlmutterglänzende Blättchen vom Smp. 76 bis 77°, die inzwischen auch von W. H. Perkin, der dieselbe Untersuchung ausführte, als *Hexahydroxyylsäure*,  $\text{C}_6\text{H}_7(\text{CH}_3)_2\text{COOH}$ , erkannt ist. Das Chlorid derselben gab mit  $\text{NH}_3$  ein bei 190° schm. *Amid*,  $\text{C}_9\text{H}_{15}\text{O} \cdot \text{NH}_2$  (feine Nadeln, wl. in P. Ä., mäßig in A.), und bei der Behandlung mit Brom und nachherigem Eingießen in absoluten A. den Ester  $\text{C}_9\text{H}_{14}\text{BrCO}_2\text{C}_2\text{H}_5$ , eine pfefferartig riechende Fl. vom Sdp.<sub>25</sub> 130 bis 132°. Durch Verseifung desselben mit alkoh. KOH wird eine Säure,  $\text{C}_9\text{H}_{14}\text{O}_2$ , erhalten, verschieden von Isolauronolsäure, die auch von W. H. Perkin erhalten und als *Tetrahydroxyylsäure*,  $\text{C}_6\text{H}_7(\text{CH}_3)_2\text{COOH}$ , erkannt ist. Sie kristallisiert aus verd. A. in kleinen Prismen vom Smp. 108 bis 110°, ll. in organischen Lösungsmitteln und entfärbt, in Soda gelöst,  $\text{KMnO}_4$ . Ihr *Amid*,  $\text{C}_9\text{H}_{13}\text{O}$

<sup>1)</sup> Ber. 33, 2935; dieser JB., S. 654. — <sup>2)</sup> Vgl. diesen JB., S. 711. —

<sup>3)</sup> Bull. soc. chim. [3] 23, 27—32 u. 693—695.

.NH<sub>2</sub>, bildet feine Nadeln vom Smp. 163°, ziemlich l. in A., wl. in Bzl. und P.Ä. Ferner resultiert eine gesättigte flüssige Säure, C<sub>9</sub>H<sub>16</sub>O<sub>9</sub>, wahrscheinlich ein Gemenge von Hexahydroxylysäure mit ihrem flüssigen cis-trans-Isomeren. Vf. hält die Tetrahydroxylysäure (II) für ein Umwandlungsprod. der Isolaunonsäure (I); die Hexahydroxylysäure entsteht aus ersterer durch weitere Hydrierung (Wirkung des AlCl<sub>3</sub>), die gebromte (III) durch Anlagerung von HBr.



2. Der neutrale Anteil enthält ein lactonartig riechendes Öl, die Verb. C<sub>9</sub>H<sub>14</sub>O<sub>9</sub>, vom Sdp.<sub>30</sub> 125 bis 135°, unl. in W., l. in den organischen Solventien, ebenso in w. Alkalilsgg. W. H. Perkin hat dieselbe Substanz gefunden und *ψ-Campholacton* genannt. Perkins Säure, C<sub>11</sub>H<sub>16</sub>O<sub>9</sub>, konnte Vf. nicht auffinden. S.

### Säuren mit 5 At. Sauerstoff.

A. Hilger. Eine Methode der quantitativen Bestimmung der Äpfelsäure<sup>1)</sup>. — Äpfelsäure scheidet in neutraler oder schwach alkalischer Lösung aus Palladiumchlorid regulinisches Pd ab (1 g Säure = 0,294 g Pd), ähnlich reagieren Glycerinsäure und Glycolsäure, dagegen sind Weinsäure, Citronensäure, Bernsteinsäure und Oxalsäure ohne Einw. Will man Äpfelsäure z. B. im Wein bestimmen, so destilliert man zuerst A. und die flüchtigen Säuren ab, entfernt durch Schütteln mit Tierkohle Farbstoffe und Gerbstoff und fällt aus der Lsg. mit basischem Bleiacetat die Fruchtsäuren. Der Bleiniederschlag wird in Essigsäure gelöst und durch Zusatz von Soda das Pb aus schwach alkalischer Lsg. niedergeschlagen; die Lsg. wird dann mit 2%iger Palladiumchloridlösung versetzt und mit Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> neutralisiert. Beim Schütteln scheidet sich Pd unter CO<sub>2</sub>-Entw. ab. Man säuert schwach an, erhitzt 1½ Stunde auf dem Wasserbade, filtriert und trocknet das Metall.

Bsch.

Fr. Fichter und Sylvain Hirsch. Zur Kenntnis des β-Lactons der asymmetrischen Dimethyläpfelsäure<sup>2)</sup>. — Die β-Lactone spalten bei höherer Temperatur, meistens schon beim Kochen mit W. CO<sub>2</sub> ab und gehen in ungesättigte Verbb. über, so daß sie kaum faßbar sind. Nun wollten v. Baeyer und Villiger aus der Monobromdimethylbernsteinsäure durch Behandlung mit Ag<sub>2</sub>O und H<sub>2</sub>O eine β-Lactonsäure erhalten haben, welche unzersetzt destillieren soll. Die Vff. wiederholten diese

<sup>1)</sup> Verh. d. Vers. Deutsch. Naturf. u. Ärzte 1899, S. 668—669; Ref. Chem. Centr. 71, II, 597—598. — <sup>2)</sup> Ber. 33, 3270—3276.

Versuche und fanden, daß das  $\beta$ -Lacton der asymmetrischen Dimethyläpfelsäure beim Destillieren im Vakuum zwar keine  $\text{CO}_2$  abspaltet, sich aber in das isomere Anhydrid der asymmetrischen Dimethyläpfelsäure umlagert.

Bl.

E. E. Blaise. Über die  $\alpha\alpha\beta$ -Trimethyl- $\beta$ -oxyadipinsäure<sup>1)</sup>. — Vf. erhielt das Lacton der  $\alpha\alpha\beta$ -Trimethyl- $\beta$ -oxyadipinsäure folgendermaßen. Lävulinsäuremethylester (65 g) wird in einem Literkolben mit (40 g) feinem Zink erwärmt und (100 g) Bromisobuttersäuremethylester in 4 Anteilen zugefügt. Die einmal eingeleitete Rk. setzt sich spontan fort. Die nach der Rk.  $(\text{CH}_3)_2\text{CBr}-\text{CO}_2\text{CH}_3 + \text{CH}_3-\text{CO}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CO}_2\text{CH}_3 + \text{Zn} = \text{CH}_3\text{CO}_2-\text{C}(\text{CH}_3)_2-\text{C}(\text{O}-\text{ZnBr})(\text{CH}_3)-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CO}_2\text{CH}_3$  gebildete Zinkverb. wird mit 2 Voll. 20%iger Schwefelsäure zers. und das abgeschiedene Öl 12 Stunden mit 2 Voll. Salzsäure (1 HCl : 1 W.) geschüttelt. Man neutralisiert dann nahezu, hebt die äth. Schicht ab, behandelt sie nochmals mit HCl, wäscht sie mit verd. Sodalösung, trocknet und destilliert im Vakuum. Der so nach der Rk.  $2\text{CH}_3\text{CO}_2-\text{C}(\text{CH}_3)_2-\text{C}(\text{OZnBr})(\text{CH}_3)-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CO}_2\text{CH}_3 + 2\text{H}_2\text{O} = 2\text{CH}_3\text{CO}_2$

$-\text{C}(\text{CH}_3)_2-\text{C}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CO} + 2\text{CH}_4\text{O} + \text{ZnO} + \text{ZnBr}_2$  erhaltene Trimethyladipolactonsäuredimethylester ist eine leichtgelbliche Fl. vom Sdp.<sub>19</sub> 162 bis 165°, D.<sub>20</sub><sup>9</sup> = 1,1338, unl. in W. Mit Lävulinsäureäthylester wird dasselbe Prod. erhalten, was die Konstitutionsformel erklärt. Die Ausbeute beträgt nur 15 bis 17 Proz. der theoretischen; es entstehen zugleich Isobuttersäureester und kompliziertere Kondensationsprodd. Alkalien zers. den Ester vollständig in Lävulinsäure und Isobuttersäure; kocht man 15 bis 20 Stunden mit 2 Tln. HCl und 1 Tl. W., so wird er verseift. Die freie Trimethyladipolactonsäure,  $\text{CO}_2\text{H}$

$-\text{C}(\text{CH}_3)_2-\text{C}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CO}$ , kristallisiert aus Methylalkohol oder W. in schönen Prismen vom Smp. 108 bis 109°, ll. in Chlf., wl. in Bzl. Ihr Bleisalz kristallisiert aus W. in schwer l. schönen Nadeln. Der Äthylester konnte bemerkenswerterweise mittels A. oder HCl oder  $\text{H}_2\text{SO}_4$  nicht erhalten werden, sondern nur durch Erhitzen des Na-Salzes mit Jodäthyl und A. auf 100° im Rohr. Leichtgelbliche Fl. vom Sdp. 287 bis 289°. Die Säure ist wenig beständig, sie beginnt gegen 175° sich unter Entw. von  $\text{CO}_2$  zu zers., teilweise auch schon beim Kochen mit HCl, also bei ihrer Darst. Bei der Zers. entsteht gleichzeitig Isopropyl-

$-\text{C}(\text{CH}_3)_2-\text{C}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CO}$ , und die isomere Dimethylhexensäure,  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{COOH}$ . Letztere bildet sich fast ausschließlich bei sehr langsamer Dest. der Adipolactonsäure. Farblose Fl. vom Sdp. 236 bis 237°, sehr wl. in W. Gibt mit Brom in  $\text{CS}_2$  ein Dibromid, das aus Bzl. in Blättchen vom Smp. 141 bis 142° (unter Zers.) kristallisiert, mit HBr ein Bromhydrat vom Smp. 132° (unter Zers.). Der Äthylester, aus dem Na-Salz mit  $\text{C}_2\text{H}_5\text{J}$  bereitet, sd. bei 204 bis 206° und riecht schwach nach Amylacetat. Das Isopropylvalerolacton entsteht bei schneller Dest. der Adipolactonsäure, sowie

<sup>1)</sup> Bull. soc. chim. [3] 23, 425—430; Compt. rend. 130, 1033—1036.



beim Erhitzen der Dimethylhexensäure mit HBr. Neutrale Fl. von süßem und schwach campherartigem Geruch, unl. in W. und Sodalg. l. in sd. Alkalien, Sdp. 234 bis 236°. S.

Rudolph Fittig. Bildung von Oxalessigsäure bei der Oxydation mit übermangansaurem Kalium in alkalischer Lösung<sup>1)</sup>. — Fenton und Jones<sup>2)</sup> erhielten aus Äpfelsäure und  $H_2O_2$  die Oxalessigsäure als beständige und leicht isolierbare Säure. Dieser Umstand veranlaßte Vf., gemeinsam mit Schwärtzlin die Oxydation der *Tetraconsaure* mit  $KMnO_4$  in alkalischer Lsg. aufs neue zu studieren. Während frühere Versuche nur zu Aceton, Oxalsäure und Essigsäure geführt hatten, wird jetzt neben Aceton nur *Oxalessigsäure* erhalten, deren Eigenschaften mit den Angaben von Fenton und Jones genau übereinstimmen. Bl.

Henry J. Horstman Fenton und Humphrey Owen Jones. Beziehungen von Oxalessigsäure<sup>3)</sup>. — Vf. haben ihre Untersuchungen über die Eigenschaften und Beziehungen der freien *Oxalessigsäure*, die aus Äpfelsäure durch Oxydation in Ggw. von Ferroion erhalten wird, fortgesetzt. Es werden die Beziehungen dieser Säure zur Dihydroxymaleinsäure und Dihydroxyweinsäure besprochen und wird das Verhalten der Säure gegen  $NH_3$ , Anilin, Hydrazin, Phenylhydrazin, Hydroxylamin und Harnstoff berücksichtigt. Es zeigte sich, daß das Hydrazon der Oxalessigsäure beim Erhitzen mit W.  $CO_2$  verliert, indem das Hydrazon der *Brenztraubensäure* entsteht. Wenn hingegen genügende Konz. von H-Ionen vorhanden ist, so wird diese Veränderung verhindert und das Hydrazon geht unter Wasserverlust in die *Phenylpyrazoloncarbon-säure* von Wislicenus über. Tr.

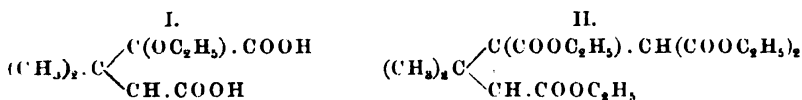
Henry J. Horstman Fenton und H. O. Jones. Oxalessigsäure<sup>4)</sup>. — 1 Mol. Äpfelsäure, in möglichst wenig W. gelöst und mit etwa  $\frac{1}{8}$  At. Fe in Form des schwefelsauren, essigsauren oder äpfelsauren Oxydulsalzes gemischt, wird unter Kühlung mit Eis und Salz mit 20%igem  $H_2O_2$  (1 At. O) allmählich versetzt. Die blutrote Fl. wird nach vorsichtigem Zusatz von  $\frac{1}{20}$  Vol. konz.  $H_2SO_4$  wiederholt mit Ä. ausgeschüttelt. Die aus der äth. Lsg. erhaltene *Oxalessigsäure*,  $C_4H_4O_6$ , bildet nach dem Umlösen weiße, prismatische Kristalle vom Smp. 176 bis 180° (Zers.). wl. in W., l. in Ä., ll. in A. und Aceton. Sie ist sehr unbeständig und geht schon beim Kochen mit W. unter  $CO_2$ -Abspaltung in *Brenzweinsäure* über. *Ba-Salz*,  $C_4H_2O_6Ba + 2H_2O$ , weißer Niederschlag. *Methylester*,  $C_2H_2O(COOCH_3)_2$ , durchscheinende Prismen, Smp. 77°. *Hydrazon*,  $COOH.CH_2.C(N_2HC_6H_5).COOH$ , farblose, schräge Prismen, zers. sich bei 95 bis 100°, Smp. des gelben Zers.-Prod. 182 bis 183°. Beim Erwärmen mit verd.  $H_2SO_4$  geht das Hydrazon über in *1-Phenyl-5-pyrazolon-3-monocarbonsäure*,  $C_{10}H_8O_3N_2$ , zers. sich bei etwa 243°, Smp. ungefähr 260°<sup>5)</sup>. *Hydrazon des Methylesters*, farblose, durchscheinende Platten. Smp. 117°. Bei der Oxydation mit  $H_2O_2$  in Ggw. von Fe bei gewöhnlicher Temperatur liefert die Oxalessigsäure dieselbe Säure, welche

<sup>1)</sup> Ber. 33, 1295—1296. — <sup>2)</sup> Chem. Soc. J. 77, 77; vgl. nachstehendes Referat. — <sup>3)</sup> Chem. News 82, 298—299. — <sup>4)</sup> Chem. Soc. J. 77, 77—83; vgl. das vorangehende Referat. — <sup>5)</sup> Vgl. Wislicenus, Ber. 19, 3225; JB. f. 1886. S. 1699; Buchner, Ber. 22, 2929; JB. f. 1890, S. 1443.

aus Äpfelsäure direkt entsteht, wenn nicht gekühlt wird<sup>1)</sup>. Smp. des *Hydrazons* 219°. Auch bei der Oxydation der Oxaleessigsäure in Eisessigsäure mit Br scheint diese Säure zu entstehen. *Fa.*

Juvénal Derôme. Einwirkung von Chlorcyan auf Acetondicarbon säureester<sup>2)</sup>. — Mononatriumacetondicarbon säureester (aus Acetondicarbon säureester durch Behandlung mit 1 Mol. Natriumäthylat in der Kälte erhalten) liefert in alkoh. Lsg., einem Strome von  $\frac{1}{2}$  Mol. Chlorcyangas ausgesetzt, *Cyanacetondicarbon säureester*, welcher der Hälfte des angewendeten Natriumacetondicarbon säureesters das Na entzieht, so daß als Prodd. Acetondicarbon säureester und *Natriumcyanacetondicarbon säureester* entstehen:  $2 \text{CO}_2 \text{Ae} - \text{CHNa} - \text{CO} - \text{CH}_2 - \text{CO}_2 \text{Ae} + \text{CNCl} = \text{CO}_2 \text{Ae} - \text{CH}_2 - \text{CO} - \text{CH}_2 - \text{CO}_2 \text{Ae} + \text{CO}_2 \text{Ae} - \text{C}(\text{CN})\text{Na} - \text{CO} - \text{CH}_2 - \text{CO}_2 \text{Ae} + \text{NaCl}$ . Man entfernt den ersteren mit Ä., säuert dann mit  $\text{H}_2\text{SO}_4$  an und schüttelt nochmals mit Ä. aus. Der so erhaltene *Cyanacetondicarbon säureester* bildet farblose, durchsichtige Kristalle vom Smp. 43 bis 44°. ll. in Ä., Chlf., Bzl., sehr wl. in W., wl. in P.Ä., l. in Essigsäure und  $\text{CS}_2$ . Löst man ihn in konz. Sodalsg. bis zur Neutralität und setzt  $\text{AgNO}_3$  hinzu, so fällt das *Silbersalz*,  $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}_5\text{NAg}$ , als weißer, lichtempfindlicher Niederschlag. In Chlf. gelöst, liefert er mit Kupferacetat das *Kupfersalz*,  $(\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}_5\text{N})_2\text{Cu}$ , aus Chlf. in grünen Kristallen kristallisierend. Das *Ba-Salz*,  $(\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}_5\text{N})_2\text{Ba}$ , ist in W. l. Der *Äthylester*,  $\text{CO}_2 \text{Ae} - \text{C}(\text{CN})\text{C}_2\text{H}_5 - \text{CO} - \text{CH}_2 - \text{CO}_2 \text{Ae}$  oder  $\text{CO}_2 \text{Ae} - \text{C}(\text{CN}) = \text{C}(\text{OC}_2\text{H}_5) - \text{CH}_2 - \text{CO}_2 \text{Ae}$ , aus dem Ag-Salz durch  $\text{C}_2\text{H}_5\text{J}$  entstehend, bildet kleine, seideglänzende Kristalle vom Smp. 55°, sehr wl. in W., l. in Chlf. und Bzl. *S.*

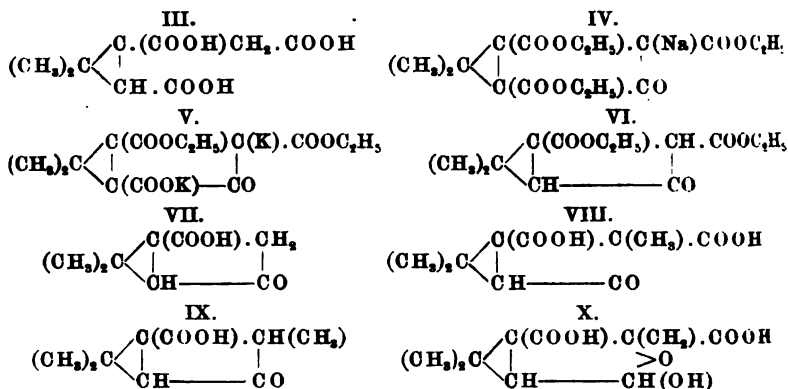
W. H. Perkin jun., Jocelyn F. Thorpe u. C. Walker. Eine neue Reihe von Pentamethylenderivaten<sup>3)</sup>. — Behandelt man  $\alpha\alpha'$ -Dibrom- $\beta\beta'$ -dimethylglutarsäureäthylester mit alkoh. KOH, so erhält man *Äthoxy-caronsäure*,  $\text{C}_9\text{H}_{14}\text{O}_5$  (I), lange Nadeln (aus Bzl.), Smp. 136°. Das beim Destillieren der Säure entstehende *Anhydrid* hat den Sdp.<sub>50</sub> 160 bis 165° und gibt mit sd. W. die Säure zurück. Beim Erwärmen mit konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  oder beim Erhitzen mit HBr im Rohr wird die Säure in *as-Dimethylbernsteinsäureanhydrid* (Smp. 39°) übergeführt. Kondensiert man Dibromdimethylglutarsäureester in alkoh. Lsg. mit einer äquimol. Menge Natriummalsäureäthylester, so entsteht ein Ester von der wahrscheinlichen Formel II. Derselbe bildet eine dicke Fl., Sdp.<sub>20</sub> 234°, und gibt mit alkoh. KOH die dreibasische *Säure*  $\text{C}_9\text{H}_{12}\text{O}_6$  (III), kleine Nadeln (aus W.), Smp. 176°.



Wird Dibromdimethylglutarsäureester mit 2 Moll. Natriummalsäureäthylester in Ggw. von  $\text{C}_2\text{H}_5\text{ONa}$  kondensiert, so erhält man die gelbe *Na-Verb.* (IV), die relativ beständig ist, mit  $\text{FeCl}_3$  in alkoh. Lsg. eine

<sup>1)</sup> Vgl. das vorangehende Referat. — <sup>2)</sup> Compt. rend. 130, 1475—1478; vgl. die analoge, von Haller untersuchte Einw. von Chlorcyan auf die Na-Verbb. des Acetessigesters, Cyanessigesters, Malonesters. — <sup>3)</sup> Chem. News 82, 33—34.

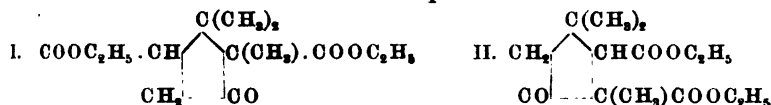
tieftrote Färbung gibt, bei der Einw. von methylalkoh. KOH in der Kälte in die gelbe *K-Verb.* (V) übergeht, die beim Ansäuern den entsprechenden *Säureester*,  $C_{14}H_{18}O_7$ , breite Prismen, Smp.  $75^\circ$ , liefert.



Beim Destillieren unter vermindertem Druck entsteht hieraus der *Ester*  $C_{13}H_{16}O_6$  (VI), dickes Öl (Sdp.<sub>30</sub>  $201^\circ$ ), wird durch  $FeCl_3$  violett gefärbt. Die durch Verseifung des Esters bereitete *Säure*  $C_9H_{10}O_5$  bildet große Prismen (aus konz. HCl), Smp.  $179^\circ$ , und wird durch  $FeCl_3$  rot gefärbt. Wenn die oben genannte Na-Verb. mit dem gleichen Gew. KOH, in A. gelöst, erhitzt wird, so scheint ein *Kaliumsalz*,  $C_{10}H_8O_7K$ , sich zu bilden. aus dem mit Säure zwei isomere Säuren ( $\alpha$ -,  $\beta$ -) erhalten werden, von denen die eine die oben genannte, bei  $179^\circ$  schm. Säure ist, die andere aus HCl in Nadeln sich abscheidet, welche bei  $154$  bis  $155^\circ$  unter  $CO_2$ -Entw. schm. Die  $\alpha$ -Säure (Smp.  $179^\circ$ ) geht beim Erhitzen mit W. im Rohr, die  $\beta$ -Säure (Smp.  $154$  bis  $155^\circ$ ) beim Erhitzen über ihren Smp. in die *Säure*  $C_8H_{10}O_5$  (VII) über. Farnähnliche Nadeln, Smp.  $180^\circ$ . sublimieren in langen seidglänzenden Nadeln. Ihr *Semicarbazon* schm. bei  $225^\circ$  unter Zers., ihr *Hydrazon* schm. bei  $217^\circ$ . Mit Natriumamalgam red., gibt die Säure vom Smp.  $180^\circ$  unter Anlagerung von 2 H an die Trimethylenbindung die neue *Säure*  $C_8H_{12}O_5$ , mikroskopische. bei  $103^\circ$  schm. Nadeln. *Semicarbazon*, zers. sich bei  $215^\circ$ . Wird die oben angeführte gelbe Na-Verb. mit  $CH_3J$  behandelt, so wird Na durch  $CH_3$  ersetzt und es resultiert der *Ester*  $C_{17}H_{24}O_7$ , farbloses Öl, Sdp.<sub>20</sub>  $219^\circ$ . Verseift man diesen Ester mit methylalkoh. KOH und zers. das gebildete K-Salz mit Säure, so erhält man die *Säure*  $C_{10}H_{12}O_6$  (VIII). Glänzende Platten (aus Bzl.), Smp.  $146^\circ$ . In wäss. Lsg. auf  $200^\circ$  erhitzt. bildet sich unter  $CO_2$ -Abspaltung die *Säure*  $C_9H_{12}O_5$  (IX), glänzende Platten (aus W.), Smp.  $134^\circ$ ; *Semicarbazon*, zers. sich bei  $230^\circ$ . Wenn das erwähnte Kaliumsalz nicht abgetrennt wird, sondern wenn man mit Erhitzen fortfährt, bis es in Lsg. gegangen ist, so gewinnt man eine in großen Prismen kristallisierende, bei  $237^\circ$  schm. Säure, die sich von der bei  $146^\circ$  schm. Säure durch 1  $H_2O$  unterscheidet. Wird die Säure vom Smp.  $237^\circ$  destilliert, so geht gegen  $270^\circ$  ein Öl über, das fest wird und beim Kochen mit W. eine bei  $180$  bis  $181^\circ$  schm. isomere *Säure* liefert. In diesen Verb. scheinen stereoisomere Furfuranderivate von der Formel X vorzuliegen.

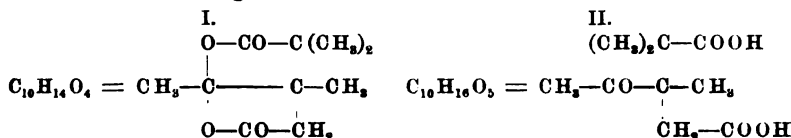
Tr.

W. H. Perkin jun. und Jocelyn Field Thorpe. Versuche der Synthese von Camphersäure. III. Einwirkung von Natrium und Methyljodid auf Dimethylbutantricarbonsäureester<sup>1)</sup>. — Wenn man genannten Ester in Toluollsg. mit  $\text{CH}_3\text{J}$  und Na behandelt, so erhält man einen Ester,  $\text{C}_{14}\text{H}_{22}\text{O}_6$ , Sdp.<sub>18</sub> 168 bis 170°. Dem Ester kann eine der beiden nachstehenden Konstitutionsformeln entsprechen:



Nach Formel I müßte man dann durch Reduktion zur Bredtschen Camphersäureformel gelangen. Reduktion des Esters mit Natriumamalgam führte jedoch zu einer sirupösen Oxyssäure, deren Ag-Salz für die Formel  $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}_6$  spricht. Es läge somit ein *Isomeres der Camphansäure* vor.

R. Fittig und Harry Salomon. Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf camphoronsaures Natrium<sup>2)</sup>. — Das *Ketolacton der  $\beta$ -Acetrimethylglutarsäure* (I) wird durch 36 stündiges Erhitzen von 20 g camphoronsaurem Natron, einem äußerst hygroskopischen Pulver, mit 12 g Essigsäureanhydrid (entsprechend  $1\frac{1}{2}$  Moll. auf 1 Mol. Na-Salz) auf 125 bis 130°, tunlichstes Zerkleinern des Prod. und 24 stündiges Extrahieren mit Ä. gewonnen.

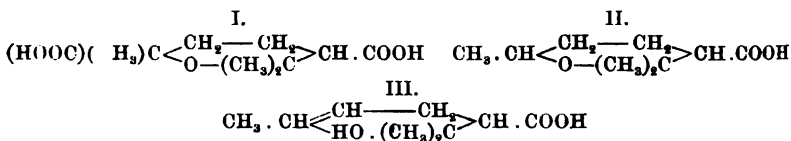


Die Ausbeute ist immer nur gering (3 Proz. der berechneten). Es ist schwer l. in Ä. und Bzl., ziemlich ll. in sd. Chlf., unl. in  $\text{CS}_2$  und P.Ä. Kristallisiert aus Chlf., sowie durch Sublimation (schon bei 90 bis 100°) in glänzenden langen Nadeln vom Smp. 148°. Durch vorsichtiges Erwärmen mit W. auf 60 bis 70° kann eine neutrale Lsg. hergestellt werden, aus der das Ketodilacton beim Erkalten in schönen Nadeln kristallisiert. Bereits beim Aufkochen tritt saure Rk. ein, und nach 3 stündigem Kochen ist die Spaltung des Lactons vollendet. Der Verlauf der Spaltung wurde auch hier durch Titration verfolgt. Selbst Alkalien spalten das Lacton nicht momentan; erwärmt man es aber damit einige Minuten und säuert nach dem Erkalten an, so scheidet sich die  $\beta$ -Acetrimethylglutarsäure (II) aus. Diese Säure ist in den meisten Lösungsmitteln sehr schwer l.; aus sd. W. kristallisiert sie in derben Prismen, die bei 125° erweichen und bei 140° unter Zers. (Rückbildung des Lactons) schm. Ihre wäss. Lsg. kann ohne Veränderung eingedampft werden, die HCl-haltige gibt dabei etwas Lacton. Die trockene Säure verändert sich selbst bei langem Erhitzen auf 100° nicht; bei 115° beginnt der Zerfall in W. und sich verflüchtigendes Lacton. *Salze der Ketonsäure*, mittels der freien Basen bereitet. *Baryumsalz*,  $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_5\text{Ba} + 3\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ , kristallisiert aus heißem W. in charakteristischen langen

<sup>1)</sup> Chem. News 82, 34. — <sup>2)</sup> Ann. Chem. 314, 89—96; vgl. Fittig, dieser JB., S. 706.

Nadeln, in kaltem W. ziemlich schwer l. Das *Calciumsalz* hat sehr unerquickliche Eigenschaften. Durch A. gefällt und über  $\text{H}_2\text{SO}_4$  getrocknet, enthält es  $2\text{H}_2\text{O}$ . Das *Silbersalz*,  $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_5\text{Ag}_2$ , aus dem Basalz erhalten, ist ein voluminöser lichtempfindlicher Niederschlag, in kaltem und w. W. ziemlich ll.

Hans Rupe. Über Cineolsäure<sup>1)</sup>. — Die Formel der Cineolsäure wurde auf Grund neuer Studien über das Terpin von Wallach geändert. Den experimentellen Beweis für die Richtigkeit der neuen Formel (I) soll diese Arbeit bringen, außerdem Studien über das O-Atom des Cineols und der Cineolsäure. Letztere mit  $\text{H}_2\text{O}$  auf  $160^\circ$  erhitzt, gibt ein Gemenge von Säuren, die zum Teil in Ä. ll., zum Teil schwer l. sind. Aus dem ll. Anteil wurden hauptsächlich zwei Säuren isoliert von der Zus.  $\text{C}_9\text{H}_{16}\text{O}_5$ . Für die eine, *Cinensäure*, Smp.  $83$  bis  $84^\circ$ , wird die Konstitution II, für die andere, *Methoäthylol-5-hexen-2-säure-6*, Smp.  $59$  bis  $60^\circ$  (III), die Konstitution einer  $\beta$ -Oxysäure bewiesen; letztere geht beim Destillieren unter gewöhnlichem Druck in *Methoäthen-5-hexen-2-säure-6*,  $\text{C}_9\text{H}_{14}\text{O}_5$ , Sdp.  $136$  bis  $138^\circ$ , über; Ag-Salz,  $\text{C}_9\text{H}_{13}\text{O}_5\text{Ag}$ ; Ca-Salz,  $\text{C}_{18}\text{H}_{26}\text{O}_4\text{Ca} + \text{H}_2\text{O}$ . Die  $\beta$ -Oxysäure wird auch durch Erhitzen der Cinensäure auf  $160^\circ$  erhalten. Die Sauerstoffbindung im Cineol besitzt eine größere Spannung als in der Cineolsäure; die Cinensäure steht in der Mitte: demnach wird Cineolsäure nur schwer aufgespalten. Cineol schon durch Eisessigbromwasserstoff in der Kälte.



*Cineoläthylestersäure*,  $\text{C}_{12}\text{H}_{20}\text{O}_5$ , Smp.  $99$  bis  $100^\circ$ ; *cinensaures*  $\text{C}_{18}\text{H}_{30}\text{O}_6\text{Ca} + 2\text{H}_2\text{O}$ ; *cinensaures Silber*,  $\text{C}_9\text{H}_{15}\text{O}_5\text{Ag}$ ; *Cinensäuremethylester*, Sdp.<sub>14</sub>  $86$  bis  $89^\circ$ ; *Cinensäureäthylester*, Sdp.<sub>17</sub>  $111$  bis  $113^\circ$ ; *Salze der Methoäthylol-5-hexen-2-säure-6*: Ag-Salz,  $\text{C}_9\text{H}_{15}\text{O}_5\text{Ag}$ ; Mg-Salz,  $\text{C}_{18}\text{H}_{30}\text{O}_6\text{Mg} + 2\text{H}_2\text{O}$ ; *Chlor-2-methoäthylol-5-hexansäure-6-äthylester*,  $\text{C}_{11}\text{H}_{21}\text{O}_5\text{Cl}$  Sdp.<sub>17</sub>  $131$  bis  $136^\circ$ . Bl.

Hans Rupe und Max Ronus. Über Cineolsäure. II. Spaltung der racemischen Cineolsäure in die optisch-aktiven Komponenten<sup>2)</sup>. — Die Spaltung der r-Cineolsäure gelang mittels der Strychninsalze. Die kristallographischen Messungen wurden von Rudin und Osann ausgeführt. *Saures Strychninsalz der d-Cineolsäure*,  $\text{C}_{31}\text{H}_{36}\text{O}_6\text{N}_2$ , Smp.  $195$  bis  $197^\circ$ ; d-Cineolsäure,  $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}_5 + \text{H}_2\text{O}$ , Smp.  $79^\circ$ , wasserfrei  $138$  bis  $139^\circ$ ; l-Cineolsäure,  $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}_5 + \text{H}_2\text{O}$ , Smp.  $79^\circ$ , wasserfrei  $138$  bis  $139^\circ$ ; d-Cineolsäureanhydrid,  $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_4$ , Smp.  $108^\circ$ . Bl.

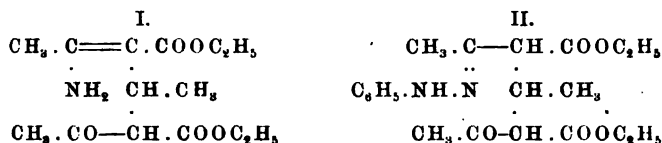
Arthur Lapworth. Kondensation von Äthylcrotonat mit Äthyl-oxalat<sup>3)</sup>. — Beide Ester reagieren leicht in Ggw. von alkoholfreiem  $\text{C}_2\text{H}_5\text{ONa}$  und liefern Äthyl- $\gamma$ -oxalacetonat,  $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{O}_2\text{C} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5$ , farblose Kristalle, Smp.  $78$  bis  $80^\circ$ . Dasselbe wirkt als Säure, treibt aus Carbonaten  $\text{CO}_2$  aus und bildet stark gefärbte Metall-

<sup>1)</sup> Ber. 33, 1129—1140. — <sup>2)</sup> Daselbst, S. 3541—3546. — <sup>3)</sup> Chem. News 81, 308.

salze. Die alkoh. Lsg. wird durch  $\text{FeCl}_3$  braunschwarz gefärbt, was für die Enolform spricht. Beim Kochen mit  $\text{KOH}$  wird Oxalsäure nicht erhalten, mit  $\text{HCl}$  entsteht  $\alpha$ -Pyron- $\alpha'$ -carbonsäure,  $\text{CH} \begin{array}{l} \text{CH.C-COOH} \\ \text{CH.CO} \end{array} > \text{O}$ ,

farblose Kristalle, Smp. 227 bis 228°. Die Bildung des  $\gamma$ -Oxalcrotonsäureäthylesters erinnert an die von Henrich<sup>1)</sup> am Glutaconsäureester gemachten Beobachtungen. Tr.

Paul Rabe und Adolf Billmann. Beitrag zur Kenntnis der Hantzschschen Synthese des Dihydrocollidindicarbonsäureesters<sup>2)</sup>. — Durch Einw. von  $\text{NH}_3$  auf Äthylidenbisacetessigester erhalten Vf. sowohl aus dem Doppelketoester (Smp. 80°), wie aus dem Halbenolester (Smp. 60°) den 4-Methyl-2-aminohepten-2-on-6-dicarbonsäureester-(3,5),  $\text{C}_{14}\text{H}_{23}\text{O}_5\text{N}$  (I), Smp. 140°.



Sie erklären die Angaben von Knoevenagel und Klages<sup>3)</sup>, welche auf diese Weise Dihydrocollidindicarbonsäureester bekommen haben wollen, für irrtümlich. Da nach diesen Versuchen Äthylidenbisacetessigester nicht in Dihydropyridin übergeführt werden kann, so dürfte die Hantzschsche Hypothese, nach welcher bei der Bildung von Dihydrocollidindicarbonsäureester aus Acetessigester und  $\text{NH}_3$  intermediär Äthylidenbisacetessigester entstehen soll, endgültig widerlegt sein. Durch Säuren kann der Methylaminoheptenondicarbonsäureester in  $\text{NH}_3$  und  $\beta$ -Äthylidenbisacetessigester gespalten werden; Alkalien greifen ihn nicht an; durch Phenylhydrazin wird der  $\text{NH}_3$ -Rest verdrängt unter Bildung von Äthylidenbisacetessigestermonophenylhydrazon (II), welches auch aus Äthylidenbisacetessigester und Phenylhydrazin entsteht. Bl.

J. Beckenkamp. Die Kristallformen der Cholsäure<sup>4)</sup>. — Um die sich widersprechenden Angaben über die Cholsäure, die in der Literatur enthalten sind, klarzustellen, hat Vf. diese Säure kristallographisch untersucht und hierbei gefunden, daß Kristalle der freien Cholsäure nicht existieren. Das Hydrat der Cholsäure ist monoklin,  $a:b:c = 1,5389:1:1,5655$ ,  $\beta = 62^\circ 46'$ ; das Alkoholat kristallisiert rhombisch. Tr.

### Säuren mit mehr als 5 At. Sauerstoff.

M. Palladini. Über die Auffindung der Weinsäure in Gegenwart von Oxalsäure<sup>5)</sup>. — Aus Veranlassung einer Mitteilung von W. Fresenius<sup>6)</sup> über die Trennung von Oxalsäure und Weinsäure als Ca-Salz unter-

<sup>1)</sup> Ber. 31, 2103; vgl. JB. f. 1898, S. 1076. — <sup>2)</sup> Ber. 33, 3806—3810. — <sup>3)</sup> Ann. Chem. 281, 105; vgl. JB. f. 1894, S. 1653. — <sup>4)</sup> Zeitschr. Krist. 33, 806—613. — <sup>5)</sup> Gazz. chim. ital. 30, II, 446—453. — <sup>6)</sup> Zeitschr. anal. Chem. 38, 33; JB. f. 1899, S. 1098.

suchte Vf. diese Frage eingehender. I. Lsgg. von 1 g Weinsäure, 0,84 g Oxalsäure und 1,4 g Citronensäure in 50 g W. wurden genau mit NaOH neutralisiert und unter verschiedenen Umständen mit  $\text{CaCl}_2$  gefällt. Der Niederschlag enthielt neben oxalsaurem stets weinsauren Kalk bis zur Hälfte der ganzen Menge; der Rest befand sich im Filtrat. Die Fällung enthielt selbst nach stundenlangem Kochen mit Eisessig noch Tartrat (nachgewiesen mittels  $\text{H}_2\text{SO}_4$  und Resorcin). II. Gleiche Lsgg. — jedoch ohne Citronensäure — wurden teils mit NaOH, teils mit  $\text{NH}_3$  neutralisiert, dann je 10 g Eisessig und überschüssiges  $\text{CaCl}_2$  zugesetzt. Auch jetzt enthielt der Niederschlag weinsauren Kalk. III. Eine Lsg. von 0,3618 g Oxalsäure in 15 g W. wurde in der Wärme durch  $\text{AgNO}_3$  bis auf 6,6 Proz. der Oxalsäure gefällt. Eine Lsg. von 0,315 g Oxalsäure und 0,375 g Weinsäure in 60 g W. wurde ebenso mit  $\text{AgNO}_3$  gefällt. Der ausgewaschene Niederschlag enthielt neben Oxalsäure auch Weinsäure. IV. Die zuletzt genannte Lsg. wurde vor der Fällung durch  $\text{AgNO}_3$  mit 10 oder 20 ccm verd.  $\text{HNO}_3$  (0,0836 g im ccm enthaltend) versetzt. In beiden Fällen war in dem Niederschlag Weinsäure nachweisbar. Dennoch kann  $\text{AgNO}_3$  zur Erkennung von Oxalsäure neben Weinsäure gebraucht werden, indem man die Lsg. so verd., daß sie nicht mehr als 1 Proz. Säure enthält; alsdann gibt nur Oxalsäure mit  $\text{AgNO}_3$  sogleich einen Niederschlag. S.

W. Kaupitz. Weinsäuregehalt in ein Jahr altem Succus Rubi Idaei und deren Nachweis im Bodensatz des Rohsaftes<sup>1)</sup>. — Vf. hat in gelagertem Himbeerpreßsaft nur schwache Rkk. auf Äpfelsäure und Citronensäure erhalten, während Weinsäure sich im filtrierten Saft leicht nachweisen ließ. In einem Bodensatz wurde Weinsäure und wenig Äpfelsäure, sowie K und Ca erkannt, so daß derselbe in der Hauptsache aus Weinstein bestand. Tr.

Thaddée Gladys in Montrédon bei Marseille. Verfahren zur Gewinnung von Kaliumbitartrat aus Weinrückständen. [D. R.-P. Nr. 116 090]<sup>2)</sup>. — Die salzsaure Lsg. der Weinrückstände wird mit  $\text{NaHSO}_3$  allein oder bei Ggw. eines K-Salzes (z. B. KCl) ohne äußere Wärmezufuhr behandelt, oder man fällt zuerst aus der Lsg. mittels Kalk Calciumtartrat und behandelt dann die Lsg. mit oder ohne Zusatz eines K-Salzes bei gewöhnlicher Temperatur mit  $\text{SO}_2$ . Die beiden Verfahren beruhen auf dem großen Unterschied in der Löslichkeit des Calciumtartrats und des Kaliumbitartrats (3:1, eventuell bei Ggw. von Alkalichloriden, besonders KCl, 4:1) in kalten,  $\text{SO}_2$  enthaltenden Fl. Oett.

L. Prunier. Allgemeine Beobachtungen bezüglich der Brechweinsteine<sup>3)</sup>. — Die Betrachtungen beziehen sich auf eine derzeit noch nicht veröffentlichte Untersuchung von Baudran<sup>4)</sup>. — Der gewöhnliche Antimonbrechweinstein wird durch Kochen bereitet. Baudran löst dagegen frisch und kalt gefälltes Antimonoxyd in kalter Weinsäurelsg. und erhält die beiden kristallisierbaren Verbb.  $\text{CO}_2\text{H}-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}(\text{OSbO})-\text{CO}_2\text{H}$  und  $\text{CO}_2\text{H}-\text{CH}(\text{OSbO})-\text{CH}(\text{OSbO})-\text{CO}_2\text{H}$ , von denen die zweite schon von Berzelius erhalten und als neutrales Antimon-

<sup>1)</sup> Pharm. Centr.-H. 41, 347—348. — <sup>2)</sup> Patentbl. 21, 1604. — <sup>3)</sup> Bull. soc. chim. [3] 23, 101—103. — <sup>4)</sup> Vgl. das folgende Referat.

tartrat angesprochen war. Durch Neutralisieren einer Carboxylgruppe der ersten Verb. mit Kali oder durch Vermischen der zweiten mit 1 Mol. neutralem Kaliumtartrat gelangt man zu einer und derselben, hübsch kristallisierenden Verb.  $\text{CO}_2\text{H}-\text{CH}(\text{OSbO})-\text{CH}(\text{OH})-\text{CO}_2\text{K}$  (die gegen- seitige Stellung von  $\text{CO}_2\text{H}$  und  $\text{CH}(\text{OH})$  bleibt dabei unbestimmt), die wegen der Unveränderlichkeit ihrer physikalischen Eigenschaften als Typus dieser Gruppe von Brechweinsteinen anzusehen ist, zu der noch der Arsen- und der Wismutbrechweinstein gehören. Die analytischen Kennzeichen von Sb, As, Bi sind in diesen Verbb. maskiert. Die Rechts- drehung der Weinsäure wird durch das Sb beträchtlich erhöht, weniger durch Bi, am wenigsten durch As. Weitere gut kristallisierte Wein- säurederivate derselben Art kann man mit Borsäure und den Sesqui- oxydhydraten erhalten.

P. Baudran. Über die Brechweinsteine (émétiques<sup>1)</sup>. — In den Vorbemerkungen stellt Vf. die Behauptung auf, daß bisher die Brech- weinsteine — welche übrigens ganz amorph seien und beim Titrieren mit Kali nicht die erwartete Acidität besäßen — mit „natürlichem“ Weinstein dargestellt seien, der nach Landolt die spez. Drehung  $[\alpha]_D = +22,61^{10'2)}$  besitze. Der synthetische Weinstein habe aber andere physikalische Eigenschaften, besonders sei die spez. Drehung  $[\alpha]_D = 13^0 20'^3)$ , während die Löslichkeit in W. fast dieselbe sei (in 270 Tln. kaltem, in 22 Tln. sd. W.). Daher erklärten sich auch die Differenzen in den Angaben über die Brechweinsteine; nur die mit künstlichem Weinstein dargestellten hätten unveränderliche Eigen- schaften. Für die Antimonbrechweinsteine mache es außerdem einen Unterschied, ob man in der Kälte oder in der Wärme dargestellte Antimonoxyde zu ihrer Gewinnung verwende. — Die Brechweinsteine sind um so beständiger, je weniger es die Hydroxyde  $\text{RO}_2\text{H}$  sind, die zu ihrer Darst. dienen. Diese Gruppe kann entweder durch Neutralisieren, beispielsweise der tartroantimonigen Säure mit Kali, dargestellt werden ( $\text{C}_4\text{H}_5\text{.SbO.O}_6 + \text{KOH} = \text{C}_4\text{H}_4\text{.SbOKO}_6 + \text{H}_2\text{O}$ ) oder durch Ver- einigung von Diantimonylweinsäure — Berzelius' neutralem Antimon- tartrat — mit neutralem Kaliumtartrat:  $\text{C}_4\text{H}_4(\text{SbO})_2\text{O}_6 + \text{C}_4\text{H}_4\text{K}_2\text{O}_6 = 2 \text{C}_4\text{H}_4(\text{SbO})\text{KO}_6$ . Zu derselben Gruppe gehört auch der Arsen- und Wismutbrechweinstein. Eine zweite Gruppe bildet der Borbrech- weinstein, eine dritte bilden die Brechweinsteine der Sesquioxyde von Fe, Cr usw. *I. Kapitel. Wahre Brechweinsteine. Antimonbrechweinstein*, a) mit heiß bereitetem Antimonoxyd und zwar  $\alpha$ ) mit natürlichem Weinstein nach der officinellen Vorschrift dargestellt, ist kristallisiert, die spez. Drehung schwankt von  $+131^0 20'$  bis  $140^0$ ;  $\beta$ ) mit künst- lichem Weinstein dargestellt, ist weniger l. (1 : 25 kaltem W.), hat

<sup>1)</sup> Ann. chim. phys. [7] 19, 536—574. — <sup>2)</sup> Im Original  $22^0 61'1$  —

<sup>3)</sup> Vf. führt keinen Beweis dafür an, daß zu den Bestimmungen von Landolt („Das optische Drehungsvermögen“, 2. Aufl., S. 492) bzw. Löwen- thal natürlicher Weinstein verwendet ist. Die vom Vf. angegebene merk- würdige Zahl für den künstlichen Weinstein ist durch kein Versuchsmaterial gestützt, auch fehlt — wie bei sämtlichen Angaben der Abhandlung über die Drehungen — die Angabe der Konz. und der Temperatur. Ich habe in- zwischen die Drehung von „synthetischem“ Weinstein bestimmt mit bei 17° gesättigter Lösung ( $c = 0,4324$ ) und  $[\alpha]_D^{18} = 21,97^0$  gefunden. Ref.



$[\alpha]_D = +129^{\circ}1$ ). b) Mit kalt bereitetem Antimonoxyd. Dieses löst sich in natürlicher Weinsteinlg. vollständig in der Kälte. Drehung des Prod.  $= +134^{\circ}10'$ . Mit Weinsäure verbindet es sich zur Diantimonylweinsäure, die mit synthetischem, neutralem Kaliumtartrat den „typischen“ Brechweinstein liefert von  $[\alpha]_D = +136^{\circ}$  und der Löslichkeit in W.  $= 1:3$  bei  $100^{\circ}$ ,  $1:25$  bei  $15^{\circ}$ . *Tartroantimonige Säuren.* *Tartrodiantimonige Säure*,  $C_4H_4(SbO)_2O_6$ , kann nur mit kalt bereitetem Antimonhydroxyd erhalten werden. Sie ist kristallisiert, in W. unverändert l.,  $[\alpha]_D = +150^{\circ}$ . *Tartroantimonige Säure*,  $C_4H_5(SbO)O_6 + H_2O^2$ , mit heiß bereitetem Antimonoxyd dargestellt, ist in W. ohne Dissoziation l.,  $[\alpha]_D = +130^{\circ}10'$ ; mit kalt bereitetem Antimonoxyd wird ein Prod. von denselben chemischen Eigenschaften, aber der konstanten Drehung  $[\alpha]_D = +136^{\circ}40'$  erhalten. *Arsenbrechweinstein.*  $C_4H_4(AsO)_2O_6K + \frac{1}{2}H_2O^2$ , aus  $As_2O_3$  und natürlichem Weinstein bereitet, zeigt schwankende Drehung  $[\alpha]_D = +21^{\circ}13'$  bis  $26^{\circ}40'$ . L. in 8 Tln W. Mit Weinsäure vereinigt sich  $As_2O_3$  leicht zu *tartrodianseniger Säure*,  $C_4H_4(AsO)_2O_6$ , welche sich mit neutralem Kaliumtartrat zu demselben Arsenbrechweinstein verbindet, kleinen Prismen, l. in 25 Tln W.,  $[\alpha]_D = +22^{\circ}30'$ . *Tartroarsenige Säure*,  $C_4H_5(AsO)O_6 + H_2O$ , aus  $\frac{1}{2}$  Mol.  $As_2O_3$  und 1 Mol. Weinsäure bereitet, hat  $[\alpha]_D = +30^{\circ}20'$  und gibt, mit KOH neutralisiert, ebenfalls denselben Brechweinstein. *Wismutbrechweinstein.* Die Prodd. sind verschieden, je nach der Art des angewendeten Wismuthydroxyds. Solches Oxyd, welches durch Zusatz eines Alkalis zu einem Bi-Salz bereitet ist, bedarf auf 1 Mol.  $Bi(OH)_3$  zur vollständigen Verb. 3 Moll. Weinstein. Das Prod.  $Bi(C_4H_4KO_6)_3 + 3H_2O$  ist kristallisiert, l. in 13 Tln. kaltem W. und wird von W. allmählich dissoziiert. Das durch Eingießen eines Bi-Salzes in überschüssiges Alkali bereitete Oxyd ( $BiO_2H?$ ) ähnelt dem  $Al(OH)_3$  und verbindet sich leicht mit einem Mol. Weinsäure zur *tartrobismutigen Säure* (Bismutylweinsäure),  $C_4H_5(BiO)O_6 + H_2O$ , mikroskopischen Nadelchen, l. in 228 Tln. W., klar l. in Kalilauge,  $[\alpha]_D = +93^{\circ}40'$ . Läßt man diese Verb. mit so viel Kalilauge, als 1 Mol. KOH entspricht. 48 Stdn. stehen und erwärmt dann, so erhält man den *Wismutbrechweinstein*,  $C_4H_4(BiO)KO_6 + \frac{1}{2}H_2O$ , dessen Kristalle denen des Antimonbrechweinsteins ähneln, l. in 80 Tln. kaltem W., schwerer in heißem.  $[\alpha]_D = +47^{\circ}35'$ . Bei  $100^{\circ}$  verliert er  $\frac{1}{2}H_2O$ . Durch kaltes oder warmes W. wird er nicht dissoziiert. — Zur Analyse der vorstehend genannten Verb. wurde außer der gravimetrischen auch die Maßanalyse mittels n-Kalilauge benutzt, wobei Kongorot und Poirrierblau, C4B, als Indicator den Vorzug vor Phtalein verdienten. Es wurde ermittelt, daß 1 Mol.  $SbO(OH)$ , sowie  $BiO(OH)$  genau 1 Mol. KOH zur Sättigung verbrauchten. Man kann in derselben Fl. nacheinander die Weinsäure

<sup>1)</sup> Die gefundene Zus. stimmte sehr genau zur „berechneten“ (Bitartrat de potassium 53,83 Proz., Oxyde d'antimoine 43,71 Proz.; Eau 2,46 Proz.). Aus diesen Zahlen, deren Bedeutung außerdem zweifelhaft bleibt, läßt sich keine einfache Formel berechnen. Vf. gibt keine Formel, man weiß daher nicht, wie die „berechnete“ Zus. ermittelt ist. Merkwürdig ist, daß die „gefundenen“ Zahlen bei diesen und anderen Analysen genau oder fast genau 100,00 Proz. ergeben. Ref. — <sup>2)</sup> Für die Analysen dieser Verb. gilt das in der vorigen Anmerkung Gesagte.

und das Wismutoxyd bestimmen. — *Manganbrechweinstein*. Die früher beschriebenen Verbb. haben nicht den Charakter eines Brechweinsteins. Der wahre Manganbrechweinstein,  $C_4H_4(MnO)KO_6 + \frac{1}{2}H_2O$ , wurde folgendermaßen gewonnen: Manganhydroxyd,  $(Mn_2O_3 + H_2O)$ , durch Stehen des Hydroxyduls an der Luft erhalten, wird in 1 Mol. neutralem weinsaurem Kali gelöst, was leicht gelingt, und eine Lsg. von 1 Mol. Weinsäure dazugegossen. Der Manganbrechweinstein scheidet sich sofort in kleinen, rosafarbenen Kristallen aus, l. in W. mit saurer Rk. In der Lsg. ist Mn ohne Zusatz von Mineralsäuren durch keine Rk. nachzuweisen. Bei  $100^\circ$  wird er wasserfrei und weiß,  $[\alpha]_D = 23^\circ 20'$ .

*II. Kapitel*. 1. *Borbrechweinstein*, durch Lösen von 1 Mol.  $B(OH)_3$  in 3 Moll. Weinstein erhalten, ist kristallisiert, in 14 Tln. kaltem W. l. und hat  $[\alpha]_D = +26^\circ 40'$ . Die Eigenschaften der Borsäure sind darin verschleiert. 2. Die Verb.  $B(C_4H_4KO_6)_2 + \frac{1}{2}H_2O$  scheidet sich sogleich kristallisiert aus, wenn man eine Lsg. von Borsäure in Weinsäure in neutrales Kaliumtartrat gießt. Sie löst sich in 16 Tln. sd. W.,  $[\alpha]_D = +20^\circ 50'$ . A. zieht keine Spur Borsäure aus. 3. *Borweinsäure*,  $B(C_4H_5O_6) + 3H_2O^1)$ , wird durch Lösen von 1 Mol.  $B(OH)_3$  in 3 Moll. Weinsäure in schönen prismatischen Kristallen erhalten, ll. in W.,  $[\alpha]_D = +26^\circ 30'$ . Durch Neutralisieren des einen Carboxyls mit KOH wird das Kaliumsalz 2. erhalten, das bei  $100^\circ$   $\frac{1}{2}H_2O$  verliert.

*III. Kapitel*. *Eisenbrechweinstein*<sup>2)</sup>). Das nach der französischen Pharmakopöe aus Eisenhydroxyd und Weinstein bei  $60^\circ$  bereitete Präparat ist  $C_4H_4(FeO)KO_6$ ; es verbraucht beim Titrieren nur eine Spur Alkali. Löst man 1 Mol.  $Fe(OH)_3$  zusammen mit 3 Moll. (natürlichem) Weinstein in der Kälte, so tritt keine Gasentw. ein (wie beim vorigen Prod.). Durch mehrere Kristallisationen aus sd. W. erhält man die Verb.  $(C_4H_4KO_6)_3Fe + \frac{1}{2}H_2O$  in gelben Kristallen, ähnlich denen des Weinsteins, l. in 15 Tln. sd. W.  $[\alpha]_D$  schwankt von  $+35^\circ$  bis  $+56^\circ 20'$  (!). Die Eisenrkk. sind maskiert und erscheinen erst nach Zusatz von Mineralsäure. Löst man  $Fe(OH)_3$  in kalter Weinsäurelsg. und gießt in eine kalte Lsg. von neutralem Kaliumtartrat, so bildet sich ein leicht kristallisierendes Salz von derselben Zus. wie das vorstehende, aber weniger l. (in 22 Tln. sd. W.), und von der konstanten Drehung  $[\alpha]_D = +45^\circ$ . Bei  $100^\circ$  verliert es  $\frac{1}{2}H_2O$ . *Ferriweinsäure*,  $(C_4H_5O_6)_3Fe + 5H_2O$ , wird durch Lösen von 1 Mol.  $Fe(OH)_3$  in 3 Moll. Weinsäure in der Kälte erhalten. Aus dünnen Schichten der Lsg. rote, zu Rosetten vereinigte Kristalle. Bei  $100^\circ$  verliert die Verb. W. und wird grünlichgelb. Sie verwittert auch bei gewöhnlicher Temperatur und ist dann schwerer l.  $[\alpha]_D = +60^\circ$ . Die Lsg. reagiert weder mit KCNS, noch mit  $(NH_4)SH$ , selbst in alkalischer Lsg. Durch Zusatz von 3 KOH wird das vorstehende Salz erhalten. *Ferriammoniumtartrat*,  $[C_4H_4(NH_4)O_6]_3Fe + \frac{1}{2}H_2O$ , wird analog der Kaliumverb. erhalten. L. in 8 Tln. sd. W.,  $[\alpha]_D = +49^\circ 50'$  bis  $50^\circ$ . Durch  $(NH_4)SH$  wird seine Lsg. grün gefärbt, KCNS gibt keine Färbung. — *Aluminiumbrechweinstein*. 1 Mol.  $Al(OH)_3$  verbindet sich in der Kälte leicht mit 3 Moll. (natürlichem)

<sup>1)</sup>  $B(C_4H_5O_6)_3 + 3H_2O$ ? Die analytische Zusammenstellung ist unverständlich. Ref. — <sup>2)</sup> Vf. gibt den Verbb. dieser Gruppe die doppelte Formel, indem er von der Formel  $R_2(OH)_4$  für Eisenhydroxyd usw. ausgeht.

Weinstein zu  $\text{Al}(\text{C}_4\text{H}_4\text{KO}_6)_3 + \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ . Es läßt sich aus sd. W. umkristallisieren, löst sich in 15 Tln. sd. W. und hat  $[\alpha]_D = +26^\circ 40'$ . Dieselbe Verb. entsteht durch Lösen von  $\text{Al}(\text{OH})_3$  in Weinsäure und Vermischen mit neutralem Kaliumtartrat, nur ist das Prod. schwerer l. (1 Tl. in 25 Tln. sd. W.) und hat  $[\alpha]_D = +23^\circ 20'$ . *Aluminoweinsäure*,  $(\text{C}_4\text{H}_5\text{O}_6)_3\text{Al} + 3\text{H}_2\text{O}$ , wird durch Lösen von  $\text{Al}(\text{OH})_3$  in 3 Moll. Weinsäure erhalten. Prismen, in 1 Tl. W. l.,  $[\alpha]_D = +20^\circ$ . Durch Zusatz von KOH entsteht die vorstehende Verb.  $[\alpha]_D = +23^\circ 30'$ . *Chrombrechweinstein*. Die Verbb.  $(\text{C}_4\text{H}_4\text{KO}_6)_3\text{Cr} + \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$  und  $(\text{C}_4\text{H}_5\text{O}_6)_3\text{Cr} + 3\text{H}_2\text{O}$  werden wie die Ferriverbb. dargestellt. Die erstere ist entweder grün oder violett, je nachdem das zur Darst. verwendete Chromhydroxyd aus  $\text{CrCl}_3$  oder Chromalaun dargestellt war, das violette Salz wird beim Erwärmen grün. Beide sind kristallisiert. Löslichkeit in kaltem W. 1:200,  $[\alpha]_D = +6^\circ 40'$  oder  $3^\circ 20'$ , je nach der Darst. mit natürlichem oder synthetischem Weinstein. Die *Chromioweinsäure* ist stets violett und bleibt auch so beim Erwärmen, gibt aber mit KOH violettes oder grünes Salz, je nach der Temperatur. Die Säure kristallisiert in Prismen, löst sich in 1 Tl. W. und hat  $[\alpha]_D = +20^\circ$ . Die Rkk. des Chroms sind in sämtlichen Verbb. verdeckt. — *Schlußfolgerungen*. Durch Lösen der in der Kälte bereiteten Sesquioxydhydrate in Weinsäure und Zusatz von neutralem Alkalitartrat erhält man die Brechweinsteine viel bequemer als auf dem gebräulichen Wege und als kristallisierbare Verbb. von konstanter Zus. Die officinellen Brechweinsteine von B, Fe, Al, Cr sind Gemenge verschiedener Salze, deshalb unkristallisierbar und oft unbeständig. Auf dem oben beschriebenen Wege erhielt man sie als Verbb.  $(\text{C}_4\text{H}_4\text{KO}_6)_3\text{R}''' + \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ , die den eigentlichen Brechweinsteinen  $\text{C}_4\text{H}_4(\text{R}'''\text{O})\text{KO}_6 + \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$  benachbart sind. S.

Fr. Bullnheimer und E. Seitz. Über Kupferoxydalkalitartrate und Fehlingsche Lösung<sup>1)</sup>. — Diese II. Mitteilung beschreibt die Darst. der CuO-Alkalimonotartrate durch Auflösen von Cupritartrat in überschüssiger 4%iger Alkalilauge unter Erwärmen bis höchstens  $50^\circ$  oder durch etwa einstündiges Digerieren einer konz. neutralen Alkalitartratlsg. mit der berechneten Menge Kupferhydroxyd auf dem Wasserbad, Versetzen der klaren, tiefblauen Lsg. mit einem Gemische von gleichen Teilen Methyl- und Äthylalkohol — bis die dabei eintretende Trübung eben noch verschwindet — und Eindunsten im Exsiccator über Ätzkali. *Kupferoxydnatriummonotartrat*,  $\text{C}_4\text{H}_2\text{O}_6\text{CuNa}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ ; *Kupferoxydkaliummonoracemat*,  $\text{C}_4\text{H}_2\text{O}_6\text{CuK}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$ ; *Kupferoxydlithiummonoracemat*,  $\text{C}_4\text{H}_2\text{O}_6\text{CuLi}_2 + 4\text{H}_2\text{O}$ ; *Kupferoxydcupriammoniumtartrat*,  $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_6\text{N}_2\text{Cu}_2 + 4\text{H}_2\text{O}$ . — Bezüglich der Konstitution der Kupferoxydalkalitartrate können sich Vff. nicht entscheiden, ob die Ditartrate als Doppelsalze von einfachen Kupferoxydtartraten und basischen Alkalitartraten zu betrachten sind oder ob das Cu zwischen den beiden Weinsäuremolekülen eine Brücke bildet. Aus diesem Grunde wurden auch analoge Versuche mit *Citronensäure* unternommen und folgende Verb. erhalten:  $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_2\text{Cu}[\text{CO}_2\text{K}]_6\text{C}_3\text{H}_4\text{OK}(\text{CO}_2\text{K})_3 + 12\text{H}_2\text{O}$ . Die Frage, warum die Oxyssäuren die Fällung des Kupferhydroxyds verhindern.

<sup>1)</sup> Ber. 33, 817—823.

wird erklärt durch die Annahme einer komplexen *Kupferoxydweinsäure*, die auch schon von Masson und Steele beobachtet ist. *Bl.*

Arthur Rosenheim und Hermann Itzig. Über einige komplexe Salze der Weinsäure und Äpfelsäure und ihr spezifisches Drehungsvermögen. II. Mitteilung<sup>1)</sup>. — Durch Auflösen von *Wolframsäure* in heißen, von *Molybdänsäure* in kalten, konz., wäss. Lsgg. neutraler Alkalitartrate und Eindampfen zur Sirupkonsistenz wurden eine Anzahl von wolframweinsäuren und molybdänweinsäuren Salzen dargestellt und auf das gesteigerte Drehungsvermögen eingehend untersucht. Beide Arten von Salzen erleiden beim Verdünnen ihrer Lsgg. starke Hydrolyse, welche sich in einer raschen Abnahme des Drehungsvermögens äußert. Die festen Salze zeigen durchweg keine gut ausgebildeten Kristallformen, aber eine konstante Zus. *Kaliumwolframtartrat*,  $K_2(WO_3)C_4H_4O_6 + 5H_2O$ . *Natriumwolframtartrat*,  $Na_2(WO_3)C_4H_4O_6 + 2H_2O$ . *Ammoniumwolframtartrat*,  $(NH_4)_2(WO_3)C_4H_4O_6 + H_2O$ . *Alkalimetawolframat* bewirkt keine Steigerung der Drehung von Weinsäurelsgg., wohl aber *Parawolframat*. Das Maximum ist erreicht, wenn auf 1 Weinsäureion 2 Alkaliionen vorhanden sind, es ist wesentlich höher als das durch Zusatz von normalem Wolframat erreichte. *Kaliummolybdäntartrat*,  $K_2(MoO_3)C_4H_4O_6 + 4H_2O$ . *Natriummolybdäntartrat*,  $Na_2(MoO_3)C_4H_4O_6 + 5H_2O$ . *Lithiummolybdäntartrat*,  $Li_2(MoO_3)C_4H_4O_6 + 5H_2O$ . *Magnesiummolybdäntartrat*,  $Mg(MoO_3)C_4H_4O_6 + 5H_2O$ . *Natriumtetramolybdat* verursacht, zum Unterschied von dem analog zusammengesetzten Natriummetawolframat, ein starkes Anwachsen der Weinsäuredrehung, ebenso das *Bi-* und *Paramolybdat*. *Fa.*

Chr. Ordonneau. Über die Malate und Tartromalate<sup>2)</sup>. — Die hier beschriebenen Malate wurden aus dem rohen Calciumtartrat aus den Rückständen der Weindest. ausgezogen, das ein Gemenge von Calciumtartrat und Calciumtartromalat ist, jedoch nur, wenn der Wein von unreifen Trauben stammt. *Nadelförmiges  $\alpha$ -Calciumtartromalat*,  $C_4H_4O_6Ca + C_4H_4O_5Ca + 6H_2O$  (bei 100° getrocknet). Lufttrocken enthält das Salz 9 bis 10  $H_2O$ . Durch Auskochen des rohen Weinstein und zwölfstündiges Stehen des Filtrats. Ausbeute 5 bis 6 g pro Liter. Feine mikroskopische Nadeln, schwer l. in W. von 20° (0,27 g in 100 g), viel leichter unter partieller Zers. in sd. W. Auch zu erhalten durch Neutralisieren gleicher Gewichte Weinsäure und Äpfelsäure mit  $NH_3$  und schnelles Ausfällen mit überschüssigem Calciumacetat. Wird durch verd. Essigsäure zers.  *$\alpha$ -Calciummalat*,  $C_4H_4O_5Ca + 2H_2O$ , wird aus dem rohen Weinstein durch Kochen mit einer Lsg. von so viel Weinsäure erhalten, als zum Ersatz der Äpfelsäure ausreicht. Man filtriert, setzt zum Filtrat etwas Kalkmilch, so lange noch Calciumtartrat fällt, dann mehr bis neutral, filtriert von abgeschiedenen Verunreinigungen und dampft ein. 100 Tle. W. lösen bei 20° 0,96 Tle., bei 100° 0,68 Tle.  *$\alpha$ -Weinäpfelsäure*,  $C_4H_6O_6 + C_4H_6O_5$ , kristallisiert aus einer heißen Lsg. von Weinsäure in überschüssiger, gesättigter Äpfelsäurelsg. oder durch Kochen von 10 g Calciummalat mit einer Lsg. von 7,5 g Weinsäure, Filtrieren und Eindampfen. *Calciumbimalat*,  $(C_4H_5O_5)_2Ca + 3H_2O$  (bei 100° +  $H_2O$ ), aus dem rohen Calciumtartrat durch die auf den Gehalt an Calciummalat berechnete Menge verd.  $H_2SO_4$  oder

<sup>1)</sup> Ber. 33, 707—718. — <sup>2)</sup> Bull. soc. chim. [3] 23, 9—15.

besser aus rohem Calciummalat auf dieselbe Art. Verliert bei 100° 2 H<sub>2</sub>O, wird oberhalb 100° weich und gummiartig. Die Löslichkeitsverhältnisse in W. werden genau beschrieben; sie weichen von den von Iwig und Hecht<sup>1)</sup> angegebenen ab. Das beim Eindampfen der wäss. Lsg. sich abscheidende Salz ist  $\beta$ -Calciummalat, C<sub>4</sub>H<sub>4</sub>O<sub>6</sub>Ca + 2 H<sub>2</sub>O (bei 100° getrocknet). Bis zu 80° bleibt eine Lsg. von Calciumbimalat in 1/2 Tl. W. klar, darüber scheidet sie das  $\beta$ -Malat aus. Die Mutterlauge enthält außer Ca-Bimalat freie Äpfelsäure, die mit Weinsäure  $\alpha$ -Weinsäure liefert. Löst man Ca- $\beta$ -Malat in HCl und sättigt mit NH<sub>3</sub>, so scheidet sich in 24 Stdn. Ca- $\alpha$ -Malat in klaren Kristallen aus. Ebenso liefert das  $\beta$ -Malat mit verd. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> gewöhnliches Ca-Bimalat. Dagegen vereinigt es sich, frisch bereitet, mit Ca-Tartrat zu einem tafelförmigen  $\beta$ -Calciumtartromalat, C<sub>4</sub>H<sub>4</sub>O<sub>6</sub>Ca + C<sub>4</sub>H<sub>4</sub>O<sub>6</sub>Ca + 6 H<sub>2</sub>O (bei 100° getrocknet), welches viel beständiger ist als das nadelförmige  $\alpha$ -Tartromalat.  $\beta$ -Weinäpfelsäure wurde 1890 in den Kristallisationsgefäßen der Fabrik von Thann unter den Prodd. gefunden. Sie bildet klare, an der Luft unveränderliche Kristalle. Genau mit NH<sub>3</sub> neutralisiert und mit konz. Lsg. von Calciumacetat versetzt, liefert sie das oben beschriebene tafelförmige  $\beta$ -Calciumtartromalat. Scheidet man aus der  $\beta$ -Säure die Weinsäure als saures K-Salz ab, so liefert das Filtrat gewöhnliches Calciumbimalat. Es muß eine  $\beta$ -Äpfelsäure existieren, die in der Säure von Thann enthalten ist, doch hat Vf. sie nicht isoliert. Es werden noch die Schwierigkeiten beschrieben, welche das Vorkommen der Weinäpfelsäure für die Gewinnung der Weinsäure herbeiführt, und eine Methode zur Bestimmung der Äpfelsäure angegeben. S.

T. S. Patterson. Einfluß der Lösungsmittel auf die Drehung optisch-aktiver Verbindungen. I<sup>2)</sup>. — Weinsäurediäthylester hat in verd. wäss. Lsgg. eine viel höhere spez. Drehung als für sich. In Lsgg. mit weniger als 55 Proz. sinkt die Drehung mit steigender Temperatur. In verd. methylalkoh. Lsgg. ist die Drehung ebenfalls beträchtlich, in verd. äthylalkoh. Lsgg. dagegen nur wenig höher als im reinen Ester. In beiden Fällen wächst die Drehung mit steigender Temperatur, und zwar annähernd in demselben Verhältnis wie beim Ester selbst. Bei propylalkoh. Lsgg. ist dieses Verhältnis etwas höher als beim Ester, bei Temperaturen unter 30° zeigen diese Lsgg. keine höhere Drehung. Lsgg. des Esters in Glycerin zeigen bei niedrigen Temperaturen eine wesentlich höhere Drehung als die entsprechenden Mengen des reinen Esters. Das Maximum der Drehung scheint, wie auch bei äthylalkoh. Lsgg., erst bei unendlicher Verd. erreicht zu werden. Mit steigender Temperatur steigt auch durchweg die Drehung, das Wachstumsverhältnis ist in verd. Lsgg. kleiner, in konz. Lsgg. größer als beim reinen Ester. Die Änderung der Drehung scheint mit dem inneren Druck zusammenzuhängen, sie steht in Beziehung zum molekularen Lsg.-Vol. Mit letzterem ändert sich auch die Asymmetrie des Mol., daher der Einfluß der Temperatur. Fa.

John E. Bucher. Einwirkung von Jodäthyl auf Weinsäureester und Natriumäthylat<sup>3)</sup>. — Entgegen früheren Annahmen ergab sich, daß obige Rk. in absolut alkoh. Lsg. zur Bildung von äthoxylierten Wein-

<sup>1)</sup> Bull. soc. chim. 1887, I, S. 403. — <sup>2)</sup> Chem. News 82, 252. — <sup>3)</sup> Amer. Chem. J. 23, 70—82.

säureestern führt. Auf 1 Mol. *Weinsäurediäthylester* wurden etwa 2 Moll. Jodäthyl und 1 bis 2,2 At. Na angewendet. Bei 1 At. Na entsteht fast ausschließlich der schon von Michael und Bucher<sup>1)</sup> beschriebene *unsymmetrische Diäthoxyweinsäurediäthylester*,  $\text{COOC}_2\text{H}_5 \cdot \text{C}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5$ , bei größeren Na-Mengen daneben auch *s-Diäthoxyweinsäurediäthylester*, Sdp.<sub>11</sub> 133 bis 135°. Die freie *Säure* schm. bei 97 bis 99° und ist optisch-inaktiv. *K-Salz*,  $\text{C}_2\text{H}_2(\text{OC}_2\text{H}_5)_2(\text{COOK})_2$ , all. in W., optisch-inaktiv. *Ba-Salz*,  $\text{C}_2\text{H}_2(\text{OC}_2\text{H}_5)_2(\text{COO})_2\text{Ba} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , l. in etwa 12 Tln. W. von Zimmertemperatur, optisch-inaktiv. Außerdem wurde auch *Hydroxyäthoxybernsteinsäurediäthylester*,  $\text{COOC}_2\text{H}_5 \cdot \text{CH}(\text{OC}_2\text{H}_5) \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5$ , nachgewiesen. Daß die Rk. kompliziert verläuft, geht daraus hervor, daß Weinsäurediäthylester schon mit Na allein in absolut alkoh. Lsg. reagiert unter Bildung eines gelbbraunen Salzes. Der durch  $\text{H}_2\text{SO}_4$  daraus abgeschiedene Ketonester gibt ein *Phenylhydrazon*, welches beim Kochen mit wäss. NaOH und nachherigem Ansäuern eine kristallisierende Verb., wahrscheinlich *1-Phenyl-5-pyrazolon-3-carbonsäure*, liefert.

Fa.

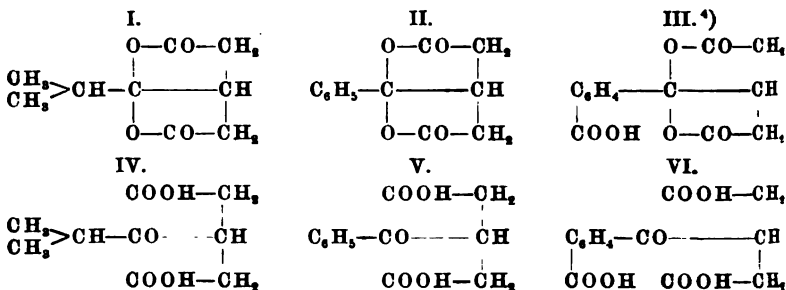
L. J. Simon. Über die Isopyrotritisäure, ein neues pyrogenes Produkt der Weinsäure<sup>2)</sup>. — Durch Erhitzen von Weinsäure (25 kg) mit  $\text{KHSO}_4$  erhielt Vf. neben Pyrotraubensäure (8 kg, außerdem 1 kg Pyrotraubensäureäthylester<sup>3)</sup> und Pyroweinsäure (700 g des Äthylesters<sup>3)</sup>) eine sehr kleine Menge (25 g) einer neuen Säure von der Formel und dem Mol.-Gew.,  $\text{C}_7\text{H}_8\text{O}_3$ , die er wegen ihrer Isomerie mit Pyrotritisäure *Isopyrotritisäure* nennt. Sie kristallisiert aus A. in kleinen Prismen, die bei 158° sintern und bei 164° schm. Sie fängt schon bei 110° an sich zu verflüchtigen und sublimiert in weißen Nadeln oder durchsichtigen Blättchen. Sie ist ziemlich l. in heißem W. (1:25), ebenso in Ä. und Eisessig. Ziemlich schwache Säure von neutraler Rk. gegen Helianthin, saurer gegen Phtalein und Lackmus. Sie fixiert Brom und red.  $\text{KMnO}_4$ , ist also ungesättigt. Das *Kaliumsalz*,  $\text{C}_7\text{H}_7\text{O}_3\text{K} + 2\text{H}_2\text{O}$ , kristallisiert aus der konz. wäss. Lsg. in fettigen Blättchen, sehr l. in W. und A. Seine wäss. Lsg. verhält sich gegen die Farbstoffe alkalisch. Mit  $\text{AgNO}_3$  gibt es einen gelblichen, gelatinösen Niederschlag, in dem bald Reduktion eintritt, mit Bleiacetat einen weißen, mit Kupferacetat einen hellgrünen Niederschlag. Die Säure gibt in wäss. oder organischer Lsg. eine sehr intensive violette Rk. mit Ferrisalzen, besonders  $\text{FeCl}_3$ , wodurch sie sich von allen anderen Prodd. aus Weinsäure unterscheidet, aber der Salicylsäure sehr ähnlich ist<sup>4)</sup>. Wie bei dieser ist die Färbung sehr beständig, verschwindet durch einige Tropfen HCl, erscheint aber beim Verdünnen wieder; Alkalien bewirken einen Umschlag in Orangerot, im Überschuß Fällung von  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ . Diese Färbung ist auf das *Ferrisalz der Isopyrotritisäure*,  $(\text{C}_7\text{H}_7\text{O}_3)_3\text{Fe} + 2\text{H}_2\text{O}$ , zurückzuführen, das durch Digerieren einer gesättigten, warmen, wäss. Lsg. der Säure mit  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  und Verdunsten der rotbraunen Lsg.

<sup>1)</sup> Ber. 28, 2511; 29, 1792; JB. f. 1895, S. 1213; f. 1896, S. 719. —

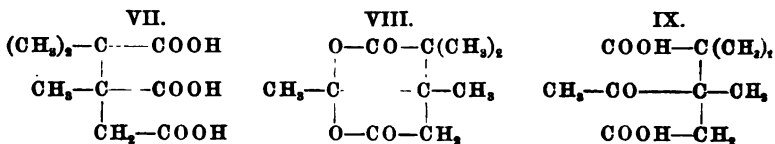
<sup>2)</sup> Compt. rend. 131, 586—588 u. 618—620. — <sup>3)</sup> Im Laufe des umständlichen Trennungsverfahrens wurde die Esterifizierung gewisser Anteile ausgeführt, daher ist die Ausbeute teilweise in Estern angegeben. — <sup>4)</sup> Vf. hält eine Verwechselung damit bei Weinuntersuchungen für möglich (vgl. Ferreira da Silva, Bull. soc. chim. [3] 23, 795; dieser JB., S. 598).

im Vakuum in kleinen dunkelroten Kristallen erhalten wurde. Es bildet einen sehr empfindlichen Indicator für die Acidimetrie, der Umschlag in Violettrot bzw. Gelb ist sehr scharf. Der Unterschied von Salicylsäure besteht darin, daß letztere vorstehendes Eisensalz violett färbt und sogar unter Anwendung desselben als Indicator titriert werden kann, während freie Isopyrotitarsäure die Färbung ihres Ferrisalzes nicht ändert. Die neue Säure kann als Reagens auf Ferrisalze benutzt werden (Empfindlichkeit in neutraler Lösung  $\frac{1}{100000}$ ). Das Prod. der Einw. von Brom oder  $\text{KMnO}_4$  zeigt die Fe-Rk. nicht, ebensowenig Pyrotitarsäure, reine Pyroweinsäure oder deren Ester, reine Pyrotraubensäure. Jedoch zeigt sie sich bei letzterer, wenn sie einige Augenblicke gekocht wird ( $3 \text{ C}_8\text{H}_8\text{O}_5 = \text{C}_7\text{H}_8\text{O}_5 + 2 \text{ CO}_2 + 2 \text{ H}_2\text{O}$ <sup>1)</sup>). VI. ist geneigt, die neue Säure für eine Dihydrooxybenzoësäure,  $\text{C}_6\text{H}_4\text{H}_2(\text{OH})\text{CO}_2\text{H}$ , zu halten.

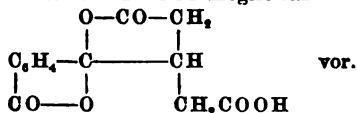
Rudolph Fittig. Über Dilactone<sup>2)</sup>. — Erste Abhandlung. *Synthese von Ketodilactonen durch Einw. von Säureanhydriden auf die Na-Salze dreibasischer Säuren.* Der Bericht über die vorläufige Mitteilung<sup>3)</sup> ist durch folgendes zu ergänzen. Auch das Isobuttersäure-Benzoesäure- und Phthalsäureanhydrid geben beim Erwärmen mit tricarballoylsaurem Natron die Ketolactone (I, II, III) der  $\beta$ -Isobutyrylglutarsäure (IV),  $\beta$ -Benzoylglutarsäure (V) und  $\beta$ -Phthaloylglutarsäure (VI).



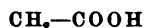
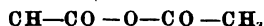
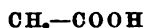
Der früher gegebenen Erklärung für die Bildung der Ketodilactone (zunächst erfolgende Acetylierung der Tricarballoylsäure an deren  $\text{CH}$ -Gruppe) scheint zu widersprechen, daß auch die Camphoronsäure (VII), welche eine solche Gruppe nicht enthält, mit Essigsäureanhydrid das Ketodilacton (VIII) einer  $\beta$ -Acettrimethylglutarsäure (IX) liefert.



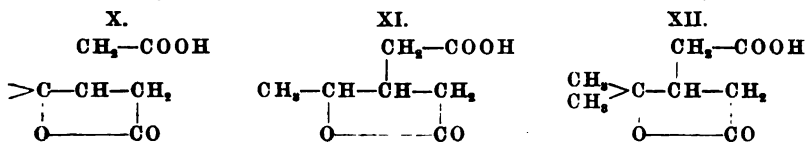
<sup>1)</sup> Ein experimenteller Beleg für diese Gleichung wird nicht gegeben. Ref. — <sup>2)</sup> Ann. Chem. 314, 1—16. — <sup>3)</sup> Ber. 30, 2145; JB. f. 1897, S. 1282. — <sup>4)</sup> Der Verf. zieht diese Formel der zweiten möglichen



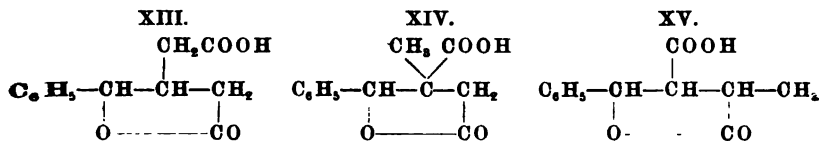
Vf. hält daher die Erklärung für befriedigender, daß sich zuerst ein gemischtes Säureanhydrid, z. B. aus Essigsäureanhydrid die Verb.



bildet, welches gemäß der punktierten Linie  $\text{CO}_2$  abspaltet, worauf die entstehende Ketonsäure in das Ketodilacton übergeht. — Alle vom Vf. dargestellten Ketodilactone kristallisieren schön, sind schwer l. in kaltem W. und Ä., viel leichter in Chlf. Starke Basen verwandeln sie schnell in Salze der Ketonsäuren, die auch leicht zu isolieren sind. Durch W. erleiden sie diese Umwandlung erst in der Wärme, und zwar so langsam, daß sie ohne große Verluste aus sd. W. umkristallisiert werden können. Die bei 60 bis 70° bereitete wäss. Lsg. des Ketodilactons der Acet-trimethylglutarsäure reagiert noch völlig neutral. Die Umwandlung durch W. ist auch beim Sieden niemals vollständig, sondern erreicht eine Grenze. Die freien Ketonsäuren sind bei gewöhnlicher Temperatur meistens beständig; für sich erhitzt oder beim Abdampfen ihrer Lsgg. gehen sie unter Wasserabspaltung in die Dilactone zurück, doch ist das Verhalten der einzelnen verschieden. Einigermassen gut charakterisierte Phenylhydrazone geben sie nicht. Durch naszierenden Wasserstoff werden die Ketonsäuren mit Ausnahme der Benzalacet- und der Acet-trimethylglutarsäure zu Lactonsäuren red., welche Vf. *Lactonessigsäuren* nennt. Dieselben enthalten alle die Gruppe (X), die einfachste ist die aus der Acetglutarsäure entstehende Säure (XI). Auch die *Terpenylsäure* (XII) gehört hierher und ist nun leichter darstellbar geworden.



Wie die Paraconsäuren liefern die Lactonessigsäuren zwei Klassen von Salzen; aus den durch Spaltung des Lactonringes entstandenen läßt sich die Säure ebenfalls nicht isolieren. Die *Phenylbutyrolactonessigsäure* (XIII) gibt bei trockener Dest., wenn auch nicht in glatter Rk. dieselbe *Methylphenylisocrotonsäure* und dasselbe *Methylnaphtol* wie die aus brenzweinsäurem Na und Benzaldehyd erhaltene  $\beta$ -*Methylphenylparaconsäure*. Damit ist bewiesen, daß diese (XIV) und die isomere  $\alpha$ -Säure (XV) die früher<sup>1)</sup> angenommene Konstitution besitzen, d. h.  $\alpha$ - das  $\text{CH}_3$  am  $\alpha$ -,  $\beta$  am  $\beta$ -Kohlenstoff enthält:

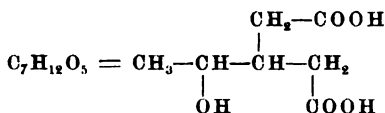


<sup>1)</sup> Fittig, Penfield und Liebmann, Ann. Chem. 216, 119 und 255, 257; JB. f. 1882, S. 969; f. 1890, S. 1482.



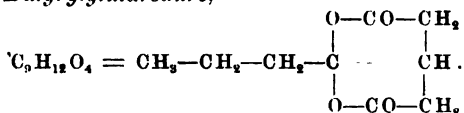


mit  $\text{BaCO}_3$  dargestellt. Amorph, in W. leicht, in absolutem A. spurenweise l. *Calciumsalz*,  $(\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_4)_2\text{Ca} + 2\text{H}_2\text{O}$ , kristallisiert aus W. sehr leicht in Säulchen, wl. in kaltem, ll. in heißem W., spurenweise in absolutem A. *Silbersalz*,  $\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_4\text{Ag}$ , scheidet sich aus heißer wäss. Lsg. mikrokristallinisch ab. Die Salze der zweibasischen *Oxyäthylglutarsäure*,



werden durch Kochen der Valerolactonessigsäure mit starken Basen erhalten. *Baryumsalz*,  $\text{C}_7\text{H}_{10}\text{O}_5\text{Ba}$ , scheidet sich aus der stark konz. warmen Lsg. in feinen Nadelchen aus, sonst amorph. Ll. in W., unl. in A. *Calciumsalz*,  $\text{C}_7\text{H}_{10}\text{O}_5\text{Ca}$ , nur amorph zu erhalten. In heißem W. schwerer l. als in kaltem, in A. unl. *Silbersalz*,  $\text{C}_7\text{H}_{10}\text{O}_5\text{Ag}_2$ , in heißem W. nur wenig löslicher als in kaltem, aber daraus kristallisierbar. Die aus den Salzen frei gemachte Säure geht sogleich in die Lactonsäure zurück. S.

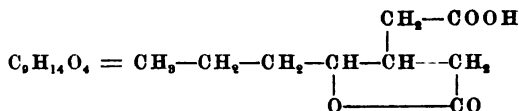
R. Fittig und Tom Guthrie. Einwirkung von Buttersäure- und Isobuttersäureanhydrid auf tricarballylsaures Natrium<sup>1)</sup>. — 1. *Ketodilacton der  $\beta$ -Butyrylglutarsäure*,



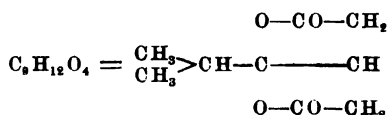
Die Darst. geschah analog der des Ketodilactons der  $\beta$ -Acetglutarsäure<sup>2)</sup>. Das Rohprod. wird zur Entfernung unveränderten Anhydrids nochmals mit Ligroin gewaschen. Kristallisiert aus Chlf. in schönen Nadeln vom Smp.  $55^\circ$ , ll. in Chlf., A., Bzl., weniger in W., Ä., sehr schwer in  $\text{CS}_2$ , unl. in Ligroin. Gegen W. verhält sich die Verb. ganz wie das niedrigere Homologe.  $\beta$ -Butyrylglutarsäure,  $\text{C}_9\text{H}_{14}\text{O}_5 = \text{C}_5\text{H}_7\text{---CO---CH}(\text{CH}_2\text{COOH})_2$ . Wird aus dem Lacton bequemer als durch Kochen mit W. durch Bereitung des Ca-Salzes, Zusatz von überschüssiger HCl und Ausschütteln mit Ä. gewonnen. Schöne Säulen oder Tafeln des monoklinen Systems ( $\beta = \text{etwa } 58^\circ 30'$ ), ll. in W. und A., ziemlich leicht in Ä., Chlf., kaum l. in Bzl., unl. in P.Ä. Kristallform und optisches Verhalten sind näher beschrieben. Die Säure schm. bei  $88^\circ$ , erstarrt und schm. wieder erhitzt schon etwas niedriger bei  $73$  bis  $77^\circ$  ( $\text{H}_2\text{O}$ -Abspaltung): bei längerem (zweistündigem) Erhitzen auf dem Wasserbade ist die Umwandlung ins Lacton vollständig. In W. oder verd. HCl gelöst, läßt sich die Säure dagegen unverändert kochen. Das aus dem Lacton mit  $\text{Ba}(\text{OH})_2$  dargestellte *Baryumsalz*,  $\text{C}_9\text{H}_{12}\text{O}_5\text{Ba} + 2\text{H}_2\text{O}$ , wird durch Eindampfen seiner Lsg. auf dem Wasserbade in schönen Kristallen erhalten. In der Wärme etwas weniger l. als in der Kälte. *Calciumsalz*,  $\text{C}_9\text{H}_{12}\text{O}_5\text{Ca} + 2\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ , wie das Ba-Salz dargestellt und von analogem Verhalten. Das *Silbersalz*,  $\text{C}_9\text{H}_{12}\text{O}_5\text{Ag}_2$ , ein weißer Niederschlag, wird

<sup>1)</sup> Ann. Chem. 314, 40—58. — <sup>2)</sup> Siehe den vorangehenden Artikel. Die Ausbeute beträgt höchstens 20 Proz. der berechneten, also viel weniger als bei jener (42,6 Proz.).

durch Abkühlen seiner heißen, wäss. Lsg. körnig erhalten. *Heptolacton-essigsäure*



wird aus dem Lacton nur schwer durch wiederholte Behandlung mit W. und stark überschüssigem Natriumamalgam erhalten. Sie bleibt lange flüssig und kristallisiert erst nach längerem Trocknen bei 100° und Stehen im Vakuum. Aus der mit P. Ä. bis zur Trübung versetzten Lsg. in Ä. oder Chlf. scheiden sich auf Zusatz fester Säure Rosetten schöner Nadeln aus. — Langsam gebildete Kristalle sind monoklin ( $\alpha : b = 1,5443:1$ ;  $\beta = 78^\circ 56'$ ), Form und optisches Verhalten ist genau beschrieben; hygroskopisch. Smp. 53°. Ll. in A., Ä., Chlf., Bzl., schwerer in W. und CS<sub>2</sub>, unl. in Ligroin. *Salze der Lactonsäure*, mit den Carbonaten dargestellt. *Calciumsalz*, (C<sub>9</sub>H<sub>13</sub>O<sub>4</sub>)<sub>2</sub>Ca + 2 H<sub>2</sub>O; schöne Nadeln, in heißem W. bedeutend leichter l. als in kaltem, in A. sehr schwer l. Schm. bei 100° im Kristallwasser und ist dann schwer zu entwässern. *Baryumsalz*, (C<sub>9</sub>H<sub>13</sub>O<sub>4</sub>)<sub>2</sub>Ba, nicht kristallisierbar. In 95 %igem A. ziemlich ll. *Silbersalz*, C<sub>9</sub>H<sub>13</sub>O<sub>4</sub>Ag, kristallisiert aus heißem W. körnig. *Salze der zweibasischen Oxyssäure*. Der Lactonring wird nur durch sehr langes Kochen mit Barytsg. (mit Kalkmilch nicht vollständig) gesprengt. Die freie Säure ist nicht zu erhalten, sondern geht in die Lactonsäure zurück. Das *Calciumsalz*, C<sub>9</sub>H<sub>14</sub>O<sub>5</sub>Ca, in kaltem W. viel leichter l. als das der Lactonsäure, in A. unl. *Baryumsalz*, C<sub>9</sub>H<sub>14</sub>O<sub>5</sub>Ba, durch Verdunsten im Exsiccator erhalten, ist ll., in A. unl. Die kalt gesättigte Lsg. scheidet beim Erwärmen ein Salz ab, das nur sehr schwer wieder in Lsg. geht. *Silbersalz*, C<sub>9</sub>H<sub>14</sub>O<sub>5</sub>Ag<sub>2</sub>, in kaltem und heißem W. sehr schwer l. Niederschlag. — 2. *Ketodilacton der β-Isobutyrylglutarsäure*.



wurde analog der normalen Verb. dargestellt. Ausbeute nur 9 Proz. der berechneten. Kristallisiert ebenfalls aus der mit Ä. versetzten Lsg. in Chlf. in schönen Nadeln vom Smp. 90°, ll. in A., Chlf., Bzl., in Ä. etwas schwerer als die normale Verb., schwer in W., sehr schwer in CS<sub>2</sub>. Die kalte wäss. Lsg. reagiert neutral; beim Erwärmen mit W. verhält es sich wie die vorigen Ketodilactone. *β-Isobutyrylglutarsäure*, C<sub>9</sub>H<sub>14</sub>O<sub>5</sub> = (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CH---CO---CH(CH<sub>2</sub>---COOH)<sub>2</sub>, aus dem Ca-Salz dargestellt, scheidet sich aus der mit Ligroin versetzten äth. Lsg. in derben Kristallen ab. Smp. 99° unter partieller Verwandlung in das Lacton. Im Vakuum und beim Verdunsten der wäss. Lsg. beständig. Ziemlich ll. in W., A., Ä., schwerer in Chlf., sehr schwer in Bzl., unl. in CS<sub>2</sub>, P. Ä. Die langsam gebildeten schönen tafelfartigen Kristalle sind monoklin.  $\alpha : b : c = 1,5927 : 1 : 2,5159$ ;  $\beta = 81^\circ 6'$ . Form und optisches Verhalten werden genau beschrieben. Ihre *Salze* werden aus dem Lacton schnell durch Kochen mit Basen, aber auch mit Carbonaten gebildet. *Baryumsalz*, C<sub>9</sub>H<sub>12</sub>O<sub>5</sub>Ba + 2 H<sub>2</sub>O, kristallinisch, ll. in W., besonders

in heißem, unl. in A. Das *Calciumsalz*,  $C_9H_{12}O_6Ca$ , ist besonders charakteristisch. Beim Verdunsten der konz. Lsg. kristallisiert es mit  $3H_2O$ , ziemlich ll., in A. unl. Die kalt gesättigte Lsg. scheidet bei 70 bis 80° Blättchen des wasserfreien Salzes aus, die sich beim Abkühlen wieder lösen. *Silbersalz*,  $C_9H_{12}O_6Ag_2$ , ist auch in heißem W. schwer l. S.

A. Haller und G. Blanc. Synthese des  $\alpha\alpha$ -Dimethyl- $\beta$ -cyantricarballysäureesters und der  $\alpha\alpha$ -Dimethyltricarballysäure<sup>1)</sup>. — Obwohl Baeyer<sup>2)</sup> die Konstitution der aus Terpendderivaten entstehenden Dimethyltricarballysäure festgestellt hat, hielten Vff. doch eine Bestätigung durch die Synthese für wünschenswert. Sie erreichten diese folgendenmaßen: Bromisobuttersäureester kondensiert sich mit Natriumäthylat und Cyanbernsteinsäureester durch Kochen in alkoh. Lsg. am Rückflußkühler bis zum Aufhören der alkalischen Rk. zu  $\alpha\alpha$ -Dimethyl- $\beta$ -cyantricarballysäureester,  $(CH_3)_2C(COO Ae)-C(CN)COO Ae-CH_2-COO Ae$ , einer etwas dicklichen Fl. von schwachem Knoblauchgeruch und Sdp.<sub>21</sub> 205 bis 206°. Kocht man denselben 30 Std. lang mit dem dreifachen Gew. 10%iger HCl, so bilden sich gleichzeitig zwei Prodd.: 1.  $\alpha\alpha$ -Dimethyltricarballysäure,  $(CH_3)_2C(COOH)-CH(COOH)-CH_2-COOH$ , kleine Kristalle vom Smp. 155°, ll. in W., A., Ä., weniger in Chlf. Sie gibt beim Kochen mit Kupferacetat einen hellblauen Niederschlag, der sich beim Erkalten wieder löst. 2. Das *Imid* derselben Säure,  $(CH_3)_2$

$\begin{array}{c} \text{NH} \\ | \\ -C(CO)-CH-(CO)-CH_2COOH \end{array}$ , ist eine einbasische Säure, die in schönen durchsichtigen Prismen vom Smp. 182 bis 183° kristallisiert, wl. in kaltem W., ll. in heißem. Beim Erwärmen mit Kalilauge zerfällt es in  $NH_3$  und sehr reine Dimethyltricarballysäure, die nun den von Jagelki<sup>3)</sup> angegebenen Smp. 157 bis 158° zeigt. S.

J. Frank Bottomley und W. H. Perkin jr. Kondensation von Formaldehyd mit Malonester und Synthese der Pentamethylen-1,2,4-tricarbonsäure<sup>4)</sup>. — Obige Kondensation liefert unter bestimmten Bedingungen (96 g Ester, 30 g 40proz. Formaldehyd, 1,5 g Diäthylamin) eine gute Ausbeute an *Pentanhexacarbonsäure-Hexäthylester*,  $CH(COOC_2H_5)_2 \cdot CH_2 \cdot C(COOC_2H_5)_2 \cdot CH_2 \cdot CH(COOC_2H_5)_2$ . Lange, seidglänzende Nadeln, Smp. 53 bis 55°, Sdp.<sub>16</sub> 254 bis 256°. Der Ester gibt bei der Hydrolyse mit HCl *Pentantricarbonsäure*,  $CH_3(COOH) \cdot CH_2 \cdot (CH_2 \cdot CH(COOH) \cdot CH_2 \cdot CH_2(COOH))$ , Smp. 113 bis 114,5°, *Ag-Salz weiß*, amorpher Niederschlag, beim Kochen mit Baryt-W. einen dicken Sirup gebend, welcher beim Erhitzen auf 240°  $CO_2$  verliert und *Glutarsäure* hinterläßt. Wahrscheinlich entstehen als Zwischenprodd. Propan-tetracarbonsäure und Methylenmalonsäure. Versuche, den Pentanhexacarbonsäureester durch Einw. von  $C_2H_5ONa$  und Methylenjodid auf seine Dinatriumverb. in *Hexamethylenhexacarbonsäureester* überzuführen, lieferten nur *Paramethylenmalonsäureester*, Smp. 148 bis 150° (s. u.). Dagegen ergab die Dinatrium-Verb. bei der Einw. von Br und nachheriger Hydrolyse durch  $BaO$  *Pentamethylenhexacarbonsäure*,  $C(COOH)_2 \cdot CH_2 \cdot C(COOH)_2 \cdot CH_2 \cdot C(COOH)_2$ , farblose Kristalle, Smp.

<sup>1)</sup> Compt. rend. 131, 19—21. — <sup>2)</sup> Ber. 29, 2775; JB. f. 1896, S. 1564.

— <sup>3)</sup> Ber. 32, 1509; JB. f. 1899, S. 2005. — <sup>4)</sup> Chem. Soc. J. 77, 294—308; gl. Haworth und Perkin, Chem. Soc. J. 73, 330; JB. f. 1898, S. 1060.

210 bis 212° (Zers.). Das *Ag-Salz* ist explosiv. Auf demselben Wege ließ sich *Pentamethylentricarbonsäure-Trimethylester*,  $\text{CH}(\text{COOCH}_3) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{COOCH}_3) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{COOCH}_3) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{COOCH}_3)$ , gewinnen, als ein Öl vom Sdp.<sub>12</sub> 164 bis 166°. Die freie Säure läßt sich durch wiederholte Kristallisation aus konz. HCl in zwei Isomere zerlegen. Die *trans-Pentamethylentricarbonsäure* schm. bei 127 bis 130°, ihr *Ca-Salz* ist in kaltem W. l. und fällt beim Kochen der Lsg. aus. Die *cis-Pentamethylentricarbonsäure* schm. bei 146 bis 148°, ihr *Ca-Salz* ist in kaltem W. unl. Erhitzt man sie auf 150 bis 160°, so verliert sie W. und geht in die *Anhydro-cis-pentamethylentricarbonsäure*,  $\text{CH}(\text{COOH}) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH} \cdot \text{CO} \cdot \text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH} \cdot \text{CH}_2$ .

Smp. 215 bis 217°, über. Letztere läßt sich direkt aus dem rohen Säuregemisch durch Kochen mit überschüssigem Essigsäureanhydrid erhalten. — Die Kondensation von Formaldehyd und Malonester liefert unter anderen, als den eingangs erwähnten Bedingungen (96 g Ester, 45 g Aldehyd, 1,5 g Diäthylamin) als Hauptprod. ein Polymeres des Methylene malonesters, den *Paramethylenmalonsäure-Diäthylester*<sup>1)</sup>, in Form eines farblosen, kristallinen Pulvers vom Smp. 154 bis 156°. Bei der Hydrolyse mit methylalkoh. KOH gibt er ausschließlich *cis-Tetramethylen-1, 3-dicarbonsäure*<sup>1)</sup>,  $\text{CH}(\text{COOH}) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{COOH}) \cdot \text{CH}_2$ , vom Smp. 131 bis 132°, der einzige Fall der Synthese eines Vierer-rings durch Polymerisation einer ungesättigten Substanz. Wahrscheinlich bildet sich zunächst *Methylenmalonsäure*,  $\text{CH}_2 : \text{C}(\text{COOH})_2$ , welche für sich nicht existenzfähig, sich sofort zur Tetramethylen dicarbonsäure polymerisiert. Ihr *Diäthylester* dagegen, welcher, wie schon früher gezeigt, bei der Dest. des Paraesters entsteht, polymerisiert sich ausschließlich zu dem hornartigen *Metamethylenmalonester*, auch wenn die Fl. mit einem Kriställchen des Paraesters geimpft wird. Durch Verunreinigungen scheint übrigens die Polymerisation zurückgehalten zu werden, eine Probe vom Sdp.<sub>30</sub> 110 bis 120° blieb 14 Tage lang flüssig. Auch der hornartige Metaester zerfällt bei der Dest. in den einfachen *Methylenmalonester*, Sdp. 204 bis 210°. Verseift man letzteren, ehe er Zeit zur Polymerisation hat, mit alkoh. KOH, so entsteht, wie aus dem Paraester, *cis-Tetramethylen-1, 3-dicarbonsäure*, Smp. 132 bis 134°. Sdp. 250 bis 270°. **Fa.**

M. Conrad. Über Oxaldialkylacetessigester<sup>2)</sup>. — Vf. hat die von W. Wislicenus<sup>3)</sup> angegebene Synthese von Oxaessigsäure usw. auch bei Dialkylacetessigester angewendet. Beschrieben werden neu: *Oxaldimethylacetessigester*,  $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_6$ , Sdp. 270 bis 278°, *Ca-*, *Co-*, *Ni-*, *Cu-*, *NH<sub>4</sub>-Salze*; *Aniloxaldimethylacetessigester*,  $\text{C}_{16}\text{H}_{19}\text{NO}_5$ , Smp. 81°. *Oxaldimethylacetessigester*oxim,  $\text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{O}_6\text{N}$ , Sm. 91°, *Oxaldimethylacetessigsäure*,  $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{O}_6$ , Sm. 180°, *Monobromoxaldimethylacetessigester*. Cu-Verb., *Thiazylverb.*,  $\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{O}_5\text{N}_2\text{S}$ , Smp. 138°, *Oxaldiäthylacetessigester*.  $\text{C}_{14}\text{H}_{22}\text{O}_6$ ,  $\alpha, \alpha$ -*Diäthylacetondicarbonsäureester*,  $\text{C}_{13}\text{H}_{22}\text{O}_6$ , Sdp. 275 bis 285°. **Bl.**

<sup>1)</sup> Vgl. Haworth und Perkin, a. a. O. — <sup>2)</sup> Ber. 33, 3432—3438. —

<sup>3)</sup> Ann. Chem. 246, 306 und 285, 1; vgl. J.B.f. 1888, S. 1697; f. 1895, S. 1140.

William Küster. Über die Konstitution der Hämatinsäuren<sup>1)</sup>. — Nach den Untersuchungen, welche in mehr ausführlicher Form an anderer Stelle veröffentlicht werden sollen, ist die bisherige zweibasische

*Hämatinsäure*,  $C_5H_7$   $\begin{array}{c} \diagup CO \\ \diagdown CO \end{array} \begin{array}{c} NH \\ COOH \end{array}$ , als Imid der dreibasischen Hämatin-

säure aufzufassen; die Hämatinsäuren werden sich voraussichtlich von einer carboxylierten Methyläthylmaleinsäure ableiten lassen. *Bl.*

Emil Fischer und Otto Ruff. Über die Verwandlung der Gulonsäure in Xylose und Galactose<sup>2)</sup>. — Den Abbau der (*d*- und *l*-) *Gulonsäure* zu (*d*- und *l*-) Xylose bewirken Vf., indem sie das Gulonsäurelacton in das Ca-Salz überführen und mit Ferriacetat und Wasserstoffperoxyd kochen. Es bildet sich unter  $CO_2$ -Entw. und Abscheidung von Ca-Oxalat und Ferrihydroxid *d*- bzw. *l*-Xylose. Der Übergang der Xylose zu Lyxose wird hergestellt durch Umlagern der Xylonsäure. Aus der Lyxose entstehen dann durch Addition von Blausäure und entsprechende Behandlung *d*-Galactonsäure und *d*-Talonsäure; erstere wurde durch ihr Phenylhydrazid und die Überführung in Schleimsäure, letztere durch ihr Brucinsalz identifiziert. *d*-Xylose,  $C_5H_{10}O_5$ , Smp. 143°. *d**l*-Xylose,  $C_5H_{10}O_5$ , Smp. 129 bis 131°. *Bl.*

Carl Neuburg. Zur Kenntnis der Glucuronsäure. I.<sup>3)</sup>. — Die Untersuchung bringt genaue Angaben über die Darst. der *Glucuronsäure* und ihres Lactons, welche als Prodd. des tierischen Stoffwechsels neuerdings das Interesse der Physiologen erregten. Zur Trennung des Glucuronsäurelactons von den Zuckerarten empfiehlt Vf. das Thiosemicarbazid, zur Trennung der freien Säure von den Zuckern das Cinchoninsalz, zum Nachweis der Glucuronsäure die *p*-Bromphenylhydrazinverb. *Glucuronthiosemicarbazon*,  $C_7H_{11}O_5N_3S$ , Smp. 223°. *Glucurondiphenylhydrazon*,  $C_{18}H_{18}O_6N_2$ , Smp. 150°, *Glucuron-p-bromphenylhydrazon*,  $C_{12}H_{13}O_5N_2Br$ , ist ebenso wie das *Glucuronoxim*,  $C_6H_9O_6N$ , Smp. 151°, inzwischen von Giemsa beschrieben worden. Aus dem Oxim entsteht beim Eintragen in sd. Essigsäureanhydrid das noch nicht analysenrein tetraacetylierte Halbnitril der *d*-Zuckersäure. *Cinchoninsalz*,  $C_6H_{10}O_7 \cdot C_{19}H_{22}N_2O$ , Smp. 204°; *Chininsalz*,  $C_6H_{10}O_7 \cdot C_{20}H_{24}N_2O_2$ , Smp. 180°, *Brucinsalz*,  $C_6H_{10}O_7 \cdot C_{23}H_{26}N_2O_4$ , Smp. 200°. *Bl.*

G. Giemsa. Über einige Verbindungen des Glucuronsäurelactons<sup>4)</sup>. — Auf Glucuronsäurelacton läßt Vf. Hydroxylamin, Semicarbazid, Phenylhydrazin, Benzylphenylhydrazin, Bromphenylhydrazin einwirken und erhält: *Glucuronoxim*,  $C_6H_9O_6N$ , Smp. 149° (unter Zers.), *Semicarbazon*,  $C_7H_{11}O_6N_3$ , Smp. 188° (unter Zers.), *Benzylphenylhydrazon*,  $C_{19}H_{20}O_6N_2$ , Smp. 141° (unter Zersetzung), *Bromphenylhydrazon*,  $C_{12}H_{13}O_5BrN_2$ , Smp. 142° (unter Zers.), *Phenylhydrazon*,  $C_{12}H_{14}O_5N_2$ , Smp. 160°. *Bl.*

G. Denigès. Über die Oxydation von Citronensäure und Äpfelsäure mit Kaliumpermanganat<sup>5)</sup>. — Gießt man eine auf 15° abgekühlte Lsg. von 10 g *Citronensäure* in 20 g w. W. in eine ebenso bereitete Lsg. von 3 g  $KMnO_4$  in 100 g W., wobei die Temperatur nicht über 30

<sup>1)</sup> Ber. 33, 3021—3025. — <sup>2)</sup> Daselbst, S. 2142—2147. — <sup>3)</sup> Daselbst, S. 3315—3323. — <sup>4)</sup> Daselbst, S. 2996—2998. — <sup>5)</sup> Compt. rend. 130, 32—35.

bis 35° steigen darf, so bildet sich unter Bräunung und CO<sub>2</sub>-Entw. *Acetondicarbonsäure*; denn gießt man nach einigen Stunden das gelbliche Filtrat in eine kochende Lsg. von HgSO<sub>4</sub>, so scheidet sich ein weißer Niederschlag ab, aus dem durch Zers. mit H<sub>2</sub>S und Schütteln mit Ä. Acetondicarbonsäure erhalten wird. Nicht in dieser Weise isoliert, zers. sich die in der Reaktionsmischung enthaltene Säure bald unter Entw. von CO<sub>2</sub>. Läßt man das im größeren Maßstabe dargestellte Reaktionsgemisch 4 bis 5 Tage stehen, so scheiden sich an den Gefäßwandungen Kristalle von *Manganoxalat* aus, und zwar teils sechseckige, (oktaëdrische) von C<sub>2</sub>O<sub>2</sub>Mn + 2H<sub>2</sub>O, teils prismatische von C<sub>2</sub>O<sub>2</sub>Mn + 3H<sub>2</sub>O. — *Äpfelsäure* wird bei vorsichtiger Behandlung mit KMnO<sub>4</sub> zunächst zu *Oxalessigsäure* oxydiert, die man durch die charakteristische Fällung mit heißer Mercuriacetatlösung nachweisen kann; in der Wärme zeigt sich dagegen Aldehydgeruch. Fügt man zu einer selbst sehr verd. Lsg. von Äpfelsäure 1/10 ihres Vol. einer 5%igen Lsg. von Mercuriacetat und 1 ccm Eisessig, filtriert nötigenfalls, erhitzt zum Sieden und tropft nach Entfernung des Feuers eine 2%ige Permanganatlösung zu, so entsteht sogleich der oben erwähnte weiße Niederschlag. Man kann so noch 0,05 g Äpfelsäure in 1 Liter Lsg. erkennen. Bei beiden Säuren erstreckt sich die Oxydation demnach zunächst auf die alkoh. Gruppe. S.

K. Andrik. Über die Citronensäure im Saturationsschlamm<sup>1)</sup>. — Vf. hat im Saturationsschlamm außer Oxalsäure noch *Citronensäure* und *Tricarballysäure* nachgewiesen. Zur Bestimmung der Citronensäure werden 200 bis 250 g des Saturationsschlammes mit Sodalg. gekocht, dann fällt man Oxalsäure aus dem Filtrat nach dem Ansäuern mit Essigsäure durch CaCl<sub>2</sub> und bekommt die Citronensäure als Ca-Salz. Vf. hat zwischen 0,16 und 1,21 Proz., im Mittel 0,7 Proz. Citronensäure gefunden. Es fragt sich, ob die Citronensäure selbst in verschiedenen Mengen im ursprünglichen Saft schon vorhanden ist, oder ob nicht die Arbeitsweise von Einfluß auf ihre Abscheidung bei der Saturation ist. Bsch.

L. Milch. Über die Kristallform des Desoxalsäureesters<sup>2)</sup>. — Lothar Meyer hat den *Desoxalsäureester* als monosymmetrisch, F. Schumacher aber denselben als asymmetrisch bezeichnet. Vf. fand bei seiner Untersuchung die Annahme Schumachers bestätigt. Tr.

Arthur Michael. Zur Kenntnis der Natriumacetessigsäureester-synthese und der Vierringbildung mittels Natriumäthylats<sup>3)</sup>. — Die Arbeit enthält neben sehr vielen theoretischen Betrachtungen, welche sich auszugswise kaum wiedergeben lassen, Polemische gegen J. Wislicenus, Frankland, Claisen und Lowman. Der experimentelle Teil bringt eine neue Methode zur Darst. von *Pentan-αβγγ-tetracarbonsäureester*, C<sub>17</sub>H<sub>28</sub>O<sub>8</sub>, Sdp.<sub>13,5</sub> 197°, welcher unter CO<sub>2</sub>-Abspaltung zu *Äthyltricarballysäure*, C<sub>8</sub>H<sub>12</sub>O<sub>6</sub>, Smp. 155 bis 157°, verseift wird. (Auwers gibt den Smp. 147° an.) *Pentan-αβγ-tricarbonsäuretriäthylester*, C<sub>14</sub>H<sub>24</sub>O<sub>6</sub>, Sdp.<sub>11</sub> 168 bis 169°, entsteht als Nebenprod. bei der Darst. des *Pentan-αβγγ-tetracarbonsäureesters*. Die Na-Verb. des *Pentan-*

<sup>1)</sup> Zeitschr. Zucker-Ind. Böhmens 24, 645—648; Ref. Chem. Centr. 71, II, 825. — <sup>2)</sup> Neues Jahrb. Mineral. 1900, I, S. 164—167. — <sup>3)</sup> Ber. 33, 3731—3769.

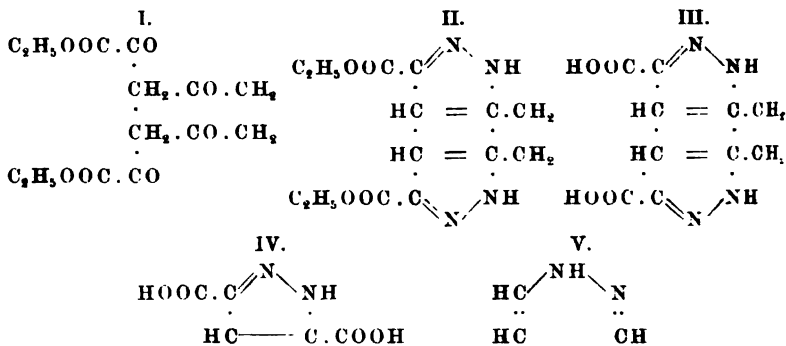
$\alpha\beta\gamma$ -tetracarbonsäureäthylester,  $C_{17}H_{27}O_8Na$ , gibt mit Methyljodid  $\alpha$ -Methylpentan- $\alpha\beta\gamma\gamma$ -tetracarbonsäureester,  $C_{18}H_{30}O_8$ , Sdp.<sub>12</sub> 201 bis 202°. — Methylmalonsäureester und Crotonsäureester werden durch Na-Äthylat zum  $\beta$ -Methylbutan- $\alpha\gamma\gamma$ -tricarbonsäuretriäthylester,  $C_{14}H_{24}O_6 = CH_3 \cdot C(CO_2C_2H_5)_2CH(CH_3)CH_2 \cdot CO_2C_2H_5$ , Sdp.<sub>10</sub> 160,5 bis 161° kondensiert, welcher durch weitere Methylierung Dimethylbutan- $\alpha\gamma\gamma$ -tricarbonsäureester,  $C_{15}H_{26}O_6$ , Sdp.<sub>9</sub> 161 bis 162°, gibt. Natriummalonsäureester und Crotonsäureester treten zum  $\beta$ -Methylpropan- $\alpha\gamma\gamma$ -tricarbonsäuretriäthylester,  $C_{13}H_{22}O_6$ , Sdp.<sub>11</sub> 165 bis 166°, zusammen; Nebenprod.:  $\beta\delta$ -Dimethylpentan- $\alpha\gamma\gamma\epsilon$ -tetracarbonsäureäthylester,  $C_{15}H_{24}O_8$ , Sdp.<sub>9</sub> 204 bis 207°.  $\beta$ -Methylpropan- $\alpha\gamma\gamma$ -tricarbonsäuretriäthylester geht durch Methylierung in Methyl- $\beta$ -methylpropan- $\alpha\gamma\gamma$ -tricarbonsäuretriäthylester,  $C_{14}H_{24}O_6$ , Sdp.<sub>10</sub> 166 bis 167° über, Propan- $\alpha\beta\beta$ -tricarbonsäureester in fumaroide symm. Dimethylbernsteinsäure,  $C_8H_{10}O_4$ , Smp. 193 bis 195°. — Statt des erwarteten  $\beta$ -Methylpentan- $\alpha\beta\gamma\gamma$ -tetracarbonsäureesters entsteht aus Natriummalonsäureester, Citraconsäureester und Na-Äthylat Methyläthylketotetramethylentricarbonsäureäthylester,  $C_{16}H_{24}O_7$ , Sdp.<sub>18</sub> 208 bis 209°, verseifbar zu Methyläthylketotetramethylencarbonsäure,  $C_8H_{12}O_3$ , Smp. 72 bis 74°, und der isomeren Allo-methyläthylketotetramethylencarbonsäure,  $C_8H_{12}O_3$ , Smp. 37 bis 39°. Methyläthylketotetramethylencarbonsäures Silber,  $C_8H_{11}O_3Ag$ ; Methyläthylketotetramethylencarbonsäuresemicarbazon,  $C_9H_{16}O_3N_3$ , Smp. 193 bis 194°. Allomethyläthyltetramethylencarbonsäuresemicarbazon,  $C_9H_{15}O_3N_3$ , Smp. 191 bis 192°. — Dimethylketotetramethylencarbonsäureäthylester,  $C_{15}H_{22}O_7$ , Sdp.<sub>20</sub> 207 bis 208°, wird analog der Äthylverb. erhalten und zu Dimethylketotetramethylencarbonsäure,  $C_7H_{10}O_3$ , Smp. 56 bis 59°, verseift; Dimethylketotetramethylencarbonsäuresemicarbazon,  $C_8H_{13}O_3N_3$ , Smp. 195 bis 196°. — Methylketotetramethylentricarbonsäuretriäthylester,  $C_{14}H_{20}O_7$ , Sdp.<sub>17</sub> 213 bis 214°, aus Natriummalonsäureester und Citraconsäureester, wird verseift zur Methylketotetramethylencarbonsäure,  $C_6H_8O_3$ , Smp. 62 bis 64°; Methylketotetramethylencarbonsäuresemicarbazon,  $C_7H_{14}O_3N_3$ , Smp. 192 bis 193°. — Der oben erwähnte  $\beta$ -Methylpentan- $\alpha\beta\gamma\gamma$ -tetracarbonsäuretetraäthylester,  $C_{18}H_{30}O_8$ , Sdp.<sub>10</sub> 199 bis 200°, kann erhalten werden aus Äthyljodid und Natrium- $\beta$ -methylpropan- $\alpha\beta\gamma\gamma$ -tetracarbonsäureester; Methyläthylketotetramethylencarbonsäuresemicarbazon,  $C_9H_{15}O_3N_3$ , Smp. 193 bis 194°.  $\beta$ -Methyltricarballysäure,  $C_7H_{10}O_6$ , Smp. 143 bis 146°. —  $\alpha$ -Methylbutan- $\alpha\beta\gamma\gamma$ -tetracarbonsäuretetraäthylester,  $C_{17}H_{28}O_8$ , Sdp.<sub>13</sub> 198 bis 199°;  $\beta$ -Methylbutan- $\alpha\beta\gamma\gamma$ -tetracarbonsäuretetraäthylester,  $C_{17}H_{28}O_8$ , Sdp.<sub>13</sub> 202 bis 203°;  $\alpha$ -Methylbutan- $\alpha\beta\gamma$ -tricarbonsäure,  $C_8H_{12}O_6$ , Smp. 190 bis 193°;  $\beta$ -Methylbutan- $\alpha\beta\gamma$ -tricarbonsäure,  $C_8H_{12}O_6$ , Smp. 196 bis 198°. — Bei der Claisenschen Zimtsäuresynthese aus Benzaldehyd, Essigester und Natrium beobachtete Vf. keine intermediäre Bildung von  $\beta$ -Phenylmilchsäureester. Aus Crotonsäureester und Na wird Dicrotonsäureester,  $C_{12}H_{20}O_4$ , Sdp.<sub>9</sub> 126°, und daraus durch Verseifung Dicrotonsäure,  $C_8H_{12}O_4$ , Smp. 128 bis 129°, erhalten. Ag-Salz,  $C_8H_{10}O_4Ag_2$ ; Ba-Salz,  $C_8H_{10}O_4Ba + H_2O$ . Bl.

Thomas Gray. Synthesen mit Acetonylacetone<sup>1)</sup>. — Oxalester und Acetonylacetone werden bei Ggw. von Na zu Acetonylacetondioxal-

<sup>1)</sup> Ber. 33, 1220—1223.



ester kondensiert. Dessen Konstitution (I) wird bewiesen durch Überführung in 3(5)-Dipyrasyläthan-3(5)-dicarbonsäureester,  $C_{14}H_{18}N_4O_4$ , Smp. 198 bis 199° (II), mittels Hydrazinhydrat, Darst. der entsprechenden 3(5)-Dipyrasyläthan-3(5)-dicarbonsäure,  $C_{10}H_{10}N_4O_4$ , Smp. 309 bis 310° (III), Oxydation dieser mit  $KMnO_4$  zu der bekannten Pyrazol-3-5-dicarbonsäure (IV) und Umwandlung der letzteren in Pyrazol (V).



3(5)-Dipyrasyläthan,  $C_8H_{10}N_4$ , Smp. 150 bis 151°, entsteht beim Erhitzen der Dipyrasyläthandicarbonsäure unter  $CO_2$ -Entw. Bl.

Bevan Lean. Dibrombutantetracarbonsäureester und Synthese der Tetrahydrofuran-2,5-dicarbonsäure<sup>1)</sup>. — Butantetracarbonsäureester gibt beim Bromieren in Chlf.-Lsg. Dibrombutantetracarbonsäure-Tetraäthylester,  $CBr(COOC_2H_5)_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2CBr(COOC_2H_5)_2$ , monokline Kristalle, ll. in den organischen Lösungsmitteln, Smp. 83°, dieser beim Erhitzen mit Baryt-W. (im Ag-Kolben) das Ba-Salz der Dihydroxybutantetracarbonsäure,  $C_8H_6O_{10}Ba_2 + H_2O$ . Das W. läßt sich bei 110° nicht ohne Zers. entfernen. Ag-Salz,  $C_8H_6O_{10}Ag_4$ , weißer, amorpher Niederschlag. Die freie Säure,  $C(OH)(COOH)_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C(OH)(COOH)_2$ , ist nicht existenzfähig, schon beim Konzentrieren ihrer wäss. Lsg. geht

sie über in ihr  $\delta$ -Monolacton,  $C(COOH)_2(O) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C(OH)(COOH) \cdot CO$ , lange Nadeln, ll. in W. und A., unl. in Bzl. und P.Ä. Smp. 156° (Erweichen bei 145°). Im Rohr auf 150° erhitzt, spaltet das Lacton  $CO_2$  ab und liefert Tetrahydrofuran-2,5-dicarbonsäure,  $CH(COOH)$

(O)  $\cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(COOH)$ , in einer cis- und einer trans-Form: erster Fall einer geometrischen Isomerie in der Furfuranreihe. Die beiden Isomeren lassen sich durch fraktionierte Kristallisation aus W. trennen, die eine schmilzt bei 123 bis 125°, schmeckt sehr scharf und ist all. in W. und A., wl. in Ä., fast unl. in Chlf., Bzl., P.Ä. Das Ag-Salz ist explosiv. Die zweite Säure kristallisiert aus W. in Form eines Hydrats,  $C_6H_8O_6 + H_2O$ , welches sich aus konz. HCl umkristallisieren läßt. Smp. 63 bis 64°. Beim Stehen über konz.  $H_2SO_4$  gibt es W. ab und liefert die wasserfreie Säure, Smp. 93 bis 95°. Löslichkeitsverhältnisse ähnlich wie bei der isomeren Säure. Das Ag-Salz wurde analysiert. Auf Grund des Vorstehenden glaubt Vf., daß die von Tiemann<sup>2)</sup> als

<sup>1)</sup> Chem. Soc. J. 77, 103—116. — <sup>2)</sup> Ber. 17, 247; 19, 1257; 27, 1118; JB. f. 1884, S. 606; f. 1886, S. 1380 ff.; f. 1894, S. 1027.

Derivate der *Isosuckersäure* bzw. *n-Isosuckersäure* angesprochenen Verbb. in Wirklichkeit Derivate der *3,4-Dihydroxytetrahydrofurfuran-2,5-dicarbonsäure* sind. Fa.

## Tierische und pflanzliche Fette. Wachsorten.

**Allgemeines.** — G. Bornemann. Die Entwicklung der Fettindustrie im neunzehnten Jahrhundert<sup>1)</sup>. — Ein geschichtlicher Überblick über die wissenschaftlichen und technischen Erfolge des vorigen Jahrhunderts auf dem Gebiete der Fett-, Seifen- und Kerzenfabrikation. Rh.

Erastus Hopkins. Sodöl, Wollfett und Degras<sup>2)</sup>. — Diese Begriffe werden vielfach durcheinandergeworfen, und auch in den einzelnen Paragraphen der Dingley-Bill ist mit Degras z. B. einmal das Wollfett, ein andermal Sodöl bezeichnet worden. *Sodöl*<sup>3)</sup> ist der englische Name für das in Frankreich Moëllon oder Dégras genannte Fett, während Wollfett ein davon ganz verschiedenes Prod. darstellt. Rh.

Vandevyver-Grau. Bestimmung der spezifischen Wärme von Fetten<sup>4)</sup>. — Wie bereits Person, hat auch Vf. gefunden, daß die Bestimmung der spez. Wärme bei Fetten wegen der durch die Schmelzwärme bedingten Temperaturerhöhung kaum möglich ist. So hatte reines *Tristearin* bei  $-6^{\circ}$  ziemlich konstant die spez. Wärme 0,336. Diese steigt aber bei erhöhter Temperatur, beträgt bei  $20^{\circ}$  0,409, bei  $50^{\circ}$  bereits 0,510 und steigt von 50 bis  $55^{\circ}$ , wenn die Ränder des *Tristearins* zu erweichen beginnen, sehr rasch auf 1,3 bis 1,4. *Palmitin* verhält sich ähnlich; die spez. Wärme steigt von 0,330 bei  $-7^{\circ}$  bis 0,478 bei  $+60^{\circ}$  und über 1 bei 62 bis  $63^{\circ}$ . Rh.

Utz. Gegenwärtiger Stand und Beiträge zur refraktometrischen Untersuchung von Fetten und Ölen<sup>5)</sup>. — Vf. hat die gebräuchlichsten Fette und Öle auf ihr refraktometrisches Verhalten geprüft (bei 25 und  $40^{\circ}$ ) und die erhaltenen Resultate tabellarisch zusammengestellt. *Tr.*

Rowland Williams. Die Jod- und Bromzahlen von Ölen und Fetten<sup>6)</sup>. — Bei Verwendung der Wijsschen Lsg.<sup>7)</sup> genügt es, 10 Min., bei trocknenden Ölen etwas länger, die Jodlsg. einwirken zu lassen. Bei letzteren muß man auch möglichst einen Überschuß der Jodlsg. anwenden, bei Leinöl z. B. auf 0,2 g 40 ccm der Wijsschen Lsg. Bei Ölen unbekannter Natur wird man zunächst einen Vorversuch und dann einen solchen mit einem berechneten Überschuß der Jodlsg. anstellen. Zur Bromzahlbestimmung empfiehlt sich das Verfahren von Hohner und Mitchell<sup>8)</sup>. Die Methode von Mac Ilhiney<sup>9)</sup> liefert nach Vf. Bromzahlen, die mit den aus den Jodzahlen berechneten meist übereinstimmen, nur bei Leinöl, und wahrscheinlich auch bei anderen Ölen mit hohen Jodzahlen, ließen sich selbst bei Anwendung eines großen

<sup>1)</sup> Chem. Rev. Fett- u. Harzind. 7, 21—28, 41—45, 65—68. — <sup>2)</sup> Amer. Chem. Soc. J. 22, 351—353. — <sup>3)</sup> Dasselbst 21, 291; JB. f. 1899, S. 1131. — <sup>4)</sup> Ann. Chim. anal. appl. 5, 321—323; Ref. Chem. Centr. 71, II, 923—924. — <sup>5)</sup> Apoth.-Zeitg. 15, 651. — <sup>6)</sup> Chem. Soc. Ind. J. 19, 300—301. — <sup>7)</sup> Ber. 31, 750; JB. f. 1898, S. 1130. — <sup>8)</sup> Analyst 20, 49 u. 146; JB. f. 1895, S. 2990. — <sup>9)</sup> Amer. Chem. Soc. J. 21, 1084; JB. f. 1899, S. 1156.

Überschusses von Brom keine richtigen Werte gewinnen. Die Bromzahlen fielen stets zu niedrig aus. Rh.

Arthur Marshall. Die Jodzahl von Ölen<sup>1)</sup>. — Eine Lsg. von Jodmonochlorid in trockenem Tetrachlorkohlenstoff gibt bei völliger Abwesenheit von W. dieselben Jodzahlen, z. B. für Raps- und Leinöl, wie die Wijsche Lsg. Die sog. Jodabsorption besteht danach einfach in einer direkten Anlagerung von Jodmonochlorid an die doppelte Bindung der ungesättigten Säure, ohne daß Substitution dabei eintritt. Ein Ersatz des Jodmonochlorids durch Brom oder Bromjod bietet keinen Vorteil, wie man auch im allgemeinen die Wijsche Lsg. der Verwendung von  $\text{CCl}_4$  vorziehen wird. Rh.

P. Welmans. Die Hüblsche Jodadditionsmethode<sup>2)</sup>. — Vf. hatte früher<sup>3)</sup> eine Jodquecksilberchloridlg. zur Bestimmung der Jodzahl empfohlen, bei der er an Stelle von A. ein Gemisch von Essigäther und Essigsäure oder Äther- und Essigsäure benutzte. Waller<sup>4)</sup> hat andererseits, um eine Jodquecksilberchloridlg. haltbarer zu machen, einen Zusatz von 40%iger  $\text{HCl}$  empfohlen. Auf Grund einer jahrelangen Praxis gibt Vf. jetzt der mittels Essigäther und Essigsäure hergestellten Lsg. den Vorzug, da bei einer solchen Lsg. der Jodverlust am geringsten war. Vf. hat ferner die Jodzahlen verschiedener Fette und Öle bei wechselndem Jodüberschuß und wechselnder Versuchsdauer, aber unter sonst gleichmäßigen Bedingungen bestimmt. Aus diesen in einer Tabelle zusammengestellten Resultaten geht hervor, daß bei Schweinefett für die Höhe der Jodzahl der relative Jodüberschuß, in zweiter Linie die Zeitdauer von Bedeutung ist, bei Mandelöl und Baumwollsamendöl sind die beiden genannten Faktoren ohne Einfluß, bei Ricinusöl entspricht die höhere Jodzahl der längeren Versuchsdauer. Bei Baumwollsamensäure macht sich die höhere Temperatur bei der Höhe der Jodzahl bemerkbar. Mohnöle zeigten ein ungleiches Verhalten. Bei Lebertran entspricht der höchsten Jodzahl die höhere Temperatur, dann erst kommt der Einfluß der Versuchsdauer und zuletzt der Jodüberschuß in Betracht. Bei Kakaofett machte Vf. die Beobachtung, daß nach Verjagen des Ä. ein reizender Geruch auftrat, der beim Trocknen des Fettes bei 100 bis 105° verschwand. Der störende Bestandteil, der auf die Jodzahl von Einfluß ist, erwies sich als Acrolein und konnte mittels W. dem Fett entzogen werden. Zum Abmessen der Jodlg. empfiehlt Vf. die Verwendung einer Glashahnbürette. Tr.

J. J. A. Wijs. Über die Bestimmung der Jodzahl<sup>5)</sup>. — Vf. ist derselben Ansicht wie Lewkowitsch, daß Allylalkohol keine geeignete Substanz ist, um nach den verschiedenen Methoden die Jodwerte zu bestimmen. Die Geschwindigkeit, mit der die Anlagerung bei Allylalkohol vor sich geht, ist geringer als bei dem Öle (Leinsaatöl), das die geringste Anlagerungsgeschwindigkeit aufweist. Die für Allylalkohol von Lewkowitsch ermittelte Jodzahl ist zu niedrig, in essigsaurer  $\text{JCl}$ -Lsg. fand genannter Autor 419 bis 420, nach Hübl 421 bis 422, während Vf. 429 bzw. 425 ermittelte. Diese Unterschiede in den nach

<sup>1)</sup> Chem. Soc. Ind. J. 19, 218—215. — <sup>2)</sup> Zeitschr. öffentl. Chem. 6, 86—96. — <sup>3)</sup> JB. f. 1893, S. 2179. — <sup>4)</sup> Chemikerzeit. 19, 1786 u. 1851; vgl. JB. f. 1895, S. 2932. — <sup>5)</sup> Analyst 25, 31—35.

den gleichen Methoden erhaltenen Jodzahlen erklärt Vf. durch die verschieden große Menge des angewandten Jodüberschusses. Die Veränderung der JCl-Lsg. in 95%iger Essigsäure, welche Lewkowitsch konstatierte, kann nur durch eine Verunreinigung des Lösungsmittels eine Erklärung finden. Die für die Hüblmethode von Lewkowitsch vorgeschlagene Einwirkungszeit von 6 bis 7 Stunden ist nicht ausreichend nach Vf., wenn man keine frische Jodlsg. anwendet. Vf. führt dann die mit einer großen Zahl von *Leinsaatölen* erhaltenen Jodzahlen und DD. an. In einer hieran sich schließenden Diskussion erklärt Lewkowitsch, daß Vf. ihn bezüglich des angewandten Jodüberschusses mißverstanden habe. Tr.

M. Tortelli und R. Ruggeri. Über die Bestimmung der absoluten (inneren) Jodzahl der Fettsubstanzen<sup>1)</sup>. — Schon mehrfach ist vorgeschlagen worden, neben der Hüblschen Jodzahl, von den Vffn. „relative Jodzahl“ genannt, auch die der flüssigen Fettsäuren, von Wallenstein und Finck „innere“, von den Vffn. „absolute Jodzahl“ genannt, zu bestimmen. Genauer als nach der Wallensteinschen Methode läßt sich diese Zahl, der nach den Vffn. eine größere Bedeutung zugewiesen werden müßte, ermitteln, wenn man 20 g des betreffenden Fettes verseift, in die Bleiseife überführt und diese bei einer konstanten, genau einzuhaltenden Temperatur von 8 bis 10° mit Ä. behandelt. Die folgende Tabelle enthält einige der von den Vffn. bestimmten absoluten und relativen Jodzahlen:

Name des Öles	Relative Jodzahl	Absolute Jodzahl	Name des Öles	Relative Jodzahl	Absolute Jodzahl
Ital. Olivenöl, Mittel aus 12 Proben . . .	83,6	97,5	Cottonöl des Handels 1897 . . . . .	107,9	148,9
Span. Olivenöl, Mittel aus 7 Proben . . .	85,5	100,4	Rohes Cottonöl . . .	105,3	147,3
Griech. Olivenöl . . .	84,0	103,5	Sesamöl, ital. 1898 . .	108,7	134,4
Türk. Olivenöl . . .	79,1	96,3	Colzaöl 1898 . . . . .	101,7	125,5
Leinöl, kalt gepreßt .	179,4	201,4	Colzaöl (sehr alt) . .	96,4	114,3
Leinöl, ital. 1898 . .	176,8	193,0	Ricinusöl 1898 . . . .	87,4	106,9
Leinöl, ital. 1897 . .	173,4	190,1	Arachisöl des Handels	93,5	123,4
Nußöl . . . . .	148,9	166,8	Europäisch. Schweineschmalz (Genua) . .	57,5	97,0
Sonnenblumenöl . . .	137,0	154,3	Amerikan. Schweineschmalz des Handels		
Mohnöl . . . . .	137,2	149,6	(im Mittel) . . . . .	63,2	99,8
Maisöl 1899 . . . . .	124,6	143,7			

Aus den gefundenen Zahlen folgern Vff., daß z. B. Schweineschmalz und Rinderfett gemäß ihrer hohen absoluten Jodzahlen außer Ölsäure noch Linolsäure enthalten müssen, ferner, daß die meist höhere Jodzahl des amerikanischen Schmalzes gegenüber der des europäischen nicht so sehr auf die Verschiedenheit der Ernährung der Tiere, wie vielmehr auf die der Schmalzbereitung zurückzuführen ist, indem in Europa nur das kompaktere Fett, in Amerika das Gesamtfett verarbeitet wird. — Die von den Vffn. ermittelten absoluten Jodzahlen erreichen noch nicht die theoretischen Werte, gestatten aber immer weit eher als die relativen

<sup>1)</sup> L'Orosi 23, 109—122.

Jodzahlen die Charakterisierung eines Öles und den Nachweis von Verfälschungen, besonders im Verein mit den *Maumené-Zahlen*, wie Vf. an Gemischen von Cotton- und Olivenöl dartun. *Rh.*

J. Bellier. Eine einfache und schnelle Methode zur Bestimmung der Jodzahl von Fetten<sup>1)</sup>. — Etwas höhere Zahlen als nach Hübl, aber für die Praxis genügend genaue Werte erhält man nach folgendem Verfahren: Man löst 50 g Jod und 32 g Brom (10,2 ccm) oder 33,5 g Jod und 42,2 g Brom (13,5 ccm) in 950 ccm Eisessig, sättigt die Lsg. mit Sublimat (etwa 95 g), titriert nach 1 bis 2 Tagen 5 ccm der Lsg. mit  $\frac{1}{10}$  n-Thiosulfat und gibt dann so viel Eisessig hinzu, daß für 5 ccm 39,4 ccm Thiosulfat verbraucht werden. 1 ccm der Lsg. hat dann den Wert von 0,1 g Jod. Von dieser letzteren Lsg. entnimmt man, da sie etwas gefärbte Dämpfe abgeben kann, die zur Bürettefüllung nötige Menge zweckmäßig mit einer Pipette. Der Titer der Lsgg. hält sich sehr lange. Zur Bestimmung selbst wird 1 g des Fettes in 20 ccm eines mit Sublimat gesättigten Gemisches gleicher Volumina Eisessig und Chlf. gelöst und nach Zusatz von 10 ccm einer 10%igen Jodkalilsg. mit der Bromjodlsg. titriert, bis die gelbrote Färbung mindestens 5 Min. stehen bleibt. Unter den gewählten Bedingungen geben die verbrauchten ccm direkt die Jodzahl an. Man kann auch die Fettlsg. sofort mit einem Überschuß des Reagens versetzen und nach 10 Min. mit  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  zurücktitrieren. *Rh.*

J. Lewkowitsch. Zur Theorie des Verseifungsprozesses<sup>2)</sup>. — Die Verseifung der Triglyceride ist bis vor kurzem so aufgefaßt worden, daß dieselben in 3 Moll. Fettsäure und 1 Mol. Glycerin gespalten werden:  $\text{C}_3\text{H}_5(\text{OR})_3 + 3 \text{MOH} = \text{C}_3\text{H}_5(\text{OH})_3 + 3 \text{MOR}$ . Geitel<sup>3)</sup> hat jüngst aus physikalisch-chemischen Versuchen geschlossen, daß bei der Verseifung zunächst ein Diglycerid, dann ein Monoglycerid entsteht, daß also die Verseifung stufenweise verläuft. Vf. hat diese Frage dadurch zu lösen unternommen, daß er die partiell verseifte Fettmasse von Glycerin und Seife befreite und dann mit Essigsäureanhydrid kochte; ein noch vorhandenes Diglycerid mußte hierbei eine, ein Monoglycerid zwei Acetylgruppen aufnehmen, was durch Bestimmung der Acetylzahl festzustellen war. Aus seinen Versuchen, bei denen auch noch die Hehner-Zahl und die Verseifungszahl in elf Versuchsreihen bestimmt wurde, schließt Vf., daß die Verseifung der Triglyceride tatsächlich stufenweise verläuft und keine tetra-, sondern eine bimolekulare Rk. ist. S.

S. Blumenfeld und H. Seidel. Über die flüchtigen Fettsäuren einiger Pflanzenfette<sup>4)</sup>. — Um zu ermitteln, in welchen Mengen das aus Estern der *Capron*-, *Capryl*- und *Caprinsäure* bestehende sog. *Kognaköl* aus Kokosfett, Palmkernöl und Illipefett zu erhalten ist, bestimmten Vf. die Menge der in diesen Fetten enthaltenen, mit Wasserdampf flüchtigen Fettsäuren, deren Äthylester einen ausgesprochenen Geruch nach Kognaköl zeigten. Es wurden erhalten: aus Illipefett 1,43 Proz., aus Palmkernfett, 4,53 Proz. und aus Kokosfett 15,10 Proz. flüchtiger Fettsäuren. *Bsch.*

<sup>1)</sup> Ann. Chim. anal. appl. 5, 128—131; Ref. Chem. Centr. 71, I, 1109. —

<sup>2)</sup> Ber. 33, 89—99. — <sup>3)</sup> J. pr. Chem. [2] 55, 429; JB. f. 1897, S. 1205. —

<sup>4)</sup> Mitt. Technol. Gewerb.-Mus. Wien 10, 160; Ref. Chem. Centr. 71, II, 393.

Ernst Twitchel in Cincinnati, Ohio, V. St. A. Verfahren zur Zerlegung von Fetten oder Ölen in Glycerin und Fettsäuren. [D. R.-P. Nr. 114 491]<sup>1)</sup>. — Die Zers. des *Fettes* oder *Öles* erfolgt durch Erhitzen eines Gemisches derselben und W. mit einer geringen Menge einer aromatischen Sulfofettsäure in offenen Gefäßen. Oett.

Max Rubner. Über Spaltung und Zersetzung von Fetten und Fettsäuren im Boden und in Nährflüssigkeiten<sup>2)</sup>. — In sterilem Boden wurde von sterilem *Fett* nichts aufgezehrt, wenn auch, allerdings eine sehr geringe, Spaltung eintrat. Dagegen wurden in nicht sterilem Boden bereits im ersten Monat Fette gespalten und aufgezehrt, und zwar sowohl in sandigem, wie in humösem, ja selbst in völlig lufttrockenem Boden. Ein ausschließlich einseitiger Abbau irgend welcher Triglyceride findet demnach bei der Fettspaltung im Boden nicht statt. Laugte man die zu den Versuchen benutzten Proben mit sterilem, destilliertem W. aus und ließ dieses mit Fettzusatz stehen, so trat fast gar keine Wirkung ein. Diese zeigte sich aber sofort bei Ggw. von Nahrungsstoffen von Mikroorganismen. Die Temperatur war ohne großen Einfluß auf die Fettzersetzung; bei 35 bis 37° wurde sogar etwas weniger Fett gespalten als bei gewöhnlicher Temperatur. Die Natur der Triglyceride, ihr höheres oder niederes Mol.-Gew. war ebenfalls ohne Bedeutung. Dagegen begünstigte außerordentlich ein Zusatz von  $CaCO_3$  die Fettzersetzung. *Leichenwachs*, sog. *Fettwachs*, entsteht unter besonders günstigen Bedingungen bei gewissen Verhältnissen von Eiweiß und Fett, wenn stark fettspaltende Bakterien und gleichzeitig Basen zur völligen oder teilweisen Bindung der Säuren zugegen sind. Das *Fettwachs* stellt ein Gemenge von Kalk-, Kalium- und Ammoniumseifen mit festen fetten Säuren dar. Rh.

Henrik Bull. Über die Einwirkung von Natriumalkoholat auf Fette<sup>3)</sup>. — Entgegen den früheren Angaben<sup>4)</sup> ist zur Verseifung von Glyceriden mit  $C_2H_5ONa$  die Ggw. von W. durchaus erforderlich; der früher (l.c.) benutzte, angeblich absolute A. muß 96%,ig gewesen sein. Ein derartiger A. mit 4 Proz. W. ist für die Verseifung am günstigsten. Die früher untersuchten Trane zeigen nach 1½jährigem Stehen eine Abnahme der stark ungesättigten Fettsäuren. Beim Durchschütteln von einem fetten Öl, z. B. Tran, mit einem wasserfreien  $C_2H_5ONa$  entsteht fast momentan bei gewöhnlicher Temperatur ohne merkliche Temperaturerhöhung infolge Einw. von 1 Mol. Glycerid auf 1 Mol. Natriumalkoholat Mononatriumglycerat und Fettsäureester. Diese Ester lassen sich vielleicht auch im großen auf diese Weise gewinnen. — Die erwähnte Rk. zwischen Glyceriden und Alkoholaten kann zu verschiedenen analytischen Bestimmungen dienen. a) Maßanalytische Bestimmung des W. in AA. 5 ccm fettes, trockenes, möglichst fettsäurefreies Öl und 10 ccm  $\frac{1}{1}$  n-Natriumalkoholatlg. in absolutem A. werden mit dem zu prüfenden A.  $\frac{3}{4}$  Stdn. in trockenem Kolben am Rückflußkühler erhitzt, und nach dem Erkalten wird das nicht verbrauchte Alkali nach Zusatz von etwa 25 ccm neutralem Ä. mit Phenolphthalein und  $\frac{1}{2}$  n-HCl zurück-

<sup>1)</sup> Patentbl. 21, 1519. — <sup>2)</sup> Arch. Hyg. 38, 67—92; Ref. Chem. Centr. 71, II, 735—736. — <sup>3)</sup> Chemikerzeit. 24, 814—815, 845—846. — <sup>4)</sup> Dasselbst 23, 1043; JB. f. 1899, S. 1130.

titriert. b) *Bestimmung des Glycerins in den Fetten.* Etwa 3 g Fett werden in einem ziemlich hohen, graduierten 50 ccm-Gefäß mit 3 ccm doppelt normalem  $C_2H_5ONa$  etwa  $\frac{1}{2}$  Std. bei  $70^\circ$  im Wasserbade erwärmt. nach  $\frac{1}{2}$  Std. mit Ä. (etwa 25 ccm) durchgeschüttelt, zur Marke aufgefüllt, gut durchgemischt und nach dreistündigem Stehen 25 ccm der klaren Lsg. abpipettiert. Nach Zusatz von etwa 10 ccm Ä. titriert man mit  $\frac{1}{10}$  n-HCl und Phenolphthalein, bis die rote, aber nicht etwa die braune, durch Oxyfettsäuren hervorgerufene Farbe verschwunden ist. Der Rest im Gefäß wird in gleicher Weise titriert, nur gibt man zweckmäßig gleich 5 ccm  $\frac{1}{2}$  n-HCl hinzu. Die Menge des vorhandenen Glycerins ergibt sich aus der Differenz der gebrauchten ccm  $\frac{1}{10}$  n-HCl durch Multiplizieren mit 0,0092. Natriumglycerat wirkt analog  $C_2H_5ONa$ , es verseift nur bei Ggw. von W. und ganz langsam, weil es in Ä. wl. ist. c) *Darst. von absolutem Ä.* Bei Behandlung von Ä. mit Kalk verbleiben noch 0,3 bis 0,4 Proz. W. Wirklich absolut wird Ä. auf folgendem Wege: Man bestimmt nach der oben angegebenen Methode die Menge des zu entfernenden W., löst im Ä. die entsprechende Menge Natrium oder Natriumalkoholat, gibt eine etwas überschüssige Menge eines, womöglich neutralen, fetten Öles hinzu, erwärmt kurze Zeit am Rückflußkühler und destilliert den Ä., zuletzt im Vakuum. auf dem Wasserbade ab.

Rh.

H. Lührig. Über Resorptionsfähigkeit und Verseifungsgeschwindigkeit einiger Nahrungsfette<sup>1)</sup>. — Nach König<sup>2)</sup> soll *Butterfett* leichter verseifbar und emulgierbar sein als *Margarine*. Vf. hat je 1 g von *Butter*, *Margarine*, *Schweineschmalz*, *Baumwollsamöl*, *Sesamöl* und *Kokosnußbutter* in 15 ccm P.Ä. mit 10 ccm alkoh. KOH versetzt und dann zurücktitriert. Dabei ergab es sich, daß die Verseifung nahezu gleichmäßig verläuft und daß unter gleichen Versuchsbedingungen die Verseifungsgeschwindigkeiten der sechs geprüften Fettarten als gleich anzusehen sind. Sofern die Relation zwischen Resorptionsfähigkeit und Verseifungsgeschwindigkeit überhaupt besteht, ist daher nach Vf. ebenso, wie nach Kreis und Wolf<sup>3)</sup>, das Argument der leichteren Verseifbarkeit und mithin Verdaulichkeit der Butter gegenüber den anderen fünf Fettarten hinfällig.

Rh.

Iskar Nagel. Über die Ranzidität der Fette<sup>4)</sup>. — *Ranzige Fette* enthalten in wechselnden Mengen folgende Substanzen: a) Freie, gesättigte wie ungesättigte Fettsäuren; b) Oxyssäuren der Fettreihe; c) Lactone und Anhydride der Fettsäuren; d) AA., wie Butyl-, Amyl-, Caproyl- und Caprylalkohol; e) Ester der verschiedenen Säuren mit ein- und auch mehrwertigen AA., Glycolen usw.; f) gesättigte und ungesättigte Aldehyde, wie Butyr-, Caproyl-, Caprylaldehyd, Acrolein, Önanthaldehyd; g) Acetale und h) Terpene. Zur Reinigung werden die ranzigen Fette zunächst zur Entfernung der freien Säuren mit einer wäss. Wasserglaslg. behandelt, wodurch die bei Anwendung von Alkalien eintretende störende Emulsionsbildung vermieden wird. Die mit Wasserdampf nicht flüchtigen Lactone werden alsdann durch mehrstündiges Kochen des

<sup>1)</sup> Chemikerzeit. 24, 646—648. — <sup>2)</sup> Chemie der menschlichen Nahrungsmittel, III. Auflage, 1893, 2, 306. — <sup>3)</sup> Zeitschr. Untere Nahrungsm. 2, 914; JB. f. 1899, S. 1118. — <sup>4)</sup> Amer. Chem. J. 23, 173—176.

betreffenden Öles mit geringen Mengen einer konz.  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ -,  $\text{NaOH}$ - oder  $\text{CaO}$ -Lsg. in Salze von Oxyssäuren übergeführt, die zu Boden fallen. Die nicht flüchtigen Acetale werden durch Kochen des Öles mit  $\text{H}_2\text{SO}_4$  in A.A. und Aldehyde zers., die nicht flüchtigen Aldehyde durch mehrstündiges Erhitzen von 4 Voll. Öl mit 1 Vol. einer konz.  $\text{NaHSO}_3$ -Lsg. abgeschieden. Schließlich werden die Terpene und alle anderen flüchtigen Verb. (niedere Lactone, A.A., Ester, Aldehyde, Acetale) durch Wasserdampf abgeblasen, dessen Temperatur allmählich auf  $170^\circ$  gesteigert wird. Sodann läßt man das Öl im Vakuum oder in einer  $\text{CO}_2$ -Atmosphäre sich abkühlen. Vf. beschreibt noch die Ausführung dieses Verfahrens in der Praxis. Rh.

R. Frühling. Apparat zur Fettextraktion<sup>1)</sup>. — Bei dem früher beschriebenen Extraktionsapp.<sup>2)</sup> stellt Vf. die Verb. der Kühlröhre mit dem App. jetzt ohne jeden Einschliff völlig ätherdicht durch Quecksilberverschluß her. Der Kühllapp. wird durch eine besondere Klemme gehalten. Ferner ist am unteren Ende des App. ein Zweiwegehahn angebracht, der während der Extraktion so steht, daß die Verb. nach unten offen ist und der Ä. in den Kolben zurückfließt. Nach beendeter Extraktion verbindet man den Hahn durch einen kurzen Gummischlauch mit einem dünnen, langen Glasrohr, dreht den Hahn und läßt den Ä. seitlich in ein entfernt stehendes Vorratsgefäß abfließen. Man kann auch vermittlest des Hahnes jederzeit eine kleine Probe Ä. entnehmen, um sich vom Gange der Extraktion zu überzeugen. Rh.

Charles L. Penny. Ein mehrfacher Fettextraktor<sup>3)</sup>. — Der in der Konstruktion dem üblichen Soxhletschen entsprechende App. gestattet, gleichzeitig in einer Operation eine größere Anzahl Proben mit derselben Extraktionsflüssigkeit zu behandeln. Die Proben (51 Stück) befinden sich in einem cylinderförmigen Gefäß, die Extraktmenge wird aus der Gewichts Differenz berechnet. Etwa je 5 g der betreffenden Probe (Milch, Butter usw.) werden in Kapseln von Zinn in den App. parallel eingestellt und zweckmäßig mit P.Ä. statt mit Ä. extrahiert. Rh.

P. Welmans. Die Fettbestimmung in feingepulverten Substanzen, speziell in Kakao und Kakaopräparaten<sup>4)</sup>. — Um dem fein gepulverten Kakao das Fett zu entziehen, schüttelt Vf. denselben im Scheidetrichter einige Minuten mit  $\text{H}_2\text{O}$ -gesättigtem Ä., gibt dann Ä.-gesättigtes W. hinzu, schüttelt von neuem bis zur Emulsion, läßt stehen und pipettiert nach der Scheidung der Schichten einen Teil des Ä. ab und bestimmt darin den Fettgehalt. Von der wäss. abgezogenen Fl. bestimmt man dann in einem aliquoten Tl. den Trockenrückstand und in diesem polarimetrisch den Zucker. Vf. hat auch die Bonnemasche Methode zur Fettbestimmung im Kakao usw. angewandt und zu diesem Zwecke mit 100 ccm wasserfreiem Ä. 1 bis 2 Min. geschüttelt, dann nach Zusatz von 50 ccm W. bis zur Emulsion und schließlich nach weiterer Zugabe von 5 g Tragantpulver so lange geschüttelt, bis sich letzteres mit dem Kakaopulver und W. zusammenballt. Etwa 15 bis 25 ccm Ä. werden von der Tragantgallerte eingeschlossen, das Fett wird hierbei aber nicht gebunden, so daß die abgetrennte Ä.-Lsg. konzentrierter wird und

<sup>1)</sup> Zeitschr. angew. Chem. 1900, S. 270. — <sup>2)</sup> JB. f. 1889, S. 2595. —

<sup>3)</sup> Amer. Chem. J. 24, 242–249. — <sup>4)</sup> Zeitschr. öffentl. Chem. 6, 304–314.



der Fettgehalt demnach zu hoch ausfällt. Bei 10 Proz. Fett geben die beiden angeführten Methoden gute Übereinstimmung mit der Extraktionsmethode, bei 20 Proz. Fett gibt die Tragantmethode 1 Proz., bei 25 bis 30 Proz. etwa 1,5 Proz. und bei 30 bis 40 Proz. Fett etwa 2 bis 2,5 Proz. zuviel. Unter Berücksichtigung einer Korrektur für Ä. und Fettvol. läßt sich jedoch diese Methode, weil sie rasch auszuführen ist, verwenden. Die Methode des Vfs. läßt sich auch zur Bestimmung von Fett und  $H_2O$ -löslicher Substanz bei Kindermehlen, Nährpräparaten usw. mit Erfolg benutzen.

Tr.

Hugo Bornträger. Einfache Analyse des Wollfettes<sup>1)</sup>. — Zur Bestimmung von W. und Schmutz werden 1 g des Fettes im Becherglas bei 110° bis zur Gewichtskonstanz getrocknet, das Fett in etwa 50 ccm heißem absolutem A. gelöst, durch ein gewogenes Filter filtriert und nach dreimaligem Waschen mit heißem A. das Filter mit dem Schmutz bei 110° getrocknet. Zur Bestimmung der festen Fettsäuren wird die auf etwa 50 ccm eingeeengte alkoh. Lsg. 24 Stdn. in der Kälte stehen gelassen, wobei sich die festen Fettsäuren ausscheiden, während Oleinsäure in Lsg. bleibt. Man gießt ab, wäscht dreimal mit kaltem A. und trocknet bei 105° bis zur Gewichtskonstanz. Die Oleinsäure berechnet man entweder aus der Differenz oder bestimmt sie direkt durch Verdunsten des A. und Trocknen bis zur Gewichtskonstanz bei 100°. Ein so untersuchtes Wollfett enthielt in Proz.: 3 W., 1,5 Schmutz, 33,2 feste Fette und 62,3 Oleinsäure. Die angegebene Methode eignet sich natürlich auch zur Untersuchung anderer Fette.

Rh.

W. Herbig. Die Verwertung der Abfallprodukte der Wollwäschereien<sup>2)</sup>. — Zunächst wird die Verwendung der aus den Wollschweißwässern gewonnenen Acetonöle besprochen, dann die wissenschaftliche Untersuchung der Wollfette, ihre Geschichte und medizinische Verwendung, ferner die Gewinnung des Rohwollfettes und die Verwertung des Wollfettes als Lederschmiermittel. Außerdem enthält die Arbeit eine Zusammenstellung der patentierten Verfahren zur Verarbeitung des Wollfettes bzw. der Wollwaschwässer.

Tr.

W. P. H. van den Driessen Mareeuw. Ein kleiner Beitrag zur Kenntnis des Maripafettes<sup>3)</sup>. — Das aus den Früchten von *Palma maripa* durch Auskochen oder besser durch Auspressen gewonnene farblose oder schwach gelbe Fett, das in den westindischen Kolonien wegen seines gelinden Geschmacks und angenehmen Geruches als Butterersatz dient, zeigt folgende Konstanten: D.<sup>100</sup> 0,8686, D. der Fettsäuren 0,823. Smp. 26,5 bis 27°, Erstarrungspunkt 25 bis 24°, Smp. der Fettsäuren 27,5 bis 28,5°, Erstarrungspunkt 25°, Säurezahl 31,095, Verseifungszahl 270,5, Esterzahl 239,4, Hehnersche Zahl 88,88, Reichert-Meisslsche Zahl 4,45, Hüblsche Jodzahl des Fettes 17,35 und der Fettsäuren 12,15.

Rh.

H. Mennicke. Beiträge zur technischen Knochenfettanalyse und Gewinnung<sup>4)</sup>. — Das durch Benzinextraktion gewonnene Knochenfett

<sup>1)</sup> Zeitschr. anal. Chem. 39, 505. — <sup>2)</sup> Zeitschr. f. ges. Textil-Ind. 3, 71—72, 85—86, 98—99, 131—132, 147—149, 195—196, 211—212, 225—227, 258—259, 277—278, 292—293, 308—309, 326—327. — <sup>3)</sup> Nederl. Tijdschr. Pharm. 12, 245—249; Ref. Chem. Centr. 71, II, 637—638. — <sup>4)</sup> Chemikerzeit. 24, 917—918, 923—924.

sollte höchstens 3 Proz. an Verunreinigungen, d. h. W. und Asche, enthalten. Zur Bestimmung von W. werden 5 g der gut durchgemischten Probe in flacher Nickel- oder Glasschale bei 105° bis zur Konstanz (6 Stdn.) getrocknet und die noch vorhandenen Spuren von Benzin mit als W. bestimmt. Fremde Beimengungen sind Schmutz, dessen Menge leicht zu ermitteln, und Kalkseifen, die mehr oder weniger je nach der Acidität (Ranzigkeit) des Fettes, d. h. je nach der Natur, dem Alter und der Lagerweise des Rohmaterials, sowie je nach dem Lösungsmittel betragen. Außer Kalk, der sich auch als milch- bzw. buttersaures Salz findet, ist in der Asche noch Tonerde und Eisen (von Metallseifen herührend) vorhanden. Bei gleicher Extraktionsdauer ist Ä. das beste und wirksamste Lösungsmittel, dann folgen  $\text{CCl}_4$ , Benzin,  $\text{Chl.}$ ; für die Praxis ist Benzin das geeignetste Extraktionsmittel, da es trocknend wirkt und weniger Kalkseifen aufnimmt. Bei der Fettbestimmung von Knochen oder Untersuchung von Knochenfett im Laboratorium ist Ä. am geeignetsten. Es empfiehlt sich aber stets, eine Aschebestimmung noch auszuführen, indem man das von W. befreite Fett in einer Platinschale versacht. Der Aschengehalt soll höchstens 10 Proz. betragen. Zur Reinfettbestimmung ist die Methode von Shukoff-Schestakoff<sup>1)</sup>, die übrigens der Fettsäurebestimmung in Seifen ähnlich ist, recht brauchbar. Der Nachweis von Fremdfetten, wie Pferdefett, Klauenöl und Lederfett (Gemisch von Tran, Talg, Dégras usw.), geschieht am besten mit der Jodzahl. Dieselbe ist für geschmolzenes, filtriertes, reines Knochenfett zwischen 44 bis 62, im Mittel 53, für Pferdefett 79, Pferdefußöl 74, Talg 42, Knochenöl, Klauenöl von Ochsen 68 bis 74, Tran über 100.

Rh.

Franz Erben. Die chemische Zusammensetzung des menschlichen Chylusfettes<sup>2)</sup>. — Vf. beweist zunächst, daß das Harnfett als *Chylusfett* anzusehen ist, und berichtet sodann über dessen Zus. Das menschliche Chylusfett besteht danach aus den Glyceriden der Öl-, Stearin-, Palmitin- und Myristinsäure, von denen das Triolein den Hauptbestandteil ausmacht. Das Tristearin beträgt das Dreifache des Tripalmitins, während Trimyristin nur in kleiner Menge, die Glyceride flüchtiger Fettsäuren nur in Spuren vorkommen. Außerdem enthält das Chylusfett noch 1,68 Proz. freie Fettsäuren, 0,56 Lecithin und 1,715 Cholesterin. Bei der Filtration des Harnfettes blieb als im Fett ungelöst ein Gemenge von Monoxystearinsäuren zurück, aus dem durch Dest. mit Wasserdampf eine Substanz vom Smp. 51,5°, wahrscheinlich Stearolacton, erhalten wurde.

Rh.

L. Allen in Berlin und D. Holde in Charlottenburg. Verfahren zur Gewinnung der Rückstände von Fett und dergleichen aus Entfärbungspulvern. [D. R.-P. Nr. 106 119]<sup>3)</sup>. — Die Entfärbungspulver werden mit W. bzw. Wasserdampf unter Druck bei höherer Temperatur behandelt.

Oett.

Anna Caroline Adelaide Evers in Wandsbeck. Verfahren zur Herstellung von Bratölen oder -fetten, welche sich beim Erhitzen bräunen. [D. R.-P. Nr. 113 382]<sup>4)</sup>. — Zur Darst. von *Bratölen* oder -fetten, welche

<sup>1)</sup> Chem. Rev. Fett- u. Harz-Ind. 5, 5; JB. f. 1898, S. 1153. — <sup>2)</sup> Zeitschr. physiol. Chem. 30, 436—452. — <sup>3)</sup> Patentbl. 21, 12. — <sup>4)</sup> Dasselbst, S. 1364.

sich beim Erhitzen bräunen, wird den betreffenden Ölen oder Fetten ein Zusatz von pulverförmigen Eiweißstoffen gegeben. *Oett.*

P. Beiersdorf u. Co. in Hamburg. Herstellung quecksilberhaltiger Gewebe, Papiere oder dergleichen. [D. R.-P. Nr. 114 494]<sup>1)</sup>. — Mit *Fetten, Harzen, Seifen* oder *Kautschuk* verriebenes Hg wird in einer Fl., z. B. in Benzin, aufgeschlämmt und damit Gewebe (Flanell, Barchant u. dergl.) getränkt. Nach dem Verdunsten der Fl. erhält man ein Hg-haltiges, nicht fettendes und nicht klebendes Gewebe, das zu Heilzwecken benutzt werden soll. *Oett.*

### Talg. Trane.

M. Tortelli und R. Ruggeri. Über das Öl und den Talg von *Stillingia sebifera*<sup>2)</sup>. — Die Samen von *Stillingia sebifera* (*Croton sebiferum*) enthalten 41,20 Proz. Fett, und zwar 22 Proz. davon als Talg in den Schalen und 19,2 Proz. als Öl in den Kernen. Vff. geben für das von ihnen durch Pressen, sowie durch Extraktion gewonnene *Stillingiaöl* folgende Konstanten an: D.<sub>15</sub><sup>15</sup> 0,9432, Verseifungszahl 210,4, Säurezahl 6,15, berechnet als Ölsäure, Hübls Jodzahl 160,6, Maumené-Zahl 136,5<sup>3)</sup> (im Jeanschen Thermölometer bestimmt), Refraktionsindex im Zeiss-Wollnyschen App. bei 35° 75°, Unverseifbares 1,45 Proz., Hehner-Zahl 94,4, Reichert-Zahl (für 5 g) 0,93 und eine Sauerstoffabsorption von 12,20 Proz. Im 20 cm-Rohr zeigte das Öl bei 16° ein Drehungsvermögen von — 18,6° bzw. — 29,9 Saccharimetergrade. Die unl. Fettsäuren des Öles schm. bei 14,5°, erstarren bei 12,2°; Jodzahl derselben 161,9, absolute Jodzahl 178,1, Verseifungszahl 214,2; Mol.-Gew. 274,1 und Acetylzahl der Fettsäuren 28,7. Nach diesen Konstanten steht das *Stillingiaöl* dem Leinöl nahe, unterscheidet sich aber von diesem durch seine spez. Wirkung gegen das polarisierte Licht. *Rh.*

Charles Culmann in Hamburg. Verfahren der Reinigung des Geruches von Trauen. [D. R.-P. Nr. 110791]<sup>3)</sup>. — Man behandelt den *Tran* mit überhitztem Wasserdampf und einer gesättigten Lsg. von Alaun oder Aluminiumsulfat. *Oett.*

### Milch. Butter. Käse.

H. Höft. Bemerkungen zu der Abhandlung von Dr. H. Timpe: „Gesetzmäßigkeiten in der Zusammensetzung der Kuhmilch“<sup>4)</sup>. — Die von Timpe<sup>5)</sup> beobachtete Gesetzmäßigkeit zwischen dem Protein- und Fettgehalt trifft nach Vf. nicht bei allen *Kuhmilch*proben zu, so z. B. nicht bei der in den Städten hauptsächlich zum Verkauf kommenden Milch von Mastvieh. Aus der Beziehung zwischen Fett- und Proteingehalt nach Timpe würde sich eine weitere Gesetzmäßigkeit zwischen Zucker- und Aschenmenge ergeben, und unter Berücksichtigung der von

<sup>1)</sup> Patentbl. 21, 1432. — <sup>2)</sup> L'Orosi 23, 289—297. — <sup>3)</sup> Patentbl. 21, 797. — <sup>4)</sup> Chemikerzeit. 24, 16. — <sup>5)</sup> Daselbst 23, 1040; JB. f. 1899, S. 1131.

Fleischmann aufgefundenen Regelmäßigkeiten müßte das Verhältnis zwischen Zucker- und Aschenmenge konstant sein, was aber bei den Timpeschen Proben nicht der Fall ist. Jedenfalls erscheint die Beurteilung der Milch auf Grund des mittleren Zuckergehalts unsicher. Es wäre aber ein neues Moment zur Beurteilung der Milchproben gewonnen, wenn der prozentische Anteil des Proteins an der Gesamttrockenmasse eine solche Konstanz aufweist, wie Timpe es annimmt. *Rh.*

Guillot. Eine Schnellmethode zur Untersuchung von Milch<sup>1)</sup>. — Zwei Schleicher-Schüllsche Filter (9 cm) werden in einem unten mit einem Wattebausch verschlossenen, mit einem Uhrglas bedeckten Trichter erst mit Benzin, dann mit sd. W. gewaschen, getrocknet, gewogen und nach Zusatz von 2 ccm *Milch* wieder gewogen. Man erhält so die  $D_{15}$  der Milch durch Division mit 0,99916, der  $D_{15}$  des W. Man benetzt alsdann die Filter mit 6 Tropfen verd. Essigsäure, trocknet bei 95° und erhält so den Trockenrückstand. Zur Bestimmung des Fettes wäscht man mit Benzin, trocknet und erfährt aus der Gewichtsabnahme den Fettgehalt. Milchezucker und die l. Salze werden in sd. W. gelöst, das Filtrat im 50 ccm-Kölbchen mit zehnfach verd. Bleiwasser geklärt, zur Marke aufgefüllt und in einem Teil des Filtrats der Milchezucker mit Fehlingscher Lsg. bestimmt. Die Gewichtsabnahme des Filters — Milchezucker = l. Salze. Die Gesamtasche erhält man durch die Veraschung des Filtrerrückstandes unter Zurechnung der l. Salze und das Gesamteiweiß aus dem Trockenrückstand — Fett. Milchezucker und Asche. *Rh.*

L. Gallien. Über die Analyse der Milch<sup>2)</sup>. — Vf. versetzt Milch mit dem gleichen Vol. Pikrinessigsäure (10 g  $C_6H_5(NO_2)_3OH$ , 50 g  $CH_3COOH$  und W. auf 1000 ccm) und prüft dann polarimetrisch die Ablenkung. Multipliziert man die letztere mit 2,074, so findet man bei einer Konz. von 25 auf 1000 die in 100 Tln. Serum enthaltene *Lactose*. Ferner ermittelt Vf. das Extrakt der Milch und bestimmt die  $D_{15}$ , die er im Litergewicht ausdrückt. Die Differenz zwischen diesen beiden Bestimmungen liefert das in der Milch enthaltene W. Leitet man von 1000 den scheinbaren Titer, der gefunden wurde, als Vol. ausgedrückt, ab, d. h. das Gewicht auf 1000 Tle. Serum, dividiert durch die  $D_{15}$  1,534 oder multipliziert mit 0,652, so findet man das W., welches diese 1000 Tle. Serum desselben Titers enthalten würden. Den Lactosegehalt der Milch berechnet Vf. schließlich nach der Formel

$$\frac{E + C + Aq + 1000 \cdot (D \times 2.074)}{1000 - (D \times 2.074 \times 0.625)}$$

Hierin bedeutet *E* das Wasser der Milch, *C* die Asche, *Aq* den Aschengehalt (3 Proz.) im Serum, *D* die Ablenkung. *Tr.*

Robert Burow. Der Lecithingehalt der Milch und seine Abhängigkeit vom relativen Hirngewicht des Säuglings<sup>3)</sup>. — Da die Methode von Stoklassa<sup>4)</sup> zur Lecithinbestimmung zu hohe Zahlen er-

<sup>1)</sup> Bull. des sciences pharmacologiques 1900; Ann. Chim. anal. appl. 5, 220—222; Ref. Chem. Centr. 71, II, 291—292. — <sup>2)</sup> J. Pharm. Chim. [6] 11, 61—64. — <sup>3)</sup> Zeitschr. physiol. Chem. 30, 495—507. — <sup>4)</sup> Dasselbst 23, 341; JB. f. 1897, S. 2830.

gibt, weil wohl anorganische Phosphate als *Lecithin* mitbestimmt werden, verfährt Vf. folgendermaßen: 100 ccm *Milch* werden tropfenweise und unter Umschütteln in eine Mischung von 100 ccm A. und 100 ccm Ä. pipettiert, der etwa 5 Tropfen einer 30%igen Essigsäure zugesetzt worden sind. Nach 24 Stunden wird abfiltriert, mit Ä.-A. gewaschen, das Filtrat in einer Porzellanschale bei 50° im Thermostaten zur Sirupdicke eingedampft, mit wasserfreiem Ä. wiederholt ausgelaut, der Ä.-Auszug in einer Platinschale zur Trockne verdampft, der Trockenrückstand mit  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  und Salpeter verascht und aus dem ermittelten  $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$  das *Lecithin* durch Multiplikation mit 7,27 berechnet. Im Rindermuskelfgewebe fand Vf. 0,596 Proz. *Lecithin*. In den verschiedenen Milcharten ist der *Lecithin*gehalt, prozentisch auf den Eiweißgehalt bezogen, um so höher, je größer das relative Hirngewicht ist, wie folgende Tabelle zeigt:

Spezies	Kalb	Hund	Mensch
Relatives Hirngewicht . . . . .	1 : 370	1 : 30	1 : 7
Eiweißkörper (Summe) der Milch .	3,84	8,05	1,90
<i>Lecithin</i> gehalt der Milch . . . . .	0,054	0,17	0,058
<i>Lecithin</i> gehalt der Milch in Proz. des Eiweißes . . . . .	1,40	2,11	3,05

Rh.

Paul Müller. Über den organischen Phosphor der Frauenmilch- und der Kuhmilchfäces<sup>1)</sup>. — Im normalen Säuglingsdarm bleiben vom Frauenmilchkasein ebensoviel phosphorreiche Verdauungsreste zurück wie vom Kuhmilchkasein. Die organische Substanz des Milch- wie die des Fleischkotes rührt nach Vf. nicht von unresorbierten Stoffen der Milch oder des Fleisches her, sondern wird hauptsächlich von den Darmsäften gebildet. Die *Milch* ist nicht als ein schlecht ausnutzbares, sondern nur als ein mehr Kot bildendes Nahrungsmittel anzusehen. Auch das im Milchkote sich meist in größeren Mengen findende *Lecithin* rührt wahrscheinlich nur von den Verdauungssäften und Stoffwechselprodd. des Darmkanals her und ist nicht als unresorbierter Nahrungsrest anzusehen.

Rh.

N. Sieber. Über die Umikoffsche Reaktion in der Frauenmilch<sup>2)</sup>. — Nach Umikoff<sup>3)</sup> kann man das Alter einer *Frauenmilch*, vom Beginn der Lactation ab gerechnet, auf folgendem Wege bestimmen: Etwa 5 ccm der Milch werden mit 2,5 ccm 10%igem wäss.  $\text{NH}_3$  15 bis 20 Min. im Wasserbade auf 60° erwärmt. Die Milch färbt sich dabei rötlich-violett, und zwar um so intensiver, je älter die Milch seit Beginn der Lactation ist. Kuhmilch färbt sich dabei gelblich bis höchstens gelbbraun. Wie bereits Marchetti<sup>4)</sup>, fand auch Vf., daß das Filtrat von koagulierter Kuhmilch, sowie ihr Dialysat ebenfalls die Umikoffsche Rk. geben. Die Ursache derselben ist außer Milchzucker, wie Marchetti annahm, noch der Gehalt der Milch an freier Citronensäure. Denn 0.5

<sup>1)</sup> Zeitschr. Biolog. 39, 451—481; Ref. Chem. Centr. 71, I, 916—917. —

<sup>2)</sup> Zeitschr. physiol. Chem. 30, 101—112. — <sup>3)</sup> Trudy Wratschej St.-Petersburgskaogo waspitateinaogo doma 1898. — <sup>4)</sup> Vgl. Maly, JB. f. 1897, S. 286.

bis 8%ige Milchezuckerlsgg. lieferten bei Ggw. von etwas Citronensäure deutlich die Umikoffsche Rk. Daß dieselbe in Frauenmilch, aber nicht in Kuhmilch auftritt, ist daraus zu erklären, daß die Kuhmilch sechsmal mehr Kalk, aber nur ein- bis dreimal mehr Citronensäure enthält als die Frauenmilch. Beim Erwärmen der Kuhmilch mit  $\text{NH}_3$  wird alle Citronensäure daraus als Calciumcitrat neben Calciumphosphat gefällt, während in der Frauenmilch bei dem geringen Gehalt an Kalk Citronensäure in Lsg. bleibt. Die Dialysate der Kuhmilch enthalten verhältnismäßig wenig Kalk, da dieser als phosphorsaurer Kalk zurückbleibt, und geben daher die Umikoffsche Rk. Nach Versuchen des Vfs. läßt sich mit der Umikoffschen Rk. Frauenmilch in den ersten Lactationsmonaten von den späteren, vom 4. bis 8. Monat, diagnostizieren, vom 8. Monat ab ist aber die Rk. nicht mehr zuverlässig. *Rh.*

L. Grünhut und Severin H. R. Riiber. Die Bestimmung des Rohrzuckers in der kondensierten Milch<sup>1)</sup>. — Zur Bestimmung von Rohrzucker neben Milchezucker gibt es Methoden, die a) auf zwei Reduktionsversuchen mit Fehlingscher Lsg. vor und nach der Inversion; b) auf zwei polarimetrischen Bestimmungen vor und nach der Inversion und c) auf einem direkten Reduktionsversuch mit Fehlingscher Lsg. und auf einer direkten polarimetrischen Bestimmung beruhen. Nach a) ist eine genaue Bestimmung des Rohrzuckers in der kondensierten Milch unmöglich, ebenso sind die Methoden nach c) kaum genau zu gestalten, da eine zuverlässige Milchezuckerbestimmung durch Kupferreduktion neben Rohrzucker zurzeit unmöglich ist und außer Milch- und Rohrzucker auch die anderen Kohlehydrate der Milch die direkte Polarisation beeinflussen können. Zu empfehlen ist dagegen die auch vom Bundesrat angenommene Methode der doppelten Polarisation vor und nach erfolgter Inversion. Die letztere hat nach der Zollvorschrift mit Salzsäure zu erfolgen, nicht mit Citronen- oder Oxalsäure. Die Polarisation ist vor der Inversion bei genau derselben Temperatur, am besten bei  $+20^\circ$ , wie nach der Inversion vorzunehmen. Ferner muß man stets das Vol. des beim Klären mit Bleiessig erhaltenen Niederschlages berücksichtigen, was am besten mit Hilfe der Methode der doppelten Verdünnung geschieht. Bei der Herstellung der Polarisationsfl. übergießt man, um einen schädlichen Einfluß der Multirotation des Milchezuckers völlig auszuschließen, die kondensierte Milch zweckmäßig mit sd. W. Zur Berechnung des Rohrzuckergehaltes aus der Polarisation dient die Herzfeld-Clergetsche Formel, die für  $20^\circ$  lautet:

$$Z = \frac{(P - J) 100}{131,84 - 0,05 J} \quad Rh.$$

Dunbar und J. Kister. Versuche zur Reinigung von Milch<sup>2)</sup>. — Zur Bestimmung des Milchschatzes dienten den Späthschen Sedi-  
mentiercylindern ähnlich geformte Cylinder, in denen man die Milch 3 bis 4 Stdn. absetzen läßt. Man rührt 1 Stde. vor dem Ablassen die Milch mittels Glasstabes um, sammelt den Schmutz auf einem gewogenen Filter, wäscht mit W. nach und wägt zurück. Beim Vergleich

<sup>1)</sup> Zeitschr. anal. Chem. 39, 19—36. — <sup>2)</sup> Milchzeit. 28, 753—756, 771—778, 787—789; Ref. Chem. Centr. 71, I, 284.

der Heineschen Centrifuge mit dem dänischen Kiesfilter lieferte die erstere im allgemeinen bessere Resultate. Irgend welche nachteilige Veränderung der Milch wurde bei diesen Reinigungsmethoden nicht beobachtet. In der Herabsetzung des Keimgehalts übertraf manchmal das Kiesfilter die Wirksamkeit der Centrifuge. Bei der filtrierten und zentrifugierten Milch nahm der Säuregehalt schneller zu als in der Rohmilch; bezüglich des Gerinnens verhielt sich die rohe wie die gereinigte Milch. *Rh.*

Paul Bohrisch und Adolf Beythien. Über den Schmutzgehalt der Milch<sup>1)</sup>. — Vff. haben an einer Reihe von Milchproben den Säuregehalt nach Thörner und Pfeiffer, sowie den Schmutzgehalt der Milch nach Renk und Stutzer ermittelt. Diese von den Vffn. untersuchten, nach Dresden eingeführten Milchproben zeigten einen relativ niedrigen Schmutzgehalt. Nur 3 Proben wiesen einen höheren Schmutzgehalt als den von Renk angegebenen Mittelwert von 10 mg in 1 l auf, und nur eine Probe zeigte einen solchen von 24 mg. Der durchschnittliche Schmutzgehalt der im Winter untersuchten Milchproben betrug 6,3 mg, der im Sommer eingeführten Milch nur 2,6 mg in 1 l. Bei Bestimmung des Säuregrades wurden für 100 ccm Milch 14,2 bis 15,7 ccm  $\frac{1}{10}$  n-KOH verbraucht. Auch die Keimzahl der Milchproben wurde festgestellt, doch konnten gesetzmäßige Beziehungen zwischen Schmutzgehalt, Säuregrad und Keimzahl nicht aufgefunden werden. *Tr.*

H. Schrott-Fiechtl. Über das Konservieren von Milchproben zum Zweck der Untersuchung<sup>2)</sup>. — Bei Anwendung von Konservierungsmitteln muß man, um die durch diese bedingte Verdünnung zu berücksichtigen, eine Korrektur anbringen. Vf. empfiehlt daher statt dessen, die betreffenden Proben zu pasteurisieren, und zwar zweckmäßig in dem von ihm<sup>3)</sup> früher beschriebenen *Thermophorschmalzkessel*. Dieser wird mit sd. W. gefüllt, nach 8 bis 10 Min. werden die Milchproben bei 78 bis 82° hineingestellt und 1 bis 2 Stdn. bei dieser Temperatur gelassen. Nach dem Herausnehmen werden sie gut verkorkt in das Bassin eines fließenden Brunnens gestellt. Die so behandelten Proben halten sich 14 Tage lang. *Rh.*

Günther und Thierfelder. Weitere Untersuchungen zur Frage der spontanen Milchgerinnung. Vorläufige Mitteilung<sup>4)</sup>. — Bei der Wiederaufnahme ihrer Untersuchungen<sup>5)</sup> infolge der Einwände von Kozai<sup>6)</sup> fanden Vff., daß die Natur der bei der spontanen Milchgerinnung gebildeten *Milchsäure* je nach den äußeren Bedingungen zu wechseln scheint, ohne daß man eine genügende Erklärung dafür bisher zu finden vermag. Jedenfalls hat die Temperatur, bei der die Gerinnung der Milch erfolgt, in den Grenzen von 18 bis 37° kaum einen bestimmten Einfluß auf die Art der gebildeten Milchsäure. Bisher haben Vff. als Ursache der spontanen Milchgerinnung nur den bereits beschriebenen Rechtsmilchsäure produzierenden *Bacillus* ermitteln können. *Rh.*

<sup>1)</sup> Zeitschr. Unters. Nahrungs- u. Genußm. 3, 319—324. — <sup>2)</sup> Milchzeit. 29, 180; Ref. Chem. Centr. 71, I, 926. — <sup>3)</sup> Milchzeit. 28, 630. — <sup>4)</sup> Hyg. Rundsch. 10, 769—771; Ref. Chem. Centr. 71, II, 730—731. — <sup>5)</sup> Arch. Hyg. 25, 164. — <sup>6)</sup> Zeitschr. Hyg. 31, 337; JB. f. 1899, S. 1136.

P. Vieth und M. Siegfeld. Acidität der Milch<sup>1)</sup>. — Über ein Jahr ausgedehnte Beobachtungen an 3 bzw. 5 Viehherden in London bzw. Hameln ergaben, daß der natürliche Säuregrad der *Milch* sehr beträchtlichen Schwankungen unterworfen ist, die auch im Winter sehr zeigen, demnach nicht von beginnender Säuerung herrühren können. Die Differenzen betrugen bei den einzelnen Herden bis 9,5° bei Anwendung von Barytlauge zur Titration; die Bestimmung mit Natronlauge ergab andere Werte, ohne daß eine Konstanz in diesen Differenzen bei Anwendung von Baryt- oder Natronlauge sich erkennen ließ. Die natürliche Acidität der Milch ist demnach keine konstante Größe. Immerhin wäre es wohl zu erreichen, daß die Milch in unverändert süßem Zustande an die Sammelmolkereien geliefert wird. *Rh.*

H. Droop-Richmond und J. Bristowe P. Harrison. Notizen über saure Milch<sup>2)</sup>. — Das von Weibull<sup>3)</sup> empfohlene Verfahren zur Bestimmung der D. von saurer *Milch* haben Vf. etwas modifiziert. Sie geben zu 100 ccm der sauren Milch 5 ccm starkes  $\text{NH}_3$  und bringen, je nach der Stärke des  $\text{NH}_3$ , eine Korrektur von 0,0065 bis 0,0070 an. De Koningh<sup>4)</sup> hat an Stelle von  $\text{NH}_3$  zu demselben Zwecke  $\text{NaOH}$  (1,030) angewandt und gefunden, daß eine konstante Korrektur von 0,0008 den erhaltenen Resultaten zuzuzählen ist. Diese Korrektur ist nun, wie Vf. zeigen, nicht konstant, sondern schwankt, entsprechend dem Säuregrade der Milch. Vf. haben anorganische und organische Säuren mit  $\text{NH}_3$  bzw.  $\text{NaOH}$  neutralisiert und die Änderung der D. geprüft. Bei starken Säuren war die Veränderung der D. beim Neutralisieren mit  $\text{NH}_3$  viel geringer als bei  $\text{NaOH}$ . Bei Milch bedingt jeder Säuregrad eine Erniedrigung der D. um 0,00002, und unter Zugrundelegung dieser Korrektur sind die Resultate genau. Trotzdem ist die Methode von Weibull derjenigen von de Koningh vorzuziehen. *Der Punkt, bei welchem Milch als sauer angesehen werden kann, und über das Verhältnis der Säuerung in Gegenwart oder Abwesenheit von Konservierungsmitteln.* Beim Kochen gerinnt Milch bei 33 Säuregraden, d. h. wenn sie 13° mehr hat als frische Milch, die 20° an Säure zeigt. Ohne Kochen gerinnt Milch bei 85° Säure. Es wurde von den Vff. ferner die Säuremenge festgestellt, die nötig ist, um beim Kochen Milch zum Gerinnen zu bringen, bei  $\text{H}_2\text{SO}_4$  waren es 8,8, bei  $\text{HCl}$  8,6, bei Oxalsäure 28 bis 29, bei Milchsäure 9,7 ccm  $\frac{1}{10}$  n-Säure. Der Säuregrad der Milch ist nicht allein auf die Milchsäure zurückzuführen, da bei frischer Milch er nicht von der freien Säure, sondern von den ein- und zweibasischen Phosphaten abhängt. Als Konservierungsmittel wurde ein Gemisch von Borax und Borsäure, sowie  $\text{HCOH}$  bei den weiteren Versuchen benutzt. Hierdurch wird jedoch verhältnismäßig wenig erreicht, im Sommer müßte man als Minimum 0,99 Proz. Borsäure oder 0,004 Proz.  $\text{HCOH}$  zugeben, um die Säurebildung herabzusetzen. *Tr.*

Gerda Troili-Petersson. Studien über saure Milch und Zähmilch<sup>5)</sup>. — Der in schwedischer *Milch* nachgewiesene Erreger der spon-

<sup>1)</sup> Milchzeit. 29, 593—597; Ref. Chem. Centr. 71, II, 922. — <sup>2)</sup> Analyst 25, 116—124. — <sup>3)</sup> Chemikerzeit. 17, 1879; vgl. JB. f. 1893, S. 2194. — <sup>4)</sup> Analyst 24, 142; vgl. JB. f. 1899, S. 1134. — <sup>5)</sup> Zeitschr. Hyg. 32, 361—374; Ref. Chem. Centr. 71, I, 307.



tanen Milchgerinnung ist mit den in dänischer und in deutscher Milch aufgefundenen Säuremilchbakterien offenbar sehr nahe verwandt, so daß Vf. alle diese Bakterien als eine Kollektivart ansieht und sie mit dem von Leichmann gegebenen Namen *Bact. lactis acidi* bezeichnet. Von diesen Bakterien unterscheidet sich das Bakterium der schwedischen Zähmilch, Langmilch, *Bact. lactis longi*, wohl nur biologisch durch die Art der Gärung, die es in Milch und anderen zuckerhaltigen Nährböden hervorruft. Reinkulturen von *Bact. lactis acidi* wie von *Bact. lactis longi* rufen in steriler Milch eine Milchsäuregärung hervor, wobei *d-Milchsäure* entsteht. Die vom *Bact. lactis longi* veranlaßte schleimige Gärung liefert bei 15 bis 20° die größte Menge der dabei sich bildenden fadenziehenden Substanz und verläuft bei 30° am schnellsten. *Rh.*

Chr. Barthel. Einige Versuche über die Bildung von Essigsäure in Milch durch Milchsäurebakterien<sup>1)</sup>. — Bei der Umwandlung des Milchzuckers in *Milchsäure* entstehen als weitere Prodd. Essigsäure, A., sowie CO<sub>2</sub>. Nach den Versuchen des Vfs. steigt die Menge der gebildeten *Essigsäure* in dem Maße, in dem die Temperatur der Milch sinkt, obwohl die Differenzen geringfügig sind. Die wenigste Essigsäure wird gebildet, wenn die Milchsäurebakterien am besten gedeihen und sich entwickeln. Die Milchsäurebakterien ziehen die Abwesenheit der Luft einer starken Luftzufuhr vor, und gerade bei Abwesenheit von Luft wird die meiste Essigsäure gebildet. Bei etwas über 30° gedeihen sie am besten, und es entsteht die wenigste Essigsäure. Die Essigsäure ist gewissermaßen als pathologisches Prod. des Zellenlebens der Milchsäurebakterien anzusehen, ähnlich wie bei der Alkoholhefe. *Tr.*

Gustav Walck. Über Milchsäurebestimmung mittels Alkohol<sup>2)</sup>. — Zur genauen Bestimmung des Säuregrades der *Milch* dient die Titration mittels Phenolphthalein als Indicator. Annähernd erfährt man den Säuregrad bei Zusatz von 68%igem A. Vf. hat nun die Beziehungen zwischen Säuregrad und der A.-Menge, die zur Gerinnung nötig ist, studiert und gefunden, daß, je geringer die zum Eintreten einer Gerinnung nötige Menge 68%igen A. ist, um so höher liegt der Säuregrad der Milch. Milch, die mit dem gleichen Vol. A. nicht gerinnt, zeigt nur geringen Säuregehalt und ist für Kindermilch geeignet. Zeigt die Milch bei gleicher Behandlung flockige Gerinnung, so ist sie schon über das Inkubationsstadium hinaus und als Kindermilch nicht mehr brauchbar. Milch, die zur Gerinnung kleinere Mengen A. braucht, ist stark sauer und wird beim Kochen sofort gerinnen. Solche ist für den Genuß unbrauchbar. *Tr.*

Umberto Morini. Modifikationen zur Methode von Duclaux für die Bestimmung der Trockensubstanz und des Fettes in der Milch und in der Butter<sup>3)</sup>. — Vf. verwendet statt 2 bis 3 g, wie Duclaux<sup>4)</sup>, 20 g *Butter* und extrahiert mit dem von O. Förster<sup>5)</sup> angegebenen App. In dieser Weise gibt die Duclauxsche Methode sehr zuverlässige Werte auch bei Butter, die viel W. und Proteinsubstanzen enthält. *Rh.*

<sup>1)</sup> Centralbl. f. Bakteriologie u. Parasitenk. 6, II, 417—420. — <sup>2)</sup> Pharm. Zeitg. 44, 906—907. — <sup>3)</sup> Staz. sperim. agrar. ital. 32, 517—530. — <sup>4)</sup> Le lait 1887, S. 20, 176; Principes de laiterie 111, 258. — <sup>5)</sup> Zeitschr. anal. Chem. 27, 30.

A. Reinsch und H. Lührig. Über die Veränderlichkeit der Milch-trockensubstanz und deren Wert für die Beurteilung von Marktmilch<sup>1)</sup>. — Obgleich im allgemeinen eine gute Übereinstimmung zwischen der gewichtsanalytisch ermittelten und der nach der Fleischmannschen Formel berechneten Trockensubstanz besteht, so hat Vf. doch an einem reichlichen Untersuchungsmaterial mit dem Fortschreiten des Alters der *Milch* unter Umständen einen nicht unbedeutenden Verlust an Trockensubstanz konstatiert. Trotzdem konnte bei einem solchen Rückgang an Trockensubstanz auffallenderweise keine oder nur eine belanglose Veränderung der D. nachgewiesen werden, abgesehen von einer geringen Zunahme, welche die D. der Milch in den ersten Stunden nach der Entnahme erleidet. Da bis zum Gerinnen der Milch eine Zers. des Milchfettes ausgeschlossen erscheint, so muß die aus diesen beiden Faktoren nach der Fleischmannschen Formel berechnete Trockensubstanz die gleiche sein, einerlei, ob die Milch wenige Stunden oder mehrere Tage alt ist. Der Substanzverlust muß daher beim Eindampfen und Eintrocknen erfolgen. Da die gewichtsanalytisch ermittelte Trockensubstanz mit dem Alter der Milch variabel ist und man bei einer Marktmilch über das Alter derselben nicht unterrichtet sein kann, so darf man bei der Ableitung einer etwa vorliegenden Verfälschung nur die aus D. und Fett nach der Fleischmannschen Formel berechneten Werte zugrunde legen. Die gewichtsanalytische Bestimmung der Trockensubstanz kann als Kontrolle dienen, darf aber nie ausschlaggebend sein. Verwerflich ist die Methode, aus Trockensubstanz und D. das Fett zu berechnen. Um die Frage zu entscheiden, ob ein  $H_2O$ -Zusatz zur Milch erfolgt ist, bringen Vf. die Milch im Brutschrank zum Gerinnen, filtrieren dann durch ein doppeltes Filter und ermitteln mittels Pyknometer die D. des fast klaren, schwach opaleszierenden Serums. Hierbei ist es fast gleichgültig, ob man die D. nach 24 oder 48 Stdn. ermittelt. Größere Differenzen machen sich erst bemerkbar, wenn man nach einer Aufbewahrung von mehr als 3 Tagen nach dem Gerinnen der Milch die D. bestimmt.

Tr.

Th. Schuhmacher. Über den Wert des Lactodensimeters bei der polizeilichen Milchkontrolle<sup>2)</sup>. — Bezugnehmend auf einen Hamburger Polizeibericht, nach welchem durch Verwendung der Milchwege durchaus sichere Ergebnisse erzielt werden sollen, zeigt Vf. an Hand einiger Beispiele, wie wenig Sicherheit die Milchspindelung allein zu bieten vermag.

Tr.

J. Boy-Esens. Schwankungen im Fettgehalt der Milch und Fettgehaltsbestimmungen einzelner Kühe<sup>3)</sup>. — Nach zweijährigen Beobachtungen des Vfs. betragen die Unterschiede zwischen Morgen- und Abendmilch oft bis 1 Proz. Fett; ebensolche Schwankungen zeigten sich zwischen den einzelnen Tageslieferungen. Auch betrug der Fettgehalt der *Milch* von den untersuchten Oldenburger Kühen manchmal unter 2 Proz. Eine Kuh hatte in der Zeit vom 30. Januar bis 10. Februar 1900 nur einen Fettgehalt von 1,3 bis 2,3 Proz.

Rh.

<sup>1)</sup> Zeitschr. Unters. Nahrungs- u. Genußm. 3, 521—531. — <sup>2)</sup> Pharm. Zeitg. 45, 26. — <sup>3)</sup> Milchzeit. 29, 501—503; Ref. Chem. Centr. 71, II, 587.

Norman Leonard. Die Beziehung zwischen spezifischem Gewicht, Fett und Nichtfetttrückstand in Milch<sup>1)</sup>. — Vf. hat 137 Proben von *Milch* untersucht und gefunden als durchschnittliche Zus.: D. 1,0293. Gesamtrückstand 11,05, Fett 2,94, Nichtfett 8,11 Proz. Bezeichnet man mit  $G$  die D., mit  $F$  das Fett und mit  $S$  den fettfreien Trockenrückstand, so gilt Gleichung  $G = S.s - F.f$ , worin  $f$  und  $s$  die Zahl der Einheiten bedeuten, durch welche die D. ( $W. = 1000$ ) erhöht oder erniedrigt wird durch je 1 Proz. von Nichtfetttrückstand und Fett. Die Werte von  $s$  und  $f$  sind nach der Methode der kleinsten Quadrate ermittelt und führen zu der Gleichung  $G = 3,905 S - 0,815 F$ . Vergleicht man die aus dieser Formel berechnete Fettmenge mit dem experimentell gefundenen Werte, so liegt die Fehlergrenze zwischen  $-0,33$  und  $+0,35$ ; bei 70 Proz. der Analysen war der Unterschied nicht größer als 0,1, bei 90 Proz. nicht größer als 0,2, der wahrscheinliche Irrtum ist  $\pm 0,078$ . Die Größe der Fehlergrenze ist aber verschieden je nach der Jahreszeit, in der die Milch gesammelt ist. Ist  $K$  der Faktor, der sich mit der Jahreszeit ändert, so erhält man die Gleichung  $F = a.T - b.G + K$ , oder nach Einsetzung der Konstanten  $F = 0,796 T - 0,21 G + 0,30$ . Da nun  $K$  sich ändert für jeden Monat, so ist die genannte Gleichung zu schreiben

$$F = \frac{1}{6} \left( T - \frac{G}{4} \right) + (0,3 - 0,004 T - 0,01 G).$$

Zum gewöhnlichen Gebrauch genügt jedoch die Formel  $F = \frac{1}{6} \left( T - \frac{G}{4} \right)$ .  
Tr.

H. Droop-Richmond. Die Zusammensetzung von Milch und Milchprodukten<sup>2)</sup>. — Vf. hat an einer sehr großen Zahl von Milchproben die Zus. der Morgen- und Abendmilch in den verschiedenen Monaten des Jahres ermittelt. Bei der Morgenmilch wurden im Durchschnitt folgende Zahlen erhalten: D. 1,0324, Gesamtrückstand 12,51, Fett 3,57, Nichtfett 8,94, bei Abendmilch D. 1,0321, Gesamtrückstand 12,83, Fett 3,90, Nichtfett 8,93. An drei besonderen Proben zeigt Vf. weiterhin, daß, wenn bei natürlichen Proben das Nichtfett gering ist, die Proteide und Asche normal sind, der Milchzucker hingegen fällt. Früher machte Vf. die Annahme, daß  $G + F$  annähernd konstant sind. Dies trifft nicht zu bei anormalen Proben. Jede Milch, ob anormal oder nicht, paßt sich aber folgenden Gesetzmäßigkeiten an: 1.  $(S - L) \frac{100}{100 - F}$  übertrifft 4 Proz., 2.  $G + F - 4 L$  übertrifft 16,0 ( $S =$  Nichtfett,  $L =$  Milchzucker,  $F =$  Fett). Timpe hat in reiner Milch die Beziehung zwischen Proteiden und Fett durch die Formel  $P = 2 + 0,35 F$  ausgedrückt und will eine Verfälschung durch die Abweichung zwischen gefundenem und berechnetem Proteingehalt feststellen. Vf. kann sich mit dieser Formel nicht einverstanden erklären, da die Zahl der von genanntem Autor untersuchten Milchproben nicht ausreichend sein kann, um daraus einen allgemeinen Schluß zu ziehen, und die Grenzen, innerhalb deren diese Formel anwendbar ist, zu eng sind. Zum Schluß äußert sich Vf. noch

<sup>1)</sup> Analyst 25, 67—69. — <sup>2)</sup> Dasselbst, S. 225—233.

über die Ansicht von Storch, wonach die Fettkügelchen der Milch von einer Mucoidmembran umgeben sein sollen, sowie über die von Dupouy vorgeschlagene Verwendung von  $p\text{-C}_6\text{H}_4(\text{NH}_2)_2$ , um gekochte von frischer Milch mittels dieses Reagens unterscheiden zu können. Tr.

R. Lézé. Bestimmung des Fettes in der Milch<sup>1)</sup>. — Nach der Methode von Ramschen-Fouard bereitet man als Reagens eine Lsg. von 8 g KOH in 10 ccm reinem  $\text{NH}_3$ , 55 ccm A., 15 ccm Amylalkohol und füllt mit  $\text{NH}_3$  zu 100 ccm auf. 10 ccm dieser Mischung gibt man zu 36 ccm *Milch* in ein Kölbchen von 50 bis 60 ccm Inhalt mit langem Hals, der in ccm, im Umfange von 2 bis 3 ccm in  $\frac{1}{10}$  ccm geteilt ist. Man stellt dann unter Schwenken 10 Minuten in ein siedendes Wasserbad, bringt durch w. W. das sich klar abscheidende Fett in den Hals des Kölbchens, stellt in W. von  $40^\circ$  ein und liest die Fettschicht bei dieser Temperatur ab. Bei  $40^\circ$  besitzt Milchfett im Durchschnitt das spez. Gew. 0,90. Der vierte Teil des abgelesenen Vol. zeigt g Fett in 1 Liter *Milch* an. Rh.

M. Lindet. Neues Verfahren der Fettbestimmung in Molkereiprodukten<sup>2)</sup>. — Dieses Verfahren beruht auf der Löslichkeit des Kaseins in einer konz. Resorcinlg. 100 ccm einer Lsg. von 100 g Resorcin in 100 ccm W. lösen bei  $15^\circ$  bis 23 Proz. Kasein. In Ggw. von Resorcin verschwindet bei *Milch* bei Wasserbadwärme die Emulsion und die Fettsubstanz geht nach oben. Die *Milch* versetzt man vorher mit einigen Tropfen Sodalg., so daß ihre Alkalinität 0,4 Proz. nicht überschreitet, schüttelt anfangs während des Erhitzens nach Zusatz der Resorcinlg. stark, dann leicht, bis sich ein Teil des Fettes an der Oberfläche der Fl. sammelt. Um besser beobachten zu können, gibt Vf. etwas Farbstofflg. hinzu und liest dann in einem graduirten Rohre die Fettschicht an der Skala ab. Auch für die Fettbestimmung im Käse eignet sich dieses neue Verfahren. Tr.

Lindet. Neues Verfahren zur Bestimmung von Fett in Molkereiprodukten<sup>3)</sup>. — Das Verfahren zur Fettbestimmung in *Milch* und *Käse* beruht auf der Löslichkeit von Kasein in einer konz. Lsg. von Resorcin (vgl. Tsvett<sup>4)</sup>). Bei Ggw. von Resorcin entemulgiert sich die *Milch* sofort bei Wasserbadtemperatur, das Fett steigt an die Oberfläche, und sein Vol. wird in einem vom Vf. besonders konstruierten App. (Bezugsquelle desselben Jolliot, Paris, Rue Flatters) abgelesen. In diesem App. werden 5 ccm *Milch* mit 5 g Resorcin, 2 Tropfen Soda unter Zusatz einer Farbstofflg. (Gentianviolett oder Fuchsinrot) erhitzt. 1 g des Butterfettes ergibt bei Wasserbadtemperatur ein Vol., das einem solchen von 1,154 ccm, gemessen bei  $15^\circ$ , entspricht. Hierauf gründet sich die Umrechnung des abgelesenen Vol. in Gew.-Proz. Von *Käse* wird 1 g mit etwa 15 ccm einer w. Lsg. von 100 g Resorcin in 100 ccm W. erhitzt. *Rahm* ist entsprechend mit W. zu verdünnen. Nach der obigen Methode fand Vf. den Fettgehalt in *Brie* zu 37,4, in *Camembert* zu 29,5, in *Roquefort* zu 41,7 und in *Gruyère* zu 33,8 Proz. Rh.

<sup>1)</sup> Ann. Chim. anal. appl. 4, 371—372; Ref. Chem. Centr. 71, I, 69. —

<sup>2)</sup> J. Pharm. Chim. [6] 11, 368—373. — <sup>3)</sup> Bull. soc. chim. [3] 23, 409—413.

— <sup>4)</sup> Compt. rend. 129, 551; JB. f. 1899, S. 2575.

Joseph F. Geisler. Die Bestimmung von Fett in versüßter kondensierter Milch <sup>1)</sup>. — Bei der Adamschen Methode empfiehlt es sich, nur 1 g kondensierte Milch für einen Filtrierpapierstreifen von  $22 \times 2,5$  Zoll (fettfrei) bei 4- bis 5 stündiger Extraktion zu verwenden, da sonst durch den in der Milch enthaltenen Rohrzucker ein Teil des Fettes zurückgehalten werden kann. Die Asbeströhrenmethode gibt ohne Extraktion mit W. keine annehmbaren Resultate. Rh.

E. H. Farrington. Die Bestimmung von Fett in gesüßter kondensierter Milch nach der Babcockmethode <sup>2)</sup>. — 40 bis 60 g der Milch werden mit W. auf 200 ccm aufgefüllt, von dieser Fl. werden 17,6 ccm, wie üblich, mit 3 ccm  $H_2SO_4$  zentrifugiert. Die Zuckerlsg. wird abgegossen, der abgeschiedene Quark nochmals mit W. durchgeschüttelt und wieder mit 3 ccm  $H_2SO_4$  zentrifugiert. Alsdann führt man mit dem Quark wie mit gewöhnlicher Milch die Fettbestimmung aus, nachdem man 10 ccm W. und 17,5 ccm  $H_2SO_4$  hinzugefügt hat. Vf. erhielt nach dieser Methode gut übereinstimmende Zahlen. Rh.

Albert E. Leach. Die Bestimmung von Fett in kondensierter Milch <sup>3)</sup>. — Die Babcocksche Methode läßt sich nicht direkt anwenden, da der in der kondensierten Milch vorhandene Zucker mit  $H_2SO_4$  schwarze kohlige Massen bildet. Auch die Adam-Sorhletsche Methode ist nicht verläßlich, weil der vorhandene Zucker in größeren Mengen die Fettteilchen so fest einhüllen kann, daß sie mit Ä. kaum extrahiert werden können. Vf. hat bereits vor Jahren <sup>4)</sup> eine Abänderung der Babcockschen Methode angegeben, die verläßliche Resultate liefert. Nach derselben werden 40 g der kondensierten Milch mit W. auf 100 ccm aufgefüllt, 25 ccm der gut gemischten Milch, entsprechend 10 g der ursprünglich kondensierten, in das übliche Babcockröhrchen übergeführt, mit W. bis zur Marke aufgefüllt, mit 4 ccm  $CuSO_4$ -Lsg. von der Stärke einer Fehlingschen Lsg. gefällt und dann durch Centrifugieren das Fett zusammen mit den Proteiden von der Zuckerlsg. befreit. Alsdann führt man, wie üblich, nach Zusatz von W. und  $H_2SO_4$  die Fettbestimmung nach Babcock aus. Bei Abwesenheit von Rohrzucker kann man natürlich direkt die Babcocksche Methode auf kondensierte Milch anwenden. Rh.

C. H. Eckles. Zur Fettbestimmung in der Sahne <sup>5)</sup>. — Dieselbe kann ebenfalls nach Babcock geschehen, wenn man ein bestimmtes Gew. Sahne mit einem vielfachen Gew. W. verd. Da die 17,6 ccm-Pipette 18 g Milch liefern soll, muß man bei Anwendung derselben zur Sahnebestimmung folgende Korrekturen anbringen. Bei einem Fettgehalt der Sahne von 10 bis 12 Proz. muß man 0,1; bei 13 bis 14 Proz.: 0,2; bei 15 bis 17 Proz.: 0,3; 18 bis 20 Proz.: 0,4; 21 bis 23 Proz.: 0,5; 24 Proz.: 0,6; 25 Proz.: 0,7; 26 bis 27 Proz.: 0,8; 28 bis 29 Proz.: 0,9; 30 Proz.: 1,0; 31 Proz.: 1,1; 32 bis 33 Proz.: 1,2; 35 Proz.: 1,4; 36 Proz.: 1,5; 37 Proz.: 1,6; 38 Proz.: 1,7; 40 Proz.: 1,8 Proz. Fett addieren. Alsdann stimmen die ermittelten Fettgehalte bei der

<sup>1)</sup> Amer. Chem. Soc. J. 22, 637—645. — <sup>2)</sup> Amer. Chem. J. 24, 267—270. — <sup>3)</sup> Amer. Chem. Soc. J. 22, 589—591. — <sup>4)</sup> Annual Report of the Massachusetts State Board of Health for 1896. — <sup>5)</sup> Iowa Agricultural College experiment Station 52, 31—42; Ref. Chem. Centr. 71, II, 1165—1166.

Pipettierung und Wägung gut überein. Bei Ggw. von Luftblasen in der Sahne kann man die Verdünnung nur nach Gew. vornehmen, ebenso muß man es bei saurer Sahne machen. Frisch zentrifugierte Sahne nimmt nach mehrstündigem Stehen scheinbar an Fett zu, und zwar infolge der Volumenverminderung durch Entweichen der eingeschlossenen Luft. Beim Pasteurisieren beobachtet man eine Konz. durch Wasserverdampfung.

Rh.

H. C. Lythgoe. Schnell ausführbare Methode zum Nachweis von „Anilinoorange“ in Milch<sup>1)</sup>. — In einer Porzellanschale werden 15 ccm Milch mit dem gleichen Vol. HCl (D. 1,2) versetzt und die Schale langsam hin und her bewegt. Ist Anilinoorange zugegen, so ist das ausgefallte Kasein rosa gefärbt; anderenfalls ist es weiß bis gelblich. Will man gleichzeitig auf Formaldehyd prüfen, so kocht man die Milch nach Versetzen mit dem gleichen Vol. konz. HCl und einigen Tropfen FeCl<sub>3</sub> auf. Färbt sich die Lsg. purpurrot, so ist HCOH zugegen.

Bach.

Henry Leffmann. Die angebliche Verfälschung von Milch mit Gehirnmasse<sup>2)</sup>. — Entgegen König<sup>3)</sup> kommt nach Vf. eine derartige Verfälschung vor, wie auch schon von anderen Chemikern gezeigt worden. Vf. hat zu entrahmter Milch gut entschälte und durch ein engmaschiges Sieb gepreßte Kälbergehirnmasse hinzugefügt und derartige Zusätze von Nervensubstanz unter dem Mikroskop nachweisen können. Auch beim Veraschen derartiger Milch kann man am Geruch die Ggw. fremder tierischer Bestandteile erkennen. Im übrigen aber verhält sich eine derartig verfälschte Milch ganz wie reine.

Rh.

Rheinische Nahrungsmittelwerke Aktiengesellschaft in Köln a. Rh. und Berlin. Verfahren zum Herstellen künstlicher steriler Milch. [D. R.-P. Nr. 112687]<sup>4)</sup>. — Die Kunstmilch für Säuglinge wird durch Mischen der einzelnen Bestandteile, welche vorher jeder für sich in entsprechender Weise sterilisiert wurden, aufgebaut.

Oett.

P. Süß. Zum Nachweis von Natriummono- und -bicarbonat in der Milch<sup>5)</sup>. — Um geringe Mengen von Alkalicarbonat in Milch sowie auch in Brunnenwasser nachzuweisen, schlägt Vf. eine 0,2%ige alkohol. Alizarinlg. vor. Eine Rosafärbung ist noch bemerkbar, wenn die Milch 0,05 g Carbonate in 100 ccm enthält. Rosolsäurelg. erwies sich als nicht so empfindlich. Mittels Alizarinlg. kann man dest. W. sehr gut von Brunnenwasser unterscheiden.

Tr.

P. Süß. Über den Salicylsäurenachweis in der Milch<sup>6)</sup>. — Bezugnehmend auf die Mitteilung von Langkopf<sup>7)</sup> teilt Vf. mit, daß der Citronensäuregehalt der Kuhmilch (0,17 bis 0,2 Proz.) praktisch den Salicylsäurenachweis in letzterer nicht beeinflusst. Die Milch wurde nach einem Verfahren, das Soxhlet bei HNO<sub>3</sub>-Nachweis in Milch vorgeschlagen, koaguliert, indem 100 ccm Milch mit 1,5 ccm 20%iger CaCl<sub>2</sub>-Lsg. auf 80° erwärmt wurden. Das abfiltrierte Serum läßt man dann tropfenweise in eine 50 ccm hohe Ätherschicht einfallen, trennt die Ätherschicht ab, verdunstet und prüft den mit wenig W. auf-

<sup>1)</sup> Amer. Chem. Soc. J. 22, 813—814. — <sup>2)</sup> Daselbst, S. 356—359. —

<sup>3)</sup> Zeitschr. Unters. Nahrungs- u. Genußm. 2, 256. — <sup>4)</sup> Patentbl. 21, 1126. —

<sup>5)</sup> Pharm. Centr.-H. 41, 465—466. — <sup>6)</sup> Daselbst, S. 437—438. — <sup>7)</sup> Daselbst, S. 335 u. 411.

genommenen Rückstand mit  $\text{FeCl}_3$  auf Salicylsäure. Auf diese Weise ließ sich in 100 ccm Milch noch 0,005 g Säure erkennen. Tr.

Albert E. Leach. Fremde Farbstoffe in der Milch<sup>1)</sup>. — Von 23098 Milchproben in den Jahren 1894 bis 1898 waren in Massachusetts 0,6 Proz. mit fremden Farbstoffen gefärbt. Von diesen Milchproben enthielten etwa 88 Proz. Orleans, 10 Proz. Anilinorange und 2 Proz. Karamel. Der Nachweis geschah in folgender Weise: 150 ccm der Milch werden in der Hitze durch Essigsäure koaguliert, die Molken abgossen, der Quark abgepreßt und mit Ä. extrahiert. Orleans läßt sich im Ä.-Extrakt durch Verdampfen desselben auf dem Wasserbade. Alkalischmachen mit NaOH und Filtrieren über ein angefeuchtetes Filter an der Orangefärbung des Filtrats erkennen, die auf Zusatz von Zinnchlorid in Hellrosa übergeht. Bei ungefärbter Milch ist der fettfreie Quark vollkommen weiß. Enthält die Milch Karamel oder Anilinorange, so ist derselbe braun bzw. orange. Man schüttelt mit konz. HCl. Nimmt die Lsg. dabei allmählich eine Blaufärbung an, so zeigt dies die Ggw. von Karamel bei ursprünglicher Braunfärbung an; geht die Lsg. sofort in Rosa über, so ist Anilinorange anzunehmen. Rh.

N. Zuntz und Ussow. Über die Herkunft der flüchtigen Fettsäuren in der Butter<sup>2)</sup>. — Das Fett der Kuhmilch ist reich an Glyceriden der flüchtigen Fettsäuren, dasjenige der Menschen- und Hundemilch zeigt nur wenig derselben. In der Annahme, daß die *flüchtigen Fettsäuren* der Kuhmilch von der Fettsäure herrühren könnten, die bei der Verdauung und Gärung aus Kohlehydraten im Magen der Wiederkäuer entstehen, fütterte Vf. eine säugende Hündin mit Butter, bzw. Buttersäure und buttersaurem Na. Hierdurch trat aber keine Erhöhung an flüchtigen Säuren im MilCHFette der Hündin ein. Es scheint demnach, als wenn die flüchtigen Säuren in der Milchdrüse sich bilden. In der Lactationsperiode tritt eine Verminderung der an sich schon geringen Menge flüchtiger Fettsäuren ein. Tr.

C. Estcourt. Vergleich von Butter aus verschiedenen Ländern<sup>3)</sup>. — Im ganzen hat Vf. 250 verschiedene Proben von Butter untersucht. Der Prozentgehalt an W. betrug bei Butter aus Finnland 8 bis 18 Proz., Dänemark 9 bis 18 Proz., Irland 9 bis 20 Proz., Schweden 11,8 bis 17,8 Proz., Canada 10 bis 19,4 Proz., Deutschland 11,4 bis 14,8 Proz. Finnländische Butter enthielt 8,3, dänische 5,3, irländische 5 bis 46. canadische 9 Grains pro Pfund Borsäure. Die Reichertzahl ergab bei finnländischer Butter 11,9 bis 17,6, bei dänischer 12,5 bis 17,0, bei irischer 12,8 bis 15,5, bei schwedischer 13,7 bis 16,2, bei canadischer 13 bis 15,5, bei deutscher 13,5 bis 16,2. Tr.

Harald Faber. Über die Zusammensetzung der dänischen Butter<sup>4)</sup>. — Bei 12000 Proben dänischer Butter, die innerhalb 9 Jahren untersucht wurden, betrug der Wassergehalt 13,68 bis 14,32 Prozent. Die Reichert-Wollny-Zahl ist im Winter und Frühling bei dieser Butter höher als im Sommer, am niedrigsten im Herbst. Als Maximum

<sup>1)</sup> Amer. Chem. Soc. J. 22, 207—210. — <sup>2)</sup> Arch. Anat. Phys., Physiol. Abt., 1900, S. 382—384; Ref. Chem. Centr. 71, I, 1135. — <sup>3)</sup> Analyst 25, 113—116. — <sup>4)</sup> Dasselbst, S. 199—201.

wurde 32,6 und 32,5, als Minimum 24,3 und 25,6 gefunden. Bei Fütterung der Kühe mit Baumwollsaatkuchen erhält man bei der Prüfung der Butter, die von der Milch solcher Tiere erhalten wird, zuweilen die Probe von Becchi, ohne daß eine Verfälschung mit Margarine vorliegt.

Tr.

W. H. Hess und R. E. Doolittle. Methoden zum Nachweis von „Prozeß“- oder aufgefrischter (renovated) Butter<sup>1)</sup>. — Sogenannte *Prozeßbutter* wird aus minderwertiger Butter durch Umschmelzen, Entfernen des Quarks und Einrühren von Milch gewonnen. Hinsichtlich des Fettes unterscheidet sich die Prozeßbutter nicht von gewöhnlicher, wenn man auch jedenfalls noch auf etwaige Verfälschungen des Butterfettes durch Oleomargarine u. dgl. zu prüfen haben wird. Während aber gute Butter beim Erhitzen schäumt, stößt und spritzt Prozeßbutter wie wasserhaltiges Fett. Die durch Schmelzen der Butter, durch Abgießen von Fett befreien und mit Ä. gewaschenen Proteide bilden bei guter Butter eine amorphe, gleichmäßige, bei Prozeßbutter eine rauhe, körnige, unzusammenhängende Masse. Im ersteren Falle handelt es sich um Proteide des Rahmes, im letzteren um die der Milch. Die ersteren lösen sich nur bei längerer Einw. in Säure oder Alkali, das Kasein dagegen leicht. Prozeßbutter bildet im Gegensatz zur guten Butter bei 45 bis 50° selbst bei 1 bis 2 tägigen Stehen keine klare Fl. Dekantiert man dieses Fett und filtriert die wäss. Lsg., so gibt dieses Filtrat beim Kochen nach Zusatz von einigen Tropfen Essigsäure einen flockigen, weißen Niederschlag. Reine Butter gibt dabei nur eine Trübung. Das Verhältnis zwischen Kasein und Albumin wurde in der Prozeßbutter zu 8,6:1 bestimmt, während in der Milch sich dasselbe wie 9:1 stellt.

Rh.

John A. Hummel. Eine Prüfung von Brown und Taylors offizieller Methode zur Erkennung von Butter<sup>2)</sup>. — Schmilzt man *Butter* und läßt sie dann rasch in einem Strom kalten Wassers abkühlen, so zeigt normale Butter keine Abscheidung von Fettkriställchen. „Renovated“-Butter gibt dagegen im Polarisationsmikroskop ein blaues, buntes, teilweise kristallinisches Bild. Ähnlich verhält sich Butter, die mit Oleomargarine verfälscht ist. Nach diesem Verfahren, das von Brown und später von Taylor vorgeschlagen worden, lassen sich, wie Vf. an drei Mikrophotographien dartut, Verfälschungen von Butter nachweisen.

Rh.

C. A. Crampton. Die Brown-Taylor-Richardssche Methode zur mikroskopischen Identifizierung von Butter<sup>3)</sup>. — Das von Hummel<sup>4)</sup> als Brown und Taylors offizielle Methode bezeichnete Verfahren ist nach Vf. mit dem Namen Richards zu belegen, da dieser das Hauptverdienst an der Einführung desselben hat. Verf. betont die Vorteile dieses Verfahrens, das nach Richards einfach auszuführen ist.

Rh.

A. Ruffin. Über Veränderungen der Konstanten des Butterfettes unter dem Einflusse der Fütterung<sup>5)</sup>. — Die Arbeit von Baumert und Falke<sup>6)</sup> enthält nach Vf. manche Widersprüche mit den sonst

<sup>1)</sup> Amer. Chem. Soc. J. 22, 150—152. — <sup>2)</sup> Dasselbst, S. 327—329. —

<sup>3)</sup> Dasselbst, S. 703—705. — <sup>4)</sup> Dasselbst, S. 327; vgl. vorstehendes Referat. —

<sup>5)</sup> Ann. Chim. anal. appl. 4, 383—385; Ref. Chem. Centr. 71, I, 69—70. —

<sup>6)</sup> Zeitschr. Unters. Nahrungs- u. Genußm. 1, 665; JB. f. 1898, S. 1180.



gefundenen analytischen Konstanten. Bei ähnlichen Untersuchungen hat Vf. bei Fütterung mit Ölkuchen die in der Tabelle zusammengestellten Schwankungen beobachtet:

	Refraktion	Verseifungszahl	Flüchtige Fettsäuren
Gewöhnliches Futter, Heu, Luzerne .	30 bis 33	224 bis 232	27,6 bis 34,9
Baumwollsaatkuchen . . . . .	28,5 " 30	222 " 228	26,4 " 29
Desgleichen und gewöhnliches Futter	29,5 " 30	221 " 229	28,4 " 30
Erdnußkuchen . . . . .	30 " 31	225 " 228	26,9 " 29
Desgleichen und gewöhnliches Futter	28 " 30	221,9 " 229	28 " 32
Kokoskuchen . . . . .	32 " 33	231 " 240	25,5 " 31

In der Praxis wird man allerdings es kaum jemals mit einer *Butter* zu tun haben, bei der die besondere Ernährungsweise der Kühe zur Geltung kommt. Bei der gewöhnlichen Durchschnittsbutter gleichen sich die Folgen besonderer Fütterungsweise von selbst aus. *Rh.*

Untersuchungen über das Lichtbrechungsvermögen des Butterfettes, die Jodzahlen desselben und den Gehalt an flüchtigen Säuren im Butterfett<sup>1)</sup>. — Die Untersuchungen betrafen 7834 Butterproben aus 700 bis 800 Meiereien *Dänemarks* in den Jahren 1896 bis 1900. Die Refraktometeranzeigen im Zeisschen Apparate waren bei 25° im Mittel 51,4 (Minimum 48,6, Maximum 54,9). In den Monaten Januar bis April waren sie meist 50,5 bis 51, stiegen dann bis auf 52,8 im Oktober, um in den Wintermonaten meist auf 51 bis 50,2 zu sinken. Man muß daher bei der Beurteilung einer Butter auf Grund der Refraktometerzahl die Jahreszeit berücksichtigen. Erst bei einer Abweichung um mehr als 2,5° von diesen Durchschnittszahlen ist eine Verfälschung einer dänischen Butter anzunehmen. *Margarineproben* (44) ergaben die Brechungszahlen 57 bis 61,5°. Die nach Reichert-Wollny bestimmten flüchtigen Säuren verhalten sich, graphisch dargestellt, umgekehrt wie die Brechungszahlen; ihre Menge war am höchsten im Januar, am niedrigsten im Oktober. Das Minimum war 22,4, die monatlichen Durchschnittszahlen waren 27,5 bis 31,0. Die Hüblschen Jodzahlen der Butter schwankten zwischen 28,7 bis 49,0 und zeigten eine ähnliche Kurve wie die der Brechungszahlen. — Im Frühjahr beim Weidegang nehmen bei alt- wie neumelkenden Kühen die Zahlen für die flüchtigen Säuren ab, bei der Aufstallung nehmen sie zu. In den ersten drei Monaten nach dem Kalben fielen die Brechungszahlen gleichmäßig, um dann bis gegen die Trockenzeit zu steigen, die flüchtigen Säuren verhielten sich umgekehrt. Demgemäß hängen die Hauptschwankungen mit der Lactationszeit zusammen, da Dänemark Dezember bis März meist neumelkende Kühe hat. Bei Butter von einzelnen Kühen sank die Reichert-Wollnysche Zahl bis auf 16,8, die Refraktionszahl stieg bis auf 56,1. Man wird daher bei der Beurteilung von Butter auf Grund sog. Grenzzahlen sehr vorsichtig sein müssen. *Rh.*

<sup>1)</sup> 46. Ber. des dän. Vers.-Labor.; durch Milchzeit. 29, 385—388: Ref. Chem. Centr. 71, II, 292—293.

A. Partheil und J. von Velsen. Die Grundlagen der refraktometrischen Butteruntersuchung<sup>1)</sup>. — Veranlaßt durch eine Mitteilung von Scheij<sup>2)</sup> berichten Vff. über ihre noch nicht abgeschlossenen Untersuchungen betreffend *Refraktion*. Sie gingen dabei von reinen *Triglyceriden* aus, die aus den Silbersalzen der betreffenden Säuren und Allyltribromid bereitet wurden. Dabei ergab sich, daß mit wachsender Jodzahl ein Ansteigen der Refraktometeranzeigen zu erwarten ist, wie bereits empirisch gefunden war. Die Erhöhung der Reichert-Meisslschen Zahl bewirkt nur so geringe Refraktationsänderungen, daß diese durch die Veränderungen im Oleingehalt verdeckt werden, eine Tatsache, die schon von Halenke und Hefelmann beobachtet worden. Der von Beckurts und Heiler angenommene Parallelismus zwischen der Reichert-Meisslschen Zahl und dem Temperaturkoeffizienten ließ sich nicht bestätigen. Vff. schließen, daß das Butterfett ganz anders zusammengesetzt ist, wie bisher vermutet wurde, und insbesondere gemischte Triglyceride enthält. — *Experimenteller Teil*. *Triacetin*, nach verschiedenen bekannten Methoden dargestellt, ließ sich nicht völlig rein gewinnen und ergab bei 15°  $n_D$  1,4328; Temperaturkoeffizient 0,52. *Tributyrin*, aus Silberbutyrat und Allyltribromid bei Ggw. von Xylol gewonnen, ergab, ebenfalls nicht ganz rein, den Temperaturkoeffizienten von 0,514. *Trilaurin*. Darstellung. 50 g Laurinsäure werden, in 1 Liter A. gelöst, mit alkoh. KOH bei Ggw. von Phenolphthalein bis zur Rötung versetzt und mit heißer alkoh.  $AgNO_3$ -Lsg. gefällt. Das fein zerriebene Silberlaurinat wurde dann mit Tribromhydrin und Xylol zu einem Teig angerührt, im Ölbad unter öfterem Schütteln am Rückflußkühler zunächst auf 140 bis 150° und dann nach Abdestillieren der Hauptmenge des Xylols auf 181 bis 184° erhitzt. Das mit Ä. extrahierte und aus A. umkristallisierte *Trilaurin*,  $C_{39}H_{74}O_6$ , ergab  $D_4^{100}$  0,8687,  $n_D$  bei 100° 1,42464 und den Temperaturkoeffizienten 0,511. *Tripalmitin*. Darstellung wie beim Trilaurin.  $n_D$  bei 100° 1,4285, Temperaturkoeffizient 0,517. *Tristearin*.  $n_D$  1,43117 bei 100° und Temperaturkoeffizient 0,5. *Triolein* war nicht ganz rein zu gewinnen; ein von Merck bezogenes Präparat ergab  $D^{18}$  0,91535,  $n_D$  1,46974 bei 8° und den Temperaturkoeffizienten von 0,548. Für *Butterproben* fanden Vff. im Mittel den Temperaturkoeffizienten 0,516, für *Margarine* 0,526, für *Erdnußöl* 0,546, für ein *Bari-Olivenöl* 0,547, für *Mandelöl* 0,549, für *Cottonöl* 0,569 und für *Sesamöl* 0,571. Rh.

A. Lam. Über den normalen refraktometrischen Wert für Butter<sup>3)</sup>. — Der in Deutschland als Grenzzahl für die normale Refraktion festgesetzte Wert 44,2 bei 40° ist nach Vf. für holländische *Butter* zu niedrig. Denn in Rotterdam regelmäßig ausgeführte Analysen reiner Butter ergaben im Jahre 1898 im Mittel 45,5, Minimum 43,9 und Maximum 47,3, und im Jahre 1899 im Mittel 45,9, Minimum 44,5 und Maximum 48,0. Vf. betrachtet daher etwa 46,0 als höchste zulässige Refraktometerzahl bei 40° für unverdächtige Butter und empfiehlt, nur Proben mit höherer Refraktometerzahl einer weiteren Untersuchung zu unterwerfen. Auch empfiehlt Vf., immer bei einer bestimmten Tempe-

<sup>1)</sup> Arch. Pharm. 238, 261—279. — <sup>2)</sup> Rec. trav. chim. Pays-Bas 18, 169; J.B. f. 1899, S. 893. — <sup>3)</sup> Chemikerzeit. 24, 394—395.

ratur (40°) die Refraktometerzahl zu bestimmen, und womöglich diese Ablesungen bei wenigstens drei nicht zu nahe liegenden Temperaturen, z. B. bei etwa 23°, 34 und 45°, vorzunehmen und daraus die Refraktometerzahl bei 40° und die Differenz pro 1° zu berechnen. *Rh.*

John White. Zeiss' Butterrefraktometer<sup>1)</sup>. — Vf. führt ein Zeiss'sches Butterrefraktometer vor, mit dem er folgende Zahlen erhalten hat:

Fett	Skalenteile bei		
	25°	40°	45°
Butter . . . . .	50	42	40
Schweinefett, englisches . . . . .	58,2	50,2	47,9
„ amerikanisches . . . . .	58,3	50,3	47,7
Margarine . . . . .	58,5	50,4	47,3
Olivöl . . . . .	62	53,5	—
Rapsöl . . . . .	68,5	60,5	—
Raffiniertes Cottonöl . . . . .	66,5	58	—
Sesamöl . . . . .	67,5	59,5	—
Ricinusöl . . . . .	78	69,5	—
Rohes Leinöl . . . . .	83	74,5	—
Walrat . . . . .	54	46,2	—
Lebertran . . . . .	80	71	—

Verfasser tritt für eine ausgedehntere Verwendung des Butterrefraktometers auch zur Untersuchung von anderen Fetten, wie Butter und Schmalz, ein. *Rh.*

W. Kirchner und R. Racine. Zur Kenntnis der Reichert-Meissl'schen Zahl von holländischer Molkereibutter<sup>2)</sup>. — 14 *Butterproben*, die unter Aufsicht aus Mischmilch in holländischen Molkereien hergestellt worden waren, ergaben bei der Untersuchung nach den „Vereinbarungen“, Heft I des Entwurfs des Reichsgesundheitsamtes, Reichert-Meissl'sche Zahlen bis herunter zu 21,8. *Rh.*

S. Vieth. Der Gehalt des Butterfettes an flüchtigen Fettsäuren<sup>3)</sup>. — Die Tatsache, daß eine *Butter* aus dem Norden Hannovers mit der Reichert-Meissl'schen Zahl 22,5 als verfälscht erklärt wurde, gab Vf. Veranlassung, ein Jahr lang Butter aus vier hannoverschen Molkereien zu untersuchen. Dieselbe ergab Reichert-Meissl'sche Zahlen, die im Herbst unter 25 lagen und bei zwei ostfriesischen Molkereien sogar 22,8 erreichten. Ursachen für die Schwankungen der Reichert-Meissl'schen Zahlen ließen sich bisher nicht erkennen, zumal auch bei den einzelnen Molkereien die Zahlen zwischen 22,8 bis 31,3 sich bewegten. Jedenfalls tritt beim Voranschreiten der Lactationsperiode ein Rückgang der flüchtigen Fettsäuren ein und scheint damit in Zusammenhang zu stehen. *Rh.*

Anton Seyda. Über die Bestimmung der flüchtigen Fettsäuren in Butter nach der Methode von Leffmann-Beam durch Glycerin-

<sup>1)</sup> Chem. Soc. Ind. J. 19, 1089—1090. — <sup>2)</sup> Zeitschr. angew. Chem. 1900, S. 1238. — <sup>3)</sup> Milchzeit. 28, 785—787; Ref. Chem. Centr. 71, I, 233.

onverseifung<sup>1)</sup>. — Die Angabe von König<sup>2)</sup>, daß zur Neutralisation der 20 ccm Glycerinnatronlauge 5 ccm einer  $H_2SO_4$  (80 ccm konz.  $H_2SO_4$  + 400 ccm W.) genommen werden soll, ist falsch, auf diese Weise zu niedrige Reichert-Meisslsche Zahlen erhalten. Allerdings genügt schon eine Neutralisation der Lauge, um ein richtiges Resultat zu erhalten, die von König angegebene Menge ist aber dazu nicht aus. Vielmehr ist selbst ein erheblicher Überschuß an Säure nicht schädlich. Vf. empfiehlt daher, bei der Leffmann-Beamschen Methode den Zusatz der  $H_2SO_4$  (1:5) von 5 ccm auf 10 ccm zu erhöhen und die Wassermenge dementsprechend von 100 ccm auf 130 ccm herabzusetzen. Wo aber eine anormale Reichert-Meisslsche Zahl erhalten wird, sollte sie stets durch die alkoh. Kalifiltration kontrolliert werden.

Rh.

Die Reichert-Wollny-Methode zur Bestimmung der flüchtigen Säuren in Margarine und Butter<sup>3)</sup>. — In dieser Mitteilung handelt es sich außer der Beschreibung der Methode um eine genaue Angabe der bei dieser Methode verwendeten App. mit Größenangabe der Einzelteile des App.

Tr.

Jos. Hanuš. Einige Beiträge zur Frage des Ranzigwerdens der Butter<sup>4)</sup>. — Vf. hat Butter 3 Monate dem Lichte und der Luft ausgesetzt und fand, daß die Spaltung der Glyceride der nicht flüchtigen Säuren früher, leichter und schneller vor sich geht als die der Glyceride der flüchtigen Säuren. Die Spaltung der Glyceride sowohl der gesättigten als auch der ungesättigten Säuren geht gleichzeitig mit der Zunahme der Schnelligkeit vor sich. Hierdurch wird aber die Ansicht von Duclaux, daß die Zersetzung der Glyceride der flüchtigen Säuren früher vor sich geht als der nicht flüchtigen, widerlegt und die Annahme von Bondi und Ruffi bekräftigt. Die Versuche sprachen ferner gegen die Annahme von Thum, daß die Glyceride der ungesättigten Säuren leichter gespalten werden, und stehen im Einklang mit den Versuchsergebnissen von Spaeth, daß die Glyceride der gesättigten und ungesättigten Säuren verhältnismäßig gleich gespalten werden. Vf. hat in dem Destillat der flüchtigen Säuren auf aldehydartige Verbindungen untersucht und meint, daß man alle die Erscheinungen, die man unter Ranzigwerden der Butter versteht, auf Rechnung der aldehydartigen Verbindungen schreiben und einen Unterschied zwischen ranziger und saurer Butter zu machen hat. Welche Aldehyde bei dem Ranzigwerden auftreten, ist bisher noch nicht sicher festgestellt.

Tr.

R. Reinmann. Untersuchungen über die Ursachen des Ranzigwerdens der Butter<sup>5)</sup>. — Vf. kommt auf Grund seiner Versuche zu dem Ergebnis: Zunächst bestätigt sich die Annahme von Duclaux, wonach das Ranzigwerden der Butter allein durch den Sauerstoff unter Mitwirkung des Lichtes erfolge, da Sterilrahmbutter bei undurchdringlicher Luftzutritt nicht ranzig wurde. Daß anaerobe Mikroorganismen, wie Gottstein meint, das Ranzigwerden bedingen, bestätigt

<sup>1)</sup> Chemikerzeit. 24, 752—753. — <sup>2)</sup> Untersuchung landwirtschaftlich gewerblich wichtiger Stoffe, 2. Aufl., S. 392. — <sup>3)</sup> Analyst 25, 310—313. — <sup>4)</sup> Zeitschr. Unters. Nahrungs- u. Genußm. 3, 324—328. — <sup>5)</sup> Centralbl. Bakt. u. Parasitenk. 6, II, 131—139, 166—176, 209—214.

sich gleichfalls nicht, da bei O-Abschluß Butter nicht verändert wird. Die Menge der in der Butter sich bildenden freien Säuren steht mit dem ranzigen Geschmack und Geruch der Butter in keiner Beziehung. Ein hoher Gehalt der Butter an Kasein und Milchzucker beschleunigt das Ranzigwerden sehr. Dem Luftsauerstoff kommt beim Ranzigwerden direkt nicht jene Bedeutung zu, die ihm von anderer Seite beigelegt ist. Die aus sterilisiertem Rahm hergestellte Butter wird unter gewöhnlichen Verhältnissen nicht ranzig, während Ranzigwerden durch Zukneten einer sehr geringen Menge ranziger Butter in wenigen Tagen eintritt. Es ist zurzeit noch nicht zu entscheiden, ob das Ranzigwerden durch Mikroorganismen oder Fermente hervorgerufen wird. *Tr.*

Jos. Hanuš und Alb. Stocký. Über die chemische Einwirkung der Schimmelpilze auf die Butter<sup>1)</sup>. — Vff. haben die Säurezahl, Verseifungszahl, Ätherzahl, Reichert-Meissl-Zahl, Menge der flüchtigen Säuren und Jodzahl an frischer und an mit verschiedenen Schimmelpilzen behandelter Butter bestimmt. Aus diesen Versuchsergebnissen geht hervor, daß die Gegenwart von Schimmelpilzen im Butterfett vorwiegend eine Spaltung der Glyceride bedingt. Die Pilze sind zu ihrer Entw. gezwungen, diese Zersetzung auszuführen, um Glycerin frei zu machen, dessen sie zu ihrer Erhaltung benötigen. Sekundär findet dann wohl auch eine Oxydation der niederen Fettsäuren statt, doch ist auch wohl eine Reduktion nicht ausgeschlossen. Das Auftreten von Aldehyden ist eine sekundäre Erscheinung. In dem ersten Entwicklungsstadium der Schimmelpilze steigt nur die Acidität der Butter, während der weiteren Vegetationsperiode greifen die Schimmelpilze nach Aufzehrung ihres Nährsubstrates das Butterfett an. *Tr.*

W. G. A. Indemans. Kokosfett in Margarine und Butter<sup>2)</sup>. — Wie aus der folgenden Tabelle ersichtlich, kann man durch Bestimmung der Reichert-Meisslschen und der Refraktometerzahl *Margarine* auch bei Ggw. von Kokosöl in Butter erkennen:

	Reichert-Meisslsche Zahl	Refraktometer- zahl
Reine Naturbutter . . . . .	27,13	46,25
Reine Naturbutter mit 20 Proz. fremdem Fett . . . . .	21,51	45,5
Margarine I . . . . .	5,87	43,5
Margarine II . . . . .	5,16	44,5
Kokosöl . . . . .	7,60	36,0
Margarine ohne Kokosöl . . . .	1,32	54,0 <i>Rh.</i>

H. Bremer. Prüfung der Margarine und Butter auf Sesamöl<sup>3)</sup>. — Vf. berichtigt verschiedene Bemerkungen, die P. Soltsien an Veröffentlichungen des Vfs. über genannten Gegenstand knüpft. *Tr.*

P. Soltsien. Prüfung der Margarine und Butter auf Sesamöl<sup>4)</sup>. Es handelt sich um eine Antwort des Vfs. auf die Auslassungen von H. Bremer. *Tr.*

<sup>1)</sup> Zeitschr. Unters. Nahrungs- u. Genußm. 3, 606—614. — <sup>2)</sup> Nederl. Tijdschr. Pharm. 12, 306—310; Ref. Chem. Centr. 71, II, 1134. — <sup>3)</sup> Pharm. Zeitg. 45, 7—8. — <sup>4)</sup> Dasselbst, S. 25—26.

Klein und A. Kirsten. Versuche, betreffend die Wiederherstellung der Verkäsungsfähigkeit erhitzter Milch durch Chlorcalciumzusatz<sup>1)</sup>. — Aus hochgradig erhitzter *Milch* läßt sich nach Vff. stets normaler *Backsteinkäse* gewinnen, wenn man folgendermaßen verfährt: Man erhitzt frische Milch durch Einstellen in sd. W. unter Umrühren auf 85°, erhält sie bei dieser Temperatur bzw. bis 90° volle 15 Minuten und kühlt schnell auf 40° ab. Unmittelbar vor dem Labzusatz fügt man der Milch in bereit gehaltenen Mengen Käsefarbe, Chlorcalciumlsg. und Impfsatz hinzu. Als Käsefarbe dient eine Safranlsg. Zum Verkäsen von je 20 Liter Milch dient so viel  $\text{CaCl}_2$ , daß die Menge  $\text{CaO}$  genau 5 g beträgt. Die Labmenge ist die gleiche, welche bei nicht erhitzter Milch behufs Verkäsen verwendet wird. Als Impfsätze kommen in Anwendung: 1. frische Magermilch, die vorher 1 bis 2 Stunden lang auf 40° C erwärmt war; 2. frische Magermilch, die eben mit Säure hergestellt, durch Rahmsäuerungskulturen versetzt worden ist; 3. frische Vollmilch; 4. 7 Tage alter oder  $\frac{1}{4}$ -reifer, etwa 3 Wochen alter Backsteinkäse. Ra.

Stanislaus Epstein. Ein neuer Gärapparat zur Prüfung der Milch auf ihre Brauchbarkeit zur Käsefabrikation, auch für aerobe Kultur von Bakterien<sup>2)</sup>. — Der App. besteht aus einem Gefäß, das zur Aufnahme der zu prüfenden *Milch* dient. An diesem Gefäß ist ein Eudiometer angeschmolzen; in dessen unterem Ende sich ein Ventil befindet. In diesem mit W. gefüllten Eudiometer werden die später entstehenden Gase gesammelt. Der App. ist von Peters u. Rost, Berlin, zu beziehen. Tr.

Ed. v. Freudenreich und Orla Jensen. Die Bedeutung der Milchsäurefermente für die Bildung von Eiweißzersetzungsprodd. in Emmenthaler Käsen<sup>3)</sup>. — Auf Grund ihrer Versuche kommen Vff. zu dem Schlusse, daß bei der Reifung des Emmenthaler Käses die sog. Tyrothrixbazillen keine Rolle spielen. Im normalen *Käse* vermehren sie sich nicht, und in großer Menge demselben zugesetzt, haben sie keinen Einfluß auf die Bildung der Zers.-Prodd. Sie scheinen vielmehr auf den Geschmack des Käses einen schädlichen Einfluß zu haben. Den Hauptanteil an der Reifung nehmen die im Emmenthaler Käse sich stark vermehrenden Milchsäurefermente, die das Kasein löslich machen und daraus die für die Reifung charakteristischen Zers.-Prodd. bilden. Möglicherweise beteiligen sich die von Babcock und Russel entdeckten natürlichen Milchenzyme an der Reifung, indem sie durch Löslichmachen des Kaseins den Milchsäurefermenten den Angriff erleichtern. Pasteurisieren der zu Emmenthaler Käse zu verarbeitenden Milch gibt hinsichtlich der Qualität der Käse schlechte Resultate. Während der Reifung findet ein Verlust an löslichen Käsebestandteilen statt. Als neue Stoffe wurden von den Vffn. im Käse *Lecithin* und *Glycerinphosphorsäure* nachgewiesen. Tr.

Ed. v. Freudenreich. Reift der Hartkäse gleichmäßig durch die ganze Masse oder von außen nach innen?<sup>4)</sup>. — Als Entgegnung

<sup>1)</sup> Milchzeit. 29, 177—179, 210—213, 242—245, 258—259; Ref. Chem. Centr. 71, 1, 983, 1169, 1170, 1232. — <sup>2)</sup> Centrabl. f. Bakter. u. Parasitenk. 6, II, 658—659. — <sup>3)</sup> Dasselbet, 8, 12—16, 38—45, 72—79, 112—119, 140—147. — <sup>4)</sup> Dasselbet, 8, 685—695; Milchzeit. 29, 677—679.

auf die von Adametz aufgestellte Hypothese über das Reifen der Käse zeigt Vf. durch weitere Versuche, daß die Reifung der Käse im Inneren gleichmäßig vor sich geht.

Tr.

L. Adametz, Reift der Hartkäse gleichmäßig durch die ganze Masse oder von außen nach innen? <sup>1)</sup>. — Vf. beurteilt den Reifungsgrad der Hartkäse nicht wie Freudenreich nach dem Verhältnis von unlöslichem Kaseinstickstoff zu löslichem, sondern rein empirisch nach Geruch und Geschmack. Von den drei Reifungsarten, Reifung von außen nach innen, von innen nach außen und gleichmäßig durch den ganzen Käse hindurch, wird bei den Hartkäsen wie bei den Weichkäsen die erste verwirklicht.

Tr.

G. Leichmann und S. v. Bazarewski. Über einige in reifen Käsen gefundenen Milchsäurebakterien <sup>2)</sup>. — Im Emmenthaler, Chester und Gouda-Käse haben Verfasser verschiedene Organismen nachweisen können, die in Milch Säuerung und Koagulation bewirkten, und zwar alle wie *Bact. lactis acidii* ohne Gasentbindung. Das Eintreten des Gerinnens bei Milch nahm aber bei diesen Organismen mehr Zeit in Anspruch, als es bei dem Bakterium der sauren Milch der Fall ist. Diese einzelnen Bakterien zeigten keine wesentlichen Unterschiede untereinander und von *Bact. lactis acidii*. Sie haben eine Reihe wesentlicher Charaktere gemeinsam, und zwar mehr in physiologischer als in morphologischer Beziehung.

Tr.

Orla Jensen. Studium über die Enzyme im Käse <sup>3)</sup>. — Die Hauptergebnisse dieser umfangreichen Arbeit faßt Vf. in folgende zwei Sätze zusammen. 1. Die Umbildung des Kaseins während der Reifung der Backsteinkäse beruht hauptsächlich auf einer von der Oberfläche ausgehenden unechten Hefen- und Bakteriengärung, die, jedenfalls in der ersten Zeit, von einer durch die ganze Käsemasse sich vollziehenden Pepsinverdauung unterstützt ist. 2. Die Umbildung des Kaseins während der Reifung des Emmenthaler Käses beruht auf einer gleichmäßig durch die ganze Käsemasse vor sich gehenden sowohl unechten als auch echten Bakteriengärung, die wahrscheinlich in der ersten Zeit von der Galactase unterstützt wird. In einem Anhang zur Arbeit gibt Vf. ferner einige Bemerkungen über die Bestimmung der löslichen N-haltigen Substanzen im Käse.

Tr.

A. Zega. Manur <sup>4)</sup>. — Der unter dieser Bezeichnung im Pirotter Kreise an der serbisch-bulgarischen Grenze aus Kuh- oder Schafmilch gewonnene Käse zeichnet sich durch hohen Fettgehalt aus, hat eine weiße glatte Schnittfläche ohne Löcher, etwas süßlichen Geschmack und zeigt folgende Zusammensetzung (2 Proben): W. 22,4 bis 23,13. N-Substanz 17,35 bis 16,80, Fett 52,86 bis 51,22, Kohlehydrate 3,41 bis 4,32, Asche 4,48 bis 4,53 und Kochsalz 3,26 bis 3,40 Proz. Rh.

G. Fascetti und F. Ghigi. Nachweis von Margarine im Käse <sup>5)</sup>. — Um bei der Fettbestimmung im Käse eine Veränderung des Fettes zu vermeiden, behandeln Vff. den Käse zunächst mit W. von 30 bis

<sup>1)</sup> Österr. Molkereizeit. 1899; Ref. Centralbl. f. Bakter. u. Parasitenk. 6, II, 343. — <sup>2)</sup> Centralbl. f. Bakter. u. Parasitenk. 6, II, 245—253, 281—285, 314—331. — <sup>3)</sup> Dasselbst, S. 734—739, 763—774, 791—795, 826—844. —

<sup>4)</sup> Chemikerzeit. 24, 264. — <sup>5)</sup> Staz. sperim. agrar. ital. 32, 593—627.

und nehmen dann das abgeschiedene Fett mit Ä. auf (Kombination Vff. von Brehmer und B. Fischer). Zur Bestimmung der flüchtigen Fettsäuren nach der Reichert-Meissl-Wollnyschen Methode die Modifikationen von Leffmann-Beam zu empfehlen. Der Gehalt an flüchtigen Säuren liegt bei einem echten Käse über 18, bei Margarinekäse unter 15, meist unter 6. Käsesorten mit den Gehalten von 15 bis 18 sind jedenfalls verdächtig. Unter den gewöhnlichen Bedingungen der Reife ändert sich der Gehalt an freien Säuren weder bei echten noch verfälschten Käse. Die Refraktometerzahlen nach B. liegen bei 35° für echte Käse unter 47,5, für Margarinekäse unter 48, doch sollen bei letzteren nach Windisch die Refraktometerzahlen beim Vorgang der Reifung abnehmen. Rh.

## Öle.

Walther Lippert. Über den Einfluß der Luftfeuchtigkeit auf die Sauerstoffabsorption der Öle<sup>1)</sup>. — Die Sauerstoffabsorption und das Trocknen bedingte Austrocknen der sogenannten trocknenden Öle hängt von dem Einflusse der Temperatur ab. Zur Bestimmung des Einflusses der Luftfeuchtigkeit hat Vf. nach seinem Tafelverfahren<sup>2)</sup> Manganacetat, die am längsten von allen Firnissen in ihren Eigenschaften konstant bleiben, auf ihre Trockenfähigkeit geprüft. Dabei ergab es sich, daß im trockenen Raume die stark Mn-haltigen, selbst alte Firnisse schnell an- und austrocknen. Im feuchten Raume erfolgt das Trocknen so schneller, je ärmer ein Firnis an Mangan ist. Die Wassermengen in der Luft und die Manganmengen der Firnisse stehen daher in bezug auf das Trocknen diametral zueinander. Als Mn-arm ist ein Firnis mit weniger als 0,05 Proz. Mn zu bezeichnen, während die Mn-Firnisse des Handels mit meist 0,2 Proz. Mn-reich sind. Ein Überladen der Firnisse mit Siccativen ist ganz zwecklos. Bei den Versuchen des Vfs. ergab sich die Form, in welcher das Mn dem Firnis einverleibt worden war, als gleichgültig. Rh.

Augustus H. Gill und Walter O. Adams. Über Hübls Jodzahlbestimmung bei der Ölanalyse<sup>3)</sup>. — Die Hüblsche Methode liefert infolge der Substitution von Jodsäure an Jodsubstitutionsprodd. leicht unrichtige Zahlen. Um Nebenreaktionen zu vermeiden, verwenden Vff. zur Jodzahlbestimmung 30 ccm einer Lösung, die aus 30 g HgJ<sub>2</sub> und 25 g sublimiertem Jod in 1 Liter Methylalkohol bereitet wird, und verfahren im übrigen nach der Vorschrift von Hübl. Bei 4stündiger Einw. erhielten Vff. nach dieser Methode z. B. für Olivenöl die Zahlen 78,9 bis 79,3, bei Cottonöl 91,2 bis 92,9, nach Hübl dagegen 82 bzw. 107; Ölsäure ergab 90,2 (Theorie 90), nach Hübl dagegen 101,7; eine geringe Substitution tritt auch bei dem neuen Verfahren ein, besonders wenn man die Einw. zu lange ausführt. Jedenfalls aber wird bei Verwendung von HgJ<sub>2</sub> in methylalkoh. Lsg. die Bestimmung von Jodhaloiden und infolge der Abwesenheit von W. das Frei-

<sup>1)</sup> Zeitschr. angew. Chem. 1900, S. 133—138. — <sup>2)</sup> JB. f. 1899, S. 1169—1170. — <sup>3)</sup> Amer. Chem. Soc. J. 22, 12—14.



werden von O vermieden, so daß man eher zu den wahren Jodadditionszahlen gelangt. *Rh.*

Chemische Fabrik Helfenberg, A.-G., vorm. Eugen Dietrich in Helfenberg bei Dresden. Verfahren zur Herstellung brausender fetter Öle. [D. R.-P. Nr. 109 446]<sup>1)</sup>. — Durch Imprägnierung von *Fetten* und *Ölen*, z. B. Lebertran, Ricinusöl oder Olivenöl, unter Abkühlung und Druck mit flüssigem CO<sub>2</sub> erhält man ein kohlensaures schäumendes Medikament von angenehmem, prickelndem Geschmack. Außerdem wird durch den Gehalt an CO<sub>2</sub> das Verderben der Öle verhindert. *Oett.*

P. Welmans. Nochmals die Welmanssche Phosphormolybdänsäurereaktion<sup>2)</sup>. (Zugleich Erwiderung auf die Arbeiten von Kohlmann<sup>3)</sup>, Soltsien<sup>4)</sup> und das Utzsche Referat<sup>5)</sup> darüber.) — Vf. hat angegeben, daß reines *Schweineschmalz* die Rk. gibt, frische, unveränderte Pflanzenfette nicht. Die Rk. wurde sowohl vom Vf., als auch von verschiedenen anderen Seiten an Tausenden von Proben versucht und als zuverlässig gefunden. Der Farbumschlag von Grün in Blau bei Zusatz von NH<sub>3</sub> bildet ein nebensächliches Moment. Das entstehende Grün ist eine Mischfarbe des gelben Reagens und der durch Reduktion der Molybdänsäure entstehenden Blaufärbung. Bei Zusatz von überschüssigem NH<sub>3</sub> wird das gelbe Reagens farblos, so daß das Blau jetzt sichtbar wird. Das Reagens zur Durchführung der *Phosphormolybdänsäurereak.* wird bereitet, indem man 20 g phosphormolybdänsaures Natrium mit Hilfe von 10 ccm reiner HNO<sub>3</sub> (D. 1,153) in W. löst und auf 100 ccm auffüllt. Die Ansicht von Soltsien, daß die beim Ranzigwerden der Fette gebildeten Aldehyde die Rk. bewirken, ist irrig. Die Reduktion des Reagens dürfte vielmehr nach Ansicht des Vfs. auf in den Fetten enthaltene glycosidartige Körper zurückzuführen sein. Das Reagens wird z. B. red. durch das bei der Einw. von H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> auf Glycerin entstehende Prod., ferner durch Invertzucker, Lävulose und Malzextrakte. Die Reaktionsfähigkeit tierischer Fette dürfte auf Oxydationsprodd. des Glycerins zurückzuführen sein. In einer Tabelle ist das Verhalten verschiedener Zuckerarten, Sirupe, Kunst- und Naturhonig, Glycerin von verschiedener Reinheit (mit und ohne Behandlung mit H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>), Mannit, Aldehyde, Fermente usw. gegen das Reagens angegeben. Alle diese Substanzen kommen aber nicht in reinem Schweineschmalz vor. *Dz.*

P. Soltsien. Die Welmanssche Reaktion zum Nachweis pflanzlicher Öle<sup>6)</sup>. — Vf. macht zu der Welmansschen Rk. folgende Mitteilungen. Butterfett gibt gleichfalls die genannte Rk., und zwar um so schärfer, je lebhafter seine natürliche Färbung ist. Sie tritt ferner bei ziemlich stark gefärbtem Pferdefett ein. Bezüglich der von Welmans angegebenen Indifferenz der Aldehyde gegen das Reagens führt Vf. an, daß, wenn man Aldehyde mit dem sauren Reagens mischt und dann NH<sub>3</sub> zufügt, eine deutliche Blaufärbung eintritt. Paraldehyd red. allerdings nicht, aber bei farblosem Furfurol bzw. dessen alkoh. lsg. tritt nach einigen Minuten beim Stehen im zerstreuten Licht eine Grünfärbung mit dem Reagens ein. Im zerstreuten Licht wird durch wäss.

<sup>1)</sup> Patentbl. 21, 537. — <sup>2)</sup> Zeitschr. öffentl. Chem. 6, 127—134, 143—145.  
— <sup>3)</sup> Dasselbst 5, 104. — <sup>4)</sup> Dasselbst, S. 229. — <sup>5)</sup> Pharm. Zeitg. 1900, Nr. 17.  
— <sup>6)</sup> Zeitschr. öffentl. Chem. 6, 187—190.

Formalinlsg. das Reagens sehr langsam, im direkten Sonnenlicht in etwa 5 Minuten red. Da das Reagens von Welmans amtlich vorgeschrieben ist, so gibt Vf. schließlich noch einige Winke über die Ausführung der Rk. mit dem genannten Reagens. Es solle nur diejenige Färbung gelten, welche innerhalb 5 Minuten bei Berührung von Fett und Reagens eintritt, da bei längerem Stehen mit jedem pflanzlichen oder tierischen Fett infolge Luft- und Lichteinw. eine Rk. entsteht. Zur Beschleunigung der Rk. empfiehlt Vf., den Zusatz von Chlf. wegzulassen und das Öl oder das bei möglichst niedriger Temperatur verflüssigte Fett mit dem Reagens kräftig zu schütteln. Bei drei amerikanischen Schmalzproben hat Vf. die Halphensche, aber nicht die Welmanssche Rk. erhalten. Es gibt demnach Baumwollsaamenölfettgemische, die ein derartig behandeltes Öl enthalten, das der Welmansschen Rk. sich entzieht.

Tr.

Th. Geuther. Über eine Modifikation der Welmansschen Reaktion<sup>1)</sup>. — Bei Herstellung des Phosphormolybdänsäurereagens übergießt Vf. 5 g reines phosphormolybdänsaures Natrium mit 25 g W. und 30 g konz.  $\text{HNO}_3$  (1,39) und schwenkt bis zur vollständigen Lsg. um. Bei Ausführung der Rk. gibt Vf. zu 5 g geschmolzenem und filtriertem Schweineschmalz in einem Reagenzglase 3 ccm Chlf. und 20 Tropfen Reagens, schüttelt sofort kurz und kräftig und beobachtet die auftretende Färbung innerhalb von 2 Minuten. Bei Anwesenheit von 5 Proz. fetten Ölen tritt meist nach wenigen Sekunden schon eine deutliche dunkelgrüne Färbung auf. Reines, filtriertes Schweineschmalz gibt mit dem Reagens nur eine rein gelbe Färbung.

Tr.

Utz. Die Welmanssche Reaktion zum Nachweis pflanzlicher Öle<sup>2)</sup>. — Vf. kommt nochmals auf die genannte Rk. zu sprechen, die mit Phosphormolybdänsäure ausgeführt wird, deren Wert aber sehr zweifelhaft, wenn nicht gleich Null ist, da sie durch Farbstoffe oder Aldehyde bedingt sein kann. Eine Anzahl aromatischer Aldehyde ist in dieser Hinsicht vom Vf. geprüft. Diese Aldehyde gaben mehr oder weniger starke Färbungen, am stärksten war eine solche beim Vanillin.

Tr.

F. Utz. Sesamöl (und Margarine). Eine Zusammenstellung der Literatur darüber<sup>3)</sup>. — Es handelt sich hierbei um Aufzählung der verschiedenen Arbeiten, die sich mit der Untersuchung von Margarine auf Sesamöl und des Sesamöles selbst befassen.

Tr.

F. Utz. Sesamöl<sup>4)</sup>. — Vf. hat afrikanisches Sesamöl untersucht und dasselbe mit levantinischem und indischem verglichen. Von den zur Prüfung für Sesamöl empfohlenen Rkk. erwies sich diejenige von Soltzien mit  $\text{SnCl}_2$  als die empfindlichste und sicherste. Für das afrikanische Sesamöl wurden folgende Resultate gewonnen: D.<sup>15</sup> 0,9232, Smp. der Fettsäuren 24,6 bis 24,8, Polarisation im 200 mm Rohr bei 15° + 1,6°. Die Jodzahl ergab 106,3, Refraktion des Öles 67,5 bei 25°, 59,5 bei 40°, die Refraktion der Fettsäuren 53,2 bei 25°, 45,0 bei 40°. Dieselben Eigenschaften wurden beim indischen und levantinischen Sesamöl

<sup>1)</sup> Zeitschr. öffentl. Chem. 6, 328—329. — <sup>2)</sup> Pharm. Zeitg. 45, 460. —

<sup>3)</sup> Apoth.-Zeitg. 15, 28—29, 38—39. — <sup>4)</sup> Pharm. Zeitg. 45, 490—491.

ermittelt und sind die sämtlichen Werte in einer Tabelle zusammengestellt.

Tr.

Carl Amthor. Über zwei trügerische Reaktionen. Reaktion auf Formaldehyd<sup>1)</sup>. — Die violette Färbung, welche Norman Leonhard und H. Metcalfe Smith bei formaldehydhaltiger Milch erhalten haben ist keine spezifische Rk. auf Formaldehyd, da sie auch in Abwesenheit desselben beim Erwärmen von Milch mit HCl (1,19) eintreten kann. Eiweißstoffe bedingen in Ggw. von Zucker diese Färbung mit HCl. Milch, deren Zucker infolge Sauerwerdens verschwunden ist, zeigt diese Rk. schwächer, nach Milchezuckerzusatz aber wieder stärker. Rk. auf Sesamöl. Da Butter geringe Mengen Milchezucker neben Eiweißkörpern enthält, so muß beim Erhitzen von unfiltrierter Butter mit HCl Violett färbung eintreten. Diese Zuckereiweißrk. scheint auf der Bildung von Furfurol aus den Zuckern zu beruhen. Wahrscheinlich sind manche Beobachtungen, wonach reine, keine sesamöhlhaltige Margarine enthaltende Butter mit Furfurol und HCl schwache Rotfärbung gab, darauf zurückzuführen, daß die betreffende Butter nicht durch Filtrieren vollständig vom Kasein befreit wurde. Um Täuschungen zu vermeiden, ist Butterfett durch Filtrieren oder Lösen in Ä. völlig von Eiweißkörpern zu befreien.

Tr.

A. J. J. Vandevelde. Die Breinlsche Reaktion zum Nachweis von Sesamöl<sup>2)</sup>. — Breinl<sup>3)</sup> verwendet zum Nachweis des Sesamöls anstatt Furfurol p-Oxybenzaldehyd, Vanillin und Piperonal in alkohol. Lsg. Nach Vf. geben auch Oliven-, Nelken-, Lein-, Mandel-, Nuß-, Mohn-, Colza-, Ricinus-, Klauenöl schwach, Lebertran, Walrat und Harzöl sogar sehr deutlich die Breinlsche Farbenrk., so daß dieser die Baudouinsche Probe an Zuverlässigkeit überlegen ist. Vf. fand aber ferner, daß P.Ä. und HCl mit Vanillin und besonders mit Piperonal schon für sich allein eine Violett färbung geben, deren Stärke mit dem Sdp. des P.Ä. zunimmt und die z. B. bei einem P.Ä., Sdp. 130°, intensiv violett war. Man muß also bei der Breinlschen Probe von P.Ä. als Lösungsmittel absehen. Auch kann dieselbe nicht, wie Breinl annahm, durch stickstoffhaltige Körper hervorgerufen sein. Die salzsaure Lsgg. von Vanillin und Piperonal besitzen überhaupt eine große Färbekraft, z. B. auch gegen Wolle, deren dadurch hervorgerufene Violett färbung beständig gegen W., Lösungsmittel und Wärme ist. Rk.

Ludwig Hesse. Die physiologische und therapeutische Bedeutung des Jodipins<sup>4)</sup>. — Vf. bespricht die Darst. und Eigenschaften des Jodipins, dessen Bildung durch Addition von Jod bei Einw. von JCl auf Sesamöl erfolgt. Das Sesamöl hat vor anderen Ölen, die man gleichfalls zur Herstellung von Jodfetten verwenden könnte, den Vorzug, daß es geschmacklos und gut verdaulich ist. Es wird als 10- und 25%ige Präparate in den Handel gebracht und findet vorzugsweise zu Injektionen Verwendung.

Tr.

Kurt Pietrusky. Die Cottonseed-Ölindustrie in den Vereinigten Staaten von Amerika<sup>5)</sup>. — Vf. geht zunächst auf die Geschichte der

<sup>1)</sup> Zeitschr. Unters. Nahrungs- u. Genußm. 3, 233—235. — <sup>2)</sup> Bull. de l'Assoc. Belge des Chimistes 14; Ref. Chem. Centr. 71, II, 783. — <sup>3)</sup> Chemikerzeit. 23, 647; JB. f. 1899, S. 1180. — <sup>4)</sup> Pharm. Centr.-H. 41, 1—6. — <sup>5)</sup> Chem. Ind. 23, 237—241.

amerikanischen *Cottonöl*-Industrie ein. Ein Großbetrieb datiert erst seit Ende der fünfziger Jahre des vorigen Jahrhunderts. Trotz der großen Ausdehnung, die derselbe in den neunziger Jahren nahm, wird auch heute noch nur etwa ein Drittel der gesamten Baumwollsaamen-ernte auf Öl verarbeitet. Sodann beschreibt Vf. nach einer kurzen Charakterisierung der wirtschaftlichen Lage der Cottonölindustrie die Fabrikation des Öles und seine Raffination, gibt die im Handel üblichen Bezeichnungen für die verschiedenen Cottonölsorten an und bespricht kurz die Verwertung der Nebenprodd. zum Düngen. *Rh.*

Giulio Morpurgo und Alb. Götzl. Die Untersuchung des Baumwollsaamenöles auf eine Fälschung mit Maisöl<sup>1)</sup>. — *Maisöl* und *Cottonöl* unterscheiden sich wesentlich nur durch die Jodzahl und den Smp. der Fettsäuren, doch ist eine Veränderung dieser Konstanten beim Cottonöl erst bei Zusatz von 25 Proz. Maisöl zu bemerken. Die Konstanten sind für reines *Cottonöl*: Jodzahl 111 bis 113 und Smp. der Cottonölfettsäuren 36 bis 37°; für reines *Maisöl*: 130,2 bis 151,4 bzw. 18 bis 20°. Eine Fälschung des billigen Cottonöles mit dem teuren Maisöl könnte höchstens geschehen, um den Erstarrungspunkt des Cottonöles herabzusetzen und ihm den Anschein einer gut abgelagerten sogenannten Winterware zu geben. *Rh.*

Rozier D. Oilar. Prüfung der Halphenschen Farbenreaktion auf ihren Wert zum Nachweis des Baumwollsaamenöles<sup>2)</sup>. — Die Halphensche Rk. kommt nach Vf. nur bei gleichzeitiger Einw. von CS<sub>2</sub>, S und Amylalkohol zustande; keines dieser Reagenzien darf fehlen, wie vielfach behauptet wurde. Gewöhnlicher Äthylalkohol gibt die Rk. weniger intensiv als Amylalkohol; zum Erhitzen eignet sich am besten ein Salzwasserbad. Je frischer das Fett, um so verlässlicher tritt die Halphensche Rk. ein. Längeres Erhitzen auf höhere Temperaturen (über 300°) oder auf niedere Temperaturen bei Ggw. von Metallen schwächt bzw. verhindert den Eintritt der Halphenschen Rk. Von den untersuchten Fetten (Oliven-, Erdnuß-, Sesam-, Mais-, Palm-, Lein-, Kokosnuß-, Sonnenblumen-, Niger-, Raps-, Mohnöl, Butter, Talg, Schmalz, Harz-, Mineralöl, Degras u.a.) gab nur Cottonöl die Halphensche Rk., und man kann mit derselben noch bis 1/4 Proz. Baumwollsaamenöl in anderen Fetten nachweisen. *Rh.*

Casimir Strzyzowski. Die Halphensche Reaktion und ihre Verwertung zur quantitativen Bestimmung von Baumwollsaamenöl<sup>3)</sup>. — Die Halphensche Rk., welche zum Nachweis von *Baumwollsaamenöl* empfohlen ist und auf der Rotfärbung beruht, die man bei Einw. von CS<sub>2</sub> und Amylalkohol bei der Temperatur des sd. Salzbadess erhält, ist nach den Versuchen des Vfs. für den Nachweis des genannten Öles ganz spezifisch. 3 Proz. des Öles können mit dieser Rk. im Olivenöl, Sesamöl, Lebertran und Schweineschmalz noch mit absoluter Sicherheit nachgewiesen werden. Man kann auch, sofern das Baumwollsaamenöl nicht über 200° erhitzt wurde, dasselbe kolorimetrisch bestimmen. Langsam bis auf 260° erhitztes Öl gibt diese Rk. nicht mehr. *Tr.*

<sup>1)</sup> Österr. Chemikerzeit. 3, 53—54; Ref. Chem. Centr. 71, I, 694—695. —

<sup>2)</sup> Amer. Chem. J. 24, 355—373. — <sup>3)</sup> Pharm. Post 32, 736—738.

P. N. Raikow. Beitrag zur Aufklärung der Halphenschen Farb-reaktion zur Identifizierung des Cottonöles<sup>1)</sup>. — Entgegen der früheren Annahme von Vf. und Tscheweniwanow<sup>2)</sup> liegen den Halphenschen und Becchischen Rkk. *verschiedene* Substanzen zugrunde. So hinterbleibt bei der Oxydation von Cottonöl mit  $\text{KMnO}_4$  in schwefelsaurer Lsg. ein dem ursprünglichen Cottonöl ähnliches Öl, das noch die Becchische, aber nicht mehr die Halphensche Rk. gibt. Danach kann die aktive Substanz bei der Becchischen Rk. kein Aldehyd sein, da dieser sich leicht oxydiert. Ferner ist auch die Angabe Wilsons unrichtig, daß Cottonöl durch Oxydation mit Luftsauerstoff inaktiv gegen Becchis Reagens gemacht werden kann. Die bei der Halphenschen Rk. aktive Substanz des Cottonöles ist nicht sein am leichtesten oxydierbarer Bestandteil. Der bei der Halphenschen Rk. sich bildende rote Körper wird durch längere Einw. des Sonnenlichtes ebenso leicht zerstört, wie er im Anfang der Rk. hervorgebracht wird. Ferner ist die Halphensche Rk. stets mit  $\text{H}_2\text{S}$ -Bildung verbunden. Aus den weiteren Untersuchungen geht hervor, daß die aktive Substanz bei der Halphenschen Rk. eine ungesättigte Säure sein muß, die in den 4,2 Proz. flüssigen Säuren, die das Cottonöl enthält, zu suchen wäre. Wird die Halphensche Rk. durch Erhitzen im Wasserbade ausgeführt, so findet wohl nur Anlagerung von S an die mehrfachen Bindungsstellen ohne weitere Veränderungen statt. Darum bleibt die einmal entstandene Rotfärbung auch im Dunkeln lange Zeit unverändert. Findet aber die Rk. an der Sonne statt oder wird das im Wasserbade rot gewordene Ölgemisch weiter an der Sonne ausgestellt, so polymerisieren sich die gebildeten Sulfoaldehyd- bzw. Sulfoketonsäuren und zers. sich auch wohl unter  $\text{H}_2\text{S}$ -Entw. Mit dem Verschwinden der Sulfocarbonylgruppe verschwindet auch die rote Färbung des Gemisches, und da die polymeren Prodd. sich indifferent gegen S verhalten, so ist es erklärlich, daß das einmal entfärbte Cottonöl die Halphensche Rk. nicht mehr zeigt. Nach ihrem Verhalten kann die aktive Säure des Cottonöles nicht ungesättigter sein als die Olein- und Linolsäure.

Rh.

Leo von Schmoelling. Zur Kenntnis des Cedernußöles<sup>3)</sup>. — Das aus den Nüssen der sibirischen Ceder (*Pinus cembra*) gewonnene Öl dient in Sibirien ausschließlich als Speiseöl. An einer 1 Jahr alten unverfälschten Probe *Cedernußöl*, sehr wl. in kaltem A., ( $\text{CS}_2$  und Bzl., l. in P. Ä., Chlf., Aceton, Amylalkohol, w. A., w.  $\text{CS}_2$  und Bzl., stellte Vf. folgende Konstanten fest: D. 0,933, Hehner-Zahl 91,97, Verseifungszahl 191,8, Jodzahl 159,2, Säurezahl 3,25, Glyceringehalt 10,31 Proz., flüchtige Fettsäuren 3,77 Proz., freie Fettsäuren 1,6 Proz. Gesamtmenge der Fettsäuren 95,74, mittleres Mol.-Gew. 280, Unverseifbares 1,3 Proz. und die Maumené-Zahl nach Archbutt 98°. Die Fettsäuren zeigten Erstarrungspunkt 11,3°, Jodzahl 161,3, Säurezahl 193,0, mittleres Mol.-Gew. 290. Acetylzahl nach 6 tägigem Stehen in verschlossener Flasche 81,9; die flüssigen Fettsäuren, 87 Proz. der Gesamtsäuren, mit Jodzahl 184, bestehen vorwiegend aus Linolsäure, sehr wenig Linolensäure und etwas Ölsäure. Bei den Farbenrkk. wurden a) nach Glässner eine

<sup>1)</sup> Chemikerzeit. 24, 562—563, 583—585. — <sup>2)</sup> Dasselbst 23, 1025; JB. f. 1899. S. 1162. — <sup>3)</sup> Chemikerzeit. 24, 815.

mit gelber Zone bzw. ein dunkelbrauner Ring mit schwarzen Streifen  
 Öl und b) nach Grace-Calvert eine gelbbraune Farbe erhalten.  
 aus dem Cedernußöl bereiteter Firnis war erst nach 48 Stunden  
 trocken und erinnert im Aussehen an geblasene Öle. Rh.

P. Welmans. Über Oleum Cacao<sup>1)</sup>. — Vf. kritisiert die im  
 A. B. IV für Kakaobutter enthaltenen Angaben des Smp. und der  
 Bestimmung desselben. Zunächst ist anzunehmen, daß das ausgepreßte  
 Fett aus gerösteten und enthülsten, also schalenfreien Samen gemeint  
 ist. Hierfür ist aber der angegebene Smp. zu niedrig, während die  
 Jodzahl der Jodzähl gleichfalls nicht einer solchen Butter ent-  
 sprechen. Vf. gibt nun die näheren Vorschriften an, wie man zu ein-  
 wandfreien Resultaten gelangen kann. Er schmilzt die Kakaobutter  
 nicht vor dem Einfüllen in das Kapillarröhrchen, sondern sticht die zu  
 prüfende Kakaobutter mittels der Kapillare aus. Nach Vf. hätte bei  
 Prüfungsvorschriften auch die Bestimmung der Säurezahl auf-  
 genommen werden müssen, da sie ein wichtiges Erkennungsmittel dafür  
 ist, ob normale Preßbutter vorliegt oder nicht. Ferner würde man  
 durch Bestimmung der Verseifungszahl Verfälschungen der Kakaobutter  
 in größeren Mengen anderer zugesetzter Fette erkennen können. Zum  
 Schluß bespricht Vf. noch die Bestimmung der Jodaufnahmefähigkeit  
 nach Hübl, indem er darauf hinweist, daß die vom D. A. B. geforderte  
 Jodzahl (34 bis 38) einem durch Extraktion hergestellten Fett zukommt,  
 während bei normaler Kakaobutter die Werte meist zwischen 34 und 36  
 liegen. Tr.

Karl Dieterich. Über Oleum Cacao<sup>2)</sup>. — Vf. kommt, unabhängig  
 von Welmans, zu ähnlichen Beobachtungen wie genannter Autor. Es  
 handelt sich um Vorschläge für die Bestimmung des Smp., der Jodzähl,  
 der Säure- und Verseifungszahl der Kakaobutter. Tr.

Parker C. Mac Ilhiney. Bemerkungen zur Leinölanalyse<sup>3)</sup>. —  
 leichte Öle, wie Benzin, Terpentin, können durch Dampfdest. bei 100°  
 von dem bei dieser Temperatur nicht flüchtigen Leinöl getrennt wer-  
 den. Unverseifbare Bestandteile sind ebenfalls leicht durch Verseifen  
 von den betreffenden Probe erkennbar. Zur weiteren Prüfung von Leinöl  
 empfiehlt Vf. sein Bromverfahren<sup>4)</sup>, da durch die Bromadditions- und  
 Jodsubstitutionszahl leichter und schneller als mit der Hüblschen Jod-  
 zähl Harz, Harzöl, Terpentin, Mineralöle u. dgl. unter Heranziehung  
 des spez. Gewichts des betreffenden Öles aufgefunden werden können.  
 Eine Erhöhung der Säurezahl deutet ebenfalls Ggw. von Harz oder  
 Harzöl an. Rh.

Pericle Torelli. Analytische Winke bezüglich der Verfälschung  
 süßen Mandelöles<sup>5)</sup>. — Zur Erkennung und Prüfung eines Mandel-  
 öles dienen seine Jod- und Verseifungszahl, die für reines süßes Mandelöl  
 zwischen 99 bzw. 194 bis 195 betragen. Die Farbenrkk. mit HNO<sub>3</sub>,  
 1,8 bzw. 1,4, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, D. 1,84, NaOH, D. 1,332, einem Gemisch gleicher  
 Teile H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, HNO<sub>3</sub> und destilliertem W. usw. gestatten kein Urteil

<sup>1)</sup> Pharm. Zeitg. 45, 959—961. — <sup>2)</sup> Dasselbst, S. 987. — <sup>3)</sup> Chem. Soc.  
 J. 19, 320—321. — <sup>4)</sup> Amer. Chem. Soc. J. 22, 1084; JB. f. 1899, S. 1156.  
<sup>5)</sup> Boll. chim. farm. 38, 699—701.

darüber, ob ein reines oder ein mit Aprikosenkernöl oder Sesamöl versetztes Mandelöl vorliegt. *Rh.*

Rowland Williams. Maisöl<sup>1)</sup>. — Obgleich das *Maisöl* zu den trocknenden Ölen zählt, so ist sein Trocknungsvermögen nur sehr gering. Beim Erhitzen auf 100° wird es langsam dick und eventuell auch fest, wenn das Öl von guter Qualität ist und das Erhitzen lange genug fortgesetzt wird. Bei 8 untersuchten Proben schwankte die  $D_{15,6}$  von 0,9244 bis 0,9284, die Verseifungszahl von 186,2 bis 190,7, der Gehalt an freien Fettsäuren (berechnet als Ölsäure) betrug 1,50 bis 3,64 Proz., Bromwärmewert 23,2 bis 24,4°, Jodzahl (nach Hübl in 15 Stunden) 120,85 bis 127,36, (nach Wijs in 15 Minuten) 122,21 bis 128,02. Die Menge des Unverseifbaren betrug 1,46 bis 1,71. *Tr.*

Hermann T. Vulte und Harriet Winfield Gibson. Die Chemie von Maisöl. Bestimmung der Konstanten<sup>2)</sup>. — Zur Untersuchung gelangte a) ein Handelsöl, 6 bis 7 Jahre alt; b) eine frisch gepresste, zweifellos reine Probe und c) eine aus Maische gewonnene Probe. Die folgende Tabelle enthält die von den Vffn. gefundenen Konstanten:

	a	b	c
$D_{15,6}$ . . . . .	0,9213	0,9213	0,9255
$D_{100}$ . . . . .	0,8716	0,8711	0,8756
Viscosität bei 20° . . . . .	9,79	10,27	—
Refraktionsindex bei 20° . . . . .	1,4781	—	1,4765
Freie Säure (ber. als Ölsäure) . . . . .	1,851 Proz.	1,128 Proz.	10,386 Proz.
Hübische Jodzahl . . . . .	119,74	118,62	113,27
Köttstorfersche Zahl . . . . .	192,65	192,64	191,78
Hehner-Zahl . . . . .	92,79	92,23	88,21
Reichert-Zahl . . . . .	4,3	4,2	9,9
Acetylzahl . . . . .	11,12	11,49	—
Glycerin . . . . .	10,545	10,35	—
Unverseifbares . . . . .	1,39 Proz.	1,43 Proz.	—
Maumenérk. . . . .	75°	74°	—
Livaches Probe (Proz. Zunahme)	5,97	5,19	—
	in 7 Tagen	in 10 Tagen	

Die unl. Fettsäuren schm. bei 22,4°, zeigten  $D_{100}$  0,8529, Jodzahl 120,98, Köttstorfersche Zahl 199,15. Bei der Elaidinprobe gibt Maisöl einen orangefarbigten Niederschlag. Schließlich beschreiben Vff. noch das Verhalten des Maisöles gegen Heidenreichs, Hauchecornes, Massis. Becchis und Brüllés Reagenzien und die damit entstehenden braunen bis schwarzen Färbungen. *Rh.*

Giovanni Sani. Über die Keimung der Olive. Vorläufige Mitteilung<sup>3)</sup>. — Olivensamen wurden bei 30° im Dunkeln keimen gelassen. Die Samen enthielten in Proz.: 9,82 W., 42,0 Rohfett, 14,73 Glucose nach Allihn, 17,02 Rohprotein, 2,72 Stickstoff und 2,87 Asche. Nach der ersten Woche der Keimung enthielten die Pflänzchen 10,63 Proz. W., 6,23 Proz. Rohfett, 4,35 Proz. Glucose und 4,53 Proz. Stickstoff. *Rh.*

<sup>1)</sup> Analyst 25, 146—148. — <sup>2)</sup> Amer. Chem. Soc. J. 22, 453—467. — <sup>3)</sup> Accad. dei Lincei Rend. [5] 9, I, 47—51.

Otto Klein. Über die Veränderung der Olivenpreßlinge bei verschiedener Aufbewahrung<sup>1)</sup>. — Für die Praxis ist es am empfehlenswertesten, die Olivenpreßlinge möglichst schnell zu trocknen und so aufzubewahren oder sie, festgestampft oder gewalzt, mit dem Fruchtwasser zu durchfeuchten. In beiden Fällen ist der Verlust an Fett nur gering (etwa 2 Proz.). Bei der erstgenannten Methode tritt eine starke Zers. der Triglyceride ein, der Säuregehalt stieg bei diesbezüglichen Versuchen bis auf 67 Proz., als Ölsäure berechnet, und das durch Extraktion gewonnene Öl nimmt eine sehr dunkle Färbung an. Die zweite Methode hat außerdem noch den Vorteil, daß das Fruchtwasser nutzbar gemacht wird und die Preßrückstände als Futter und Düngemittel an Wert gewinnen, denn sie nähern sich durch diese Behandlung in ihrer Zus. derjenigen der Oliven, da das Fruchtwasser die Bestandteile enthält, an denen die Olivenpreßlinge verhältnismäßig arm sind. Die folgenden Tabellen enthalten die Analysen von I. Oliven, a) in der frischen, b) in der trockenen Substanz; II. den Preßrückständen, a) in der frischen, b) in der trockenen Substanz, und III. vom Fruchtwasser:

	I a	I b	II a	II b	III
Wasser. . . . .	46,60	—	27,51	—	95,03
Fett . . . . .	21,76	40,71	12,69	17,51	0,095
Protein . . . . .	5,83	10,93	5,38	7,43	0,137
Asche . . . . .	2,25	4,21	0,98	1,35	0,604
Kali . . . . .	1,299	2,432	0,295	0,408	0,354
Natron. . . . .	0,145	0,271	0,056	0,078	0,032
Kalk . . . . .	0,344	0,644	0,206	0,285	0,034
Magnesia. . . . .	0,088	0,164	0,027	0,038	0,017
Sesquioxide . . . . .	0,022	0,041	0,070	0,097	0,004
Phosphorsäure . . . . .	0,179	0,335	0,100	0,137	0,063
Kieselsäure . . . . .	0,121	0,227	0,068	0,094	0,004

Das Fruchtwasser hatte die D. von 1,015 und einen Trockenextrakt von 4,97 Proz. *Rh.*

Russell W. Moore. Freie Fettsäure im Olivenöl<sup>2)</sup>. — Um aus der Zahl der verbrauchten cem Alkali direkt die Prozz. Fettsäure, berechnet als Ölsäure, zu erfahren, titriert Vf. genau 7,05 g Öl =  $\frac{1}{4}$  des Mol.-Gew. der Ölsäure mit  $\frac{1}{4}$  n-Alkali und Phenolphthalein unter Umschütteln. *Rh.*

Hugo Mastbaum. Das Olacidimeter<sup>3)</sup>. — Zur Bestimmung der Säurezahl von Olivenöl hat Vf. für die Ölinteressenten einen App. zusammengestellt, der in einem verschließbaren Kasten von handlicher Form enthält: 1. eine Pipette zum Ölabbessen, 2. eine in  $\frac{1}{10}$  cem geteilte Bürette von 25 cem, 3. ein Thermometer mit Spezialmarke bei 25°, 4. eine Flasche mit  $\frac{1}{2}$  l A., 5. eine Flasche mit  $\frac{1}{2}$  l Lauge. 6. eine Tropfenzählerflasche mit 100 cem Phenolphthaleinlg., 7. eine Schüttelflasche mit einer Marke bei 25 cem und 8. einen kleinen Trichter. 1 cem der Lauge entspricht 0,05 g Ölsäure. — Bezugsquelle des App. Dr. Peters u. Rost, Berlin. *Rh.*

<sup>1)</sup> Zeitschr. angew. Chem. 1900, S. 635—637. — <sup>2)</sup> Chem. Soc. Ind. J. 19, 223. — <sup>3)</sup> Zeitschr. angew. Chem. 1900, S. 936—937.



Otto Klein. Über das Verhalten des Olivenöles in Fischkonserven.  
— Die folgende Tabelle enthält die vom Vf. gefundenen Analysenzahlen

	Öl der frischen Sardinen	Olivenöl zur Fabri- kation	Öl aus den Konservenbüchsen		
			2 Monate	1 Jahr	2 Jahre
			nach Anfertigung		
D. <sup>15</sup> . . . . .	0,928	916,6	922,5	922,9	923,5
Brechungsindex bei 25° .	1,4852	1,4672	1,4712	1,4715	1,4725
Säure, als Ölsäure ber. .	2,78 Proz.	3,31 Proz.	3,45 Proz.	3,52 Proz.	3,64 Proz.
Flüchtige Säuren i. 10 g Öl	23,0	21,4	18,4	15,8	11,9
Jodzahl . . . . .	148,1	78,9	99,02	109,05	126,2
Acetylzahl . . . . .	31,87	11,43	11,92	11,99	12,04

Bereits bei der Fabrikation, die Vf. näher beschreibt, findet in den Fischkonserven ein Austausch des in den Fischen vorhandenen Fettes statt, indem etwa 30 Proz. des Fischöles in das Olivenöl übergehen. Dieser Diffusionsprozeß setzt sich, allerdings langsamer, auch später noch fort. Dabei nimmt das Fettgemisch Fischgeruch und rötliche Färbung an, weshalb man auch bei der Darst. der Konserven die Verwendung sehr fetter Fische möglichst vermeidet. Rh.

Rudolf Kobert. Zur Frage der Giftigkeit der Preßkuchen, welche bei der Herstellung von Ricinusöl erhalten werden<sup>2)</sup>. — Bezugnehmend auf eine Arbeit von A. Schulte macht Vf. darauf aufmerksam, daß die Giftsubstanz der Ricinuspreßrückstände, das *Ricin*, nicht, wie Ricinusöl ein Abführmittel, sondern ein starkes Eiweißgift (Toxalbumin) ist. Trotzdem können Tiere, wie Beispiele aus Indien beweisen, langsam an dieses Gift gewöhnt und schließlich ganz immun dagegen gemacht werden. Tr.

Emanuele Cassanella in Boltri bei Genua, Italien. Verfahren zur Herstellung eines Lackes. [D. R.-P. Nr. 114488]<sup>3)</sup>. — Man erhält einen wasserdichten, isolierenden, gegen die Sonnenstrahlen widerstandsfähigen Lack durch Auflösen des bei der Dest. von *Ricinusöl* verbleibenden kautschukartigen Rückstandes in Kohlenwasserstoffen oder Spiritus. Odt.

Henry Rondel Le Sueur. Das Öl von *Carthamus tinctorius* (Saffloröl<sup>4)</sup>). — Im Anschluß an eine frühere Arbeit zusammen mit Crossley<sup>5)</sup> hat Vf. die Zus. des Öles bestimmt und gefunden, daß etwa 10 Proz. der Gesamtsäuren aus *Stearin-* und *Palmitinsäure*, die übrigen 90 Proz. aus ungesättigten Säuren bestehen. Diese ergaben bei der Oxydation mit  $\text{KMnO}_4$  in alkalischer Lsg. *Dihydroxystearinsäure* und *Tetrahydroxystearinsäure* (Hauptprod.), enthalten danach *Ölsäure* und *Linolsäure*. Linolensäure findet sich nicht vor, da bei der Bromierung der ungesättigten Säuren nur Tetrabrom-, aber keine Hexabromstearinsäure erhalten wurde. Rh.

<sup>1)</sup> Zeitschr. angew. Chem. 1900, S. 559—560. — <sup>2)</sup> Apoth.-Zeitzg. 15, 840. — <sup>3)</sup> Patentbl. 21, 1518. — <sup>4)</sup> Chem. Soc. Ind. J. 19, 104—106. — <sup>5)</sup> Daselbst 17, 989; JB. f. 1898, S. 1126.

H. Thoms. Über Telfairiaöl<sup>1)</sup>. — Die Kerne einer aus Ostafrika eingesandten Ölsaart von *Telfairia pedata* Hook ergaben, bei 105° getrocknet, 3,95 Proz. W. und 64,71 Proz. fettes Öl. Die ganzen, noch mit Schalen und Bastgewebe bekleideten Samen enthalten 33 Proz. fettes Öl, wie auch Gilbert<sup>2)</sup> gefunden hatte. Das Telfairiaöl zeigte D.<sup>16</sup> 0,918, Säurezahl 0,34, Verseifungszahl 174,8, Jodzahl 85,4 bis 86,2, einen Erstarrungsp. von + 7° und im Zeisschen Butterrefraktometer bei 25° eine Ablenkung von 63 bis 64°. Die aus dem Öl abgeschiedenen Säuren schm. bei 44° und erstarren bei 41°. Das Telfairiaöl ist ein ganz schwach trocknendes Öl und besteht im wesentlichen aus den Glyceriden der Stearin- und Palmitinsäure, einer ungesättigten Oxysäure, C<sub>24</sub>H<sub>40</sub>O<sub>3</sub> (?) und der Telfairiasäure, C<sub>18</sub>H<sub>32</sub>O<sub>3</sub>. Die letztere Säure gehört der Linolensäurereihe an, erstarrt bei + 6° und siedet bei 13 mm Druck bei 220 bis 225°. Mol.-Gew. gef. (kryoskopisch in Eisessig) 284, ber. 280. Mit Brom liefert die Säure, in Ä. oder Eisessig gelöst, ein Tetrabromid, C<sub>18</sub>H<sub>32</sub>Br<sub>4</sub>O<sub>3</sub>, aus Ä. Kristalle, Smp. 57 bis 58°. Bei der Oxydation mit 2%iger KMnO<sub>4</sub>-Lsg. liefert die Telfairiasäure in verd. alkalischer Lsg. bei 0° Tetraoxystearinsäure, C<sub>18</sub>H<sub>32</sub>O<sub>3</sub>(OH)<sub>4</sub>, Smp. 177°, und bei gewöhnlicher Temperatur in konz. Lsg. anscheinend Azeläinsäure. Smp. 105°. Rh.

W. Haller in Friedberg in Hessen. Verfahren zur Verarbeitung von geronnenem Holzöl. [D. R.-P. Nr. 114400]<sup>3)</sup>. — Um das durch längeres Erhitzen von Holzöl auf Temperaturen von 200° erhaltene, in allen Lösungsmitteln unl. geronnene Holzöl in eine l. Form überzuführen, wird es bei 300° mit Mohn- oder Nußöl zusammengeschmolzen. Das erhaltene Prod. ist in den gebräuchlichen Lacklösungsmitteln ll. Octl.

## Seifen. Wachsarten.

R. E. Divine. Eine Methode zur Bestimmung von freiem Alkali in Seifen<sup>4)</sup>. — Bei derselben benutzt Vf. folgende 3 Lsgg.: a) 1/10 n-HCl (zur Einstellung von b), b) 1/10 n-alkoh. NaOH, die in der Wärme mit Phenolphthalein titriert wird, und c) 1/10 n-Stearinsäure in Ä. 2 g Seife werden in 50 ccm Ä. gelöst, mit überschüssiger 1/10 n-Stearinsäure 30 Min. am Rückflußkühler auf dem Dampfbade bei Ggw. von Phenolphthalein gekocht und dann mit 1/10 n-NaOH zurücktitriert. Man erhält so das Gesamtalkali. Sodann fällt man eine neue Menge Seife (2 g in 50 ccm Ä. am Wasserbade gelöst) mit etwa der berechneten Menge einer 10%igen BaCl<sub>2</sub>-Lsg. (1 ccm 1/10 n-Stearinsäure = 0,0122 g BaCl<sub>2</sub> · 2 H<sub>2</sub>O oder 0,122 ccm 10%ige BaCl<sub>2</sub>-Lsg.), erhitzt einige Minuten und titriert dann mit 1/10 n-Stearinsäure langsam und unter beständigem Schütteln mit Phenolphthalein auf farblos. Zur Kontrolle macht man noch einen Blankoversuch unter denselben Bedingungen. Man erfährt so den Gehalt an Ätzalkali und aus der Differenz zwischen Gesamtalkali und Ätzalkali den Gehalt an Carbonat. Rh.

<sup>1)</sup> Arch. Pharm. 238, 48—58. — <sup>2)</sup> Jahrbuch der Hamburger Wissenschaftl. Anst. 9 (1891) und Sadebecks Tropische Nutzpflanzen Ostafrikas, S. 19. — <sup>3)</sup> Patentbl. 21, 1478. — <sup>4)</sup> Amer. Chem. Soc. J. 22, 693—695.

Rob. Henriques und Otto Mayer. Neue Methode zur Bestimmung der Gesamt-, des freien und des kohlensauren Alkalis in Seifen<sup>1)</sup>. — Der von den Vff. benutzte Apparat besteht aus einem Erlenmeyerkolben (400 ccm Inhalt) mit einem gut schließenden, dreifach durchbohrten Stopfen. Die eine Bohrung desselben trägt einen kleinen (etwa für 100 ccm) offenen Tropftrichter, die anderen ein Luftzu- und -ableitungsröhr, durch die von  $\text{CO}_2$  befreite Luft zugeführt bzw. über eine Trockenschlange mit konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  und ein Chlorcalciumröhr in einen gewogenen Kaliapp. abgeleitet wird. Ein Luftaspirator vollendet die einfache Apparatur. Zur Bestimmung selbst werden 5 bis 10 g des Seifen-Durchschnittsmusters in etwa 110 ccm W. in der Wärme gelöst, nach dem Erkalten mit einer abgemessenen Menge  $\frac{1}{2}$  n-HCl zers., langsam Luft durchgeleitet und die  $\text{CO}_2$  im Kaliapp. gewogen. Die zersetzten Fettsäuren werden, wie bei Bestimmung der Hehnerzahl, abfiltriert, mit heißem W. gewaschen und sodann einmal die gesamte wäss. Lauge und ferner die alkoh. Lsg. mit  $\frac{1}{2}$  n-Lauge titriert. Man findet so: a) den Gesamtalkaligehalt, b) den der  $\text{CO}_2$  entsprechenden Alkaligehalt und c) den den Fettsäuren entsprechenden Alkaligehalt. Aus der Differenz dieser Werte ergibt sich der Gehalt an freiem Alkali, sofern nicht noch Alkali an Kieselsäure, Borsäure oder ähnliche Beschwerungsmittel gebunden ist. Durch Eindampfen und Trocknen bis zur Gewichtskonstanz der alkoh. neutralisierten Fettsäurelsg. erhält man den Gehalt an Reinseife, und zieht man von diesem Werte den experimentell gefundenen Alkaligehalt ab, so erfährt man den Prozentgehalt an unl. Fettsäuren, ihre Säurezahl und ihr mittleres Molekulargewicht. Die geschilderte Methode erwies sich zuverlässig bei der Untersuchung selbst hergestellter Stearin- und Ölsäureseifen, sowie einer gelben Kernseife des Handels, aber nicht bei einer roten Eschweger Seife. Bei dieser, die im wesentlichen aus Palmkernöl bestand, das größere Mengen in heißem W. l. Säure enthält, genügt nicht die Bestimmung der Hehnerzahl, sondern die der Gesamtsäuren wird erforderlich. Zu diesem Zwecke zers. man eine gewogene Menge der Seife mit Säure und Ä. in einem Scheidetrichter oder einer Huggenbergschen Bürette, titriert die äth. Lsg. mit alkoh. Laugewägt die so ermittelte Reinseife und bestimmt daraus den Gesamtalkaligehalt. Rh.

Julius Stockhausen in Krefeld. Verfahren zur Herstellung einer gelatineartigen Seife. [D. R.-P. Nr. 113 433]<sup>2)</sup>. — Man erhält eine neutral bis sauer bis alkalisch reagierende, in konz. Form gelatineartige Seife durch Anwendung erheblich größerer Mengen Alkali als den bisher üblichen. Es sind 6 Proz.  $\text{NaOH}$ , auf möglichst säurefreies, sulfoniertes Öl berechnet, erforderlich. Oett.

F. Freyer. Die Bestimmung des Zuckers in Glycerinseifen<sup>3)</sup>. — Unter Glycerinseifen versteht man im Handel alle durchscheinende Toiletteseifen, auch wenn dieselben Glycerin als Füllmaterial nicht enthalten. Neuerdings wird an Stelle von Glycerin mit Vorliebe Rohrzucker, und zwar 10 bis 15 Proz. zugesetzt, da solche Seifen gegen höhere Temperaturen vertragen, ohne fl. auszuschwitzen. Bei der Analyse

<sup>1)</sup> Zeitschr. angew. Chem. 1900, 8, 785—788. — <sup>2)</sup> Patentbl. 21, 1318.

<sup>3)</sup> Österr. Chemikerzeit. 3, 25—26; Chem. Centr. 71, I, 693.

solcher Seifen ist außer auf *Rohrzucker* auch auf *Invertzucker*, *Dextrose* und *Dextrin* zu achten. Vf. löst 16,28 g *Seife*, d. i.  $\frac{1}{4}$  Normalgew. für 250 ccm, in 50 bis 100 ccm W. auf dem Wasserbade, gibt unter starkem Rühren so viel 10%ige  $\text{BaCl}_2$ -Lsg. hinzu, bis die Schaumbildung aufhört, und füllt auf 260 ccm auf, wobei das Vol. des Ba-Niederschläges mit 10 ccm berücksichtigt ist. Das Filtrat wird direkt polarisiert, dann auf reduzierende Zucker geprüft, eventuell invertiert und wieder polarisiert oder auch der Zucker nach der Inversion gewichtsanalytisch bestimmt.

Bsch.

Carl Schmidt in Magdeburg-Buckau. Verfahren zur Verarbeitung von Wollfett auf Fettsäuren und Seifen einerseits und Fettalkohole bzw. Lanoglycerin andererseits. [D. R.-P. Nr. 107 732]<sup>1)</sup>. — Durch Behandeln von destilliertem *Wollfett* oder Fraktionen desselben mit alkoh. Alkalien oder alkoh.  $\text{NH}_3$  scheiden sich die unverseifbaren Substanzen an der Oberfläche der Fl. als Öl ab. Die Seifenlsg. wird durch Dest. vom A. befreit und für sich oder mit anderen Fetten gemischt auf *Seifen* oder freie Fettsäuren verarbeitet. Der unverseifbare Anteil wird mit alkoh. Alkali ausgewaschen, der A. durch Dest. entfernt und der Rückstand durch Behandeln mit Ä., Benzin o. dgl. oder auf mechanischem Wege, etwa durch Auswaschen mit  $\text{CaCl}_2$ -Lsg. und heißem W., Trocknen und Centrifugieren von etwa suspendierten Seifen befreit.

Oett.

C. Dreher in Freiburg i. B. Verfahren zur Herstellung einer unverseiften Harz enthaltenden, als Papierleim zu verwendenden Harzseife. [D. R.-P. Nr. 112 614]<sup>2)</sup>. — Man erhält eine mit W. vollkommen gleichmäßige Emulsion liefernde *Harzseife* von möglichst hohem Gehalt an freiem, unverseiftem Harz durch Verwendung von Phenol oder dessen Homologen, worin die Harze ll. sind.

Oett.

D. Peniakoff in Selzaete, Belgien. Verfahren zum Leimen von Papier mit Harzseife. [D. R.-P. Nr. 113 467]<sup>3)</sup>. — Als Leimmasse wird eine durch Auflösen von Harz in Natrium- oder Kaliumaluminat hergestellte *Tonerdealkaliharzseife* benutzt.

Oett.

Curt Röhr und Ferd. Haupt in Altona. Verfahren zur Herstellung von Seifen für die Papierleimung. [D. R.-P. Nr. 114 819]<sup>4)</sup>. — *Harz*, *Öl*, *Fett*, *Blut*, *Seetang* werden einzeln oder zu mehreren in Natron- oder Sulfatzellstoffablaugen aufgelöst oder damit extrahiert. Die Seife soll für sich allein oder in Mischung mit Harzleim zur Papierleimung Verwendung finden.

Oett.

Oskar Seebeer in Stuttgart. Verfahren zur Herstellung von Salmiakseife. [D. R.-P. Nr. 113 895]<sup>5)</sup>. — Einer durch teilweise Verseifung einer Fettsäure hergestellten sauren *Seife* wird in noch flüssig-heißem Zustande Chlorammon zugefügt. Nach dem Erkalten mengt man die in kleine Späne geschnittene Seife einer gewöhnlichen Seife bei. Die so hergestellte Seife hat die Eigenschaft, beim Lösen in W.  $\text{NH}_3$  zu entwickeln.

Oett.

F. Krafft und R. Funke. Über die Einwirkung des Wassers auf Heptylaminseifen<sup>6)</sup>. — In einer früheren Mitteilung<sup>7)</sup> hat der eine der

<sup>1)</sup> Patentbl. 21, 194. — <sup>2)</sup> Dasselbst, S. 1011. — <sup>3)</sup> Dasselbst, S. 1198. —

<sup>4)</sup> Dasselbst, S. 1519. — <sup>5)</sup> Dasselbst, S. 1191. — <sup>6)</sup> Ber. 33, 3210–3212. —

<sup>7)</sup> Ber. 29, 1334; 32, 1596; vgl. JB. f. 1899, S. 110.

Vf. die Annahme gemacht, daß Seifen vom W. unter Spaltung in Fettsäure und Alkali, jedoch innerhalb einer gewissen Grenze ohne Aufhebung des Zusammenhanges zwischen diesen Komponenten gelöst werden, so daß genügend konz. Seifenlamellen als wasserhaltige Membranen von schwammiger Beschaffenheit angesehen werden können. In ausgezeichneter Weise ließ sich dies nach den neuen Versuchen der Vf. an hochmol., schwer l., aber leicht flüssig werdenden Seifen, namentlich an den *Heptylaminsalzen* von Öl-, *Elaidin*-, *Eruca*- und *Brassidinsäure* dartun. Durch Mischung der verflüssigten Komponenten wurden Seifen von den Smpp. 14°, 45°, 21,5°, 44,5° dargestellt und diese in der Nähe ihrer Smpp. mit W. zusammengebracht. Es traten dann eigentümliche, auf Diffusion beruhende Quellungsprozesse ein, deren Einzelheiten in der Arbeit niedergelegt sind. Beschrieben wird auch das Verhalten von kolloidalen Hohlkörpern aus Heptylaminseifen gegen NaCl, sowie gegen diffusionsfähige Farbstoffe. *Oett.*

Wilh. Schuh i. F. Karl Kreller in Nürnberg. Verfahren zur Herstellung eiweißhaltiger Seife. [D. R.-P. Nr. 112456]<sup>1)</sup>. — Albumin, im vorliegenden Falle der Gesamteinhalt des Eies, wird mit Formaldehyd versetzt und dem Fette und der Lauge vor der Verseifung unter fortwährendem Rühren in der Kälte zugesetzt. Wenn während des Rührens das erste Stadium der Verseifung eingetreten ist, so wird der dickflüssige Seifenleim zur vollständigen Verseifung in mit Tuch ausgelegte Kästen gegossen und darin sich selbst überlassen. Die Seife ist direkt schneid-, preß- und versandfähig, sie ist sehr lange lagerfähig, ohne daß ein Schwinden, Ausschlagen oder Ranzigwerden eintritt. *Oett.*

R. Hirsch. Zur Frage nach der Denaturierung des Alkohols für die Toiletteseifenindustrie<sup>2)</sup>. — Spiritus für Toiletteseifen soll mit 1 Tl. Ricinusöl und 0,4 Tln. Natronlauge denaturiert werden, während Vf. den Zusatz von 10 Tln. Ricinusöl, 2 Tln. NaOH und einer genügenden Menge äth. Öle auf 100 Tle. Spiritus gefordert hatte. Vf. macht nun darauf aufmerksam, daß bei der von der Steuerbehörde vorgeschriebenen Denaturierung ein Mißbrauch leicht insofern gemacht werden kann, als z. B. *Bayrum* aus dem derart denaturierten Spiritus mittels etwas Bayöl usw. sehr leicht bereitet werden kann, während dies bei Anwendung von mehr NaOH und Ricinusöl unmöglich ist. Auch in wirtschaftlicher Hinsicht ist die neue Denaturierungsvorschrift anfechtbar, da gerade die größeren Fabriken, die für Export arbeiten, von der Erlaubnis der Denaturierung ausgeschlossen sein sollen. *Rh.*

Weygangs Oil Products Company Ltd. in County of London. Herstellung eines Ersatzes von trocknendem Öl durch Anwendung von Petroleum. [D. R.-P. Nr. 114977]<sup>3)</sup>. — Zu in erhitztem Petroleum gelöstem Harz wird das mit W. angeschlammte Oxyd eines Erdalkalimetalles oder (zur Erhöhung der Trockenfähigkeit des Öles) ein Metall-oxyd in solchen Mengen gegeben, daß das Harz nicht eine völlige Verseifung erfährt. *Oett.*

J. Werder. Zur Untersuchung von Bienenwachs<sup>4)</sup>. — Der Vorschlag Buchners, Wachs durch direktes einstündiges Erhitzen über

<sup>1)</sup> Patentbl. 21, 1078. — <sup>2)</sup> Chem. Ind. 23, 511—512. — <sup>3)</sup> Patentbl. 21, 1567. — <sup>4)</sup> Chemikerzeit. 24, 967—968.

dem Drahtnetz zu verseifen, ist nach Vf. durchaus zu empfehlen. Beim Eingießen von sd. W. in die alkoh. Lsg. des verseiften Waxes entstehen bei Ggw. von Paraffin oder Ceresin (selbst unter 5 Proz.) mehr oder weniger starke Trübungen; ein Abdampfen des A. und Zufügen von Glycerin, wie Weinwurm<sup>1)</sup> verlangt, ist nicht erst erforderlich. Zur Beurteilung der Echtheit eines Waxes kann schließlich auch noch die Bestimmung der mit Ä. ausziehbaren Stoffe nach dem Verseifen des Waxes dienen, d. h. in der Hauptsache die Bestimmung des Myricylalkohols und der Kohlenwasserstoffe. Bei 21 Proben Wachsarten schwankte der Gehalt an in Ä. l. Stoffen nach der Verseifung zwischen 48,55 bis 53,01 Proz., der Smp. des Ätherextraktes bewegte sich zwischen 71 bis 74°. Ein Gehalt an Paraffin oder Ceresin erhöht den Gehalt an in Ä. l. Stoffen, doch zeigte ein Wachs, das nur 47,43 Proz. Ätherextrakt nach der Verseifung ergab, auch nach Zusatz von 5 Proz. Ceresin normale Werte, so daß man immer noch andere Proben heranziehen muß. *Rh.*

Karl Dieterich. Zur Untersuchung von Wachs<sup>2)</sup>. — Im Anschluß an die Untersuchung von Werder<sup>3)</sup> weist Vf. darauf hin, daß man nicht, wie das D. A. B. IV. vorschreibt, 5 g, sondern nur 3 g Wachs mit 20 ccm  $\frac{1}{2}$  n-alkoh. Kalilauge durch  $\frac{1}{2}$  stündiges Erhitzen am Rückflußkühler verseifen kann. Bei 5 g Wachs ist entweder die doppelte Menge Lauge nötig oder aber nach Werder ein Erhitzen von mindestens  $1\frac{1}{2}$  Stdn. *Rh.*

Otto Eichhorn. Über eine neue Modifikation der Hüblschen Methode zur Bestimmung der Säure- und Verseifungszahlen von Wachs<sup>4)</sup>. — 6 g Wachs werden zur Bestimmung der Säurezahl in einem Erlenmeyerkolben mit 60 ccm reinem Amylalkohol bei direkter Flamme auf einer Asbestunterlage zum Kochen erhitzt und nach Zusatz von Phenolphthalein und  $\frac{1}{10}$  n-alkoh. KOH titriert. Von Carnaubawachs nimmt man 3 g und 120 ccm Amylalkohol. Zur Bestimmung der Verseifungszahl werden etwa 5 g Wachs im 30 ccm-Kolben mit genau 60 ccm reinem Amylalkohol und 25 ccm  $\frac{1}{2}$  n-alkoh. Kalilauge ohne Rückflußkühler  $\frac{1}{2}$  Std. im sd. Wasser- oder Dampfbade erhitzt und nach Zusatz von 1 ccm 1%iger Phenolphthaleinlsg. mit  $\frac{1}{2}$  n-HCl unter starkem Umschütteln zurücktitriert. Wenn die Fl. farblos geworden, bringt man sie wieder in das Wasserbad und hört mit dem Zusatz der HCl nicht eher auf, als bis die untere wäss. Schicht auch nach längerem Erwärmen sich nicht mehr rötet. Zur Titerstellung muß man stets unter gleichen Bedingungen einen Blankoversuch mit 60 ccm Amylalkohol und 25 ccm n-KOH machen, da selbst reiner Amylalkohol wohl infolge eines Estergehaltes eine Abnahme der Alkalität bewirkt. Bei gelbem Wachs setzt man zweckmäßig noch 10 bis 15 ccm W., bei Japanwachs 25 ccm W. zu, um den Farbenumschlag deutlicher erkennen zu können. — Vf. erhielt nach den obigen Methoden zuverlässigere Werte als bei Verwendung von Äthylalkohol, der nur einen Teil des Waxes zu lösen vermag. Wachse mit der Verseifungszahl 90 sind deshalb noch nicht als gefälscht zu betrachten. *Rh.*

<sup>1)</sup> Chemikerzeit. 21, 519; JB. f. 1897, S. 1367. — <sup>2)</sup> Chemikerzeit. 24, 995; Pharm. Zeitg. 45, 888. — <sup>3)</sup> Vgl. vorstehendes Referat. — <sup>4)</sup> Zeitschr. anal. Chem. 39, 640—645.

Adolf Gientzsch in Wien. Verfahren zur Erhöhung des Schmelzpunktes von Wachsorten und Teeren. [D. R.-P. Nr. 111088]<sup>1)</sup>. — In die auf mehr als 100° erhitzte Masse (*Wachs*, *Asphalt* u. dgl.) wird unter stetem Umrühren eine Lsg. oder Suspension von  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{MgCO}_3$ ,  $\text{Mg(OH)}_2$ ,  $\text{CaSO}_4$  und  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  eintropfen gelassen. *Oett.*

Franz Gatzsche in Freiberg i. S. Verfahren zur Herstellung von Linoleumteppichen mittels einer Leim und Wachs enthaltenden Masse. [D. R.-P. Nr. 111287]<sup>2)</sup>. — Mit einer Mischung von *Wachs*, Wolframsäure, Leim, Leinöl, Ocker, Bleiglätte und W. heiß durchtränktes filziges Gewebe wird zwischen Walzen gepreßt. *Oett.*

### Thiosäuren. Sulfosäuren.

H. Causse. Über die Anwesenheit von Eisenoxysulfocarbonat im Rhonewasser<sup>3)</sup>. — Nach Vf. enthält das *Rhonewasser* im Sommer vom Juni bis September *Eisenoxysulfocarbonat*  $\text{CO} \begin{smallmatrix} \text{O} \\ \diagup \diagdown \\ \text{S} \end{smallmatrix} \text{Fe}$ . Die Menge des letzteren ist anfangs gering, erreicht mit Mitte September ihr Maximum, um darauf wieder allmählich abzunehmen. Verfasser nimmt an, daß der Bildungsvorgang sich im Sinne folgender Gleichung vollzieht:  $\text{CO}_2 + \text{FeS} = \text{CO} \begin{smallmatrix} \text{O} \\ \diagup \diagdown \\ \text{S} \end{smallmatrix} \text{Fe}$ . Das  $\text{FeS}$  soll durch die reduzierende Wirkung organischer Substanz im Flußwasser aus  $\text{FeSO}_4$  entstehen. *Bsch.*

E. D. Campbell. Über die Darstellung von xanthogensaurem Kalium für Nickelbestimmungen<sup>4)</sup>. — Das Verfahren zur Bestimmung von Ni im Nickelstahl, welches Vf. in Gemeinschaft mit Andrews ausgearbeitet hat<sup>5)</sup>, gibt nur brauchbare Resultate bei Anwendung von sorgfältig zubereitetem xanthogensaurem Kali. Um solches zu erhalten, gießt man allmählich und unter Kühlung in Eiswasser den  $\text{CS}_2$  in die kalt bereitete, von  $\text{K}_2\text{CO}_3$  abgegossene absolut alkoh. Lsg. von KOH, filtriert den Niederschlag ab, wäscht ihn sorgfältig mit A. und Ä. und trocknet ihn bei 100°. *Bsch.*

R. Grassini. Amylxanthogensaures Natrium in der qualitativen Analyse<sup>6)</sup>. — Vf. hat das von Papasogli<sup>7)</sup> zur Erkennung von Ni und Co angegebene Reagens — eine gelb gefärbte Lsg. gleicher Voll. von 50%iger NaOH, reinem Amylalkohol und  $\text{CS}_2$  — auch zum Nachweis anderer Metalle benutzt und folgende Farbenrkk. festgestellt:

Metalle:	Ag in ammoniak. Lsg.	Pb in neutraler Lsg.	Mercurisalze	Mercurisalze	Sb in HCl-Lsg.	As in saurer Lsg.
Amylxanthogensaures Na	intensiv blutrot	pomeranzenfarbig	braunschwarz	schmutziggelb	pomeranzenfarbig	kanariengelb

<sup>1)</sup> Patentbl. 21, 831. — <sup>2)</sup> Daselbst, S. 867. — <sup>3)</sup> Compt. rend. 131. 947—949; Bull. soc. chim. 25, 220—224. — <sup>4)</sup> Amer. Chem. Soc. J. 22, 307—308. — <sup>5)</sup> Daselbst 17, 125; vgl. JB. f. 1895, S. 2853. — <sup>6)</sup> L'Orosi 22, 369—372; Ref. Chem. Centr. 71, I, 922. — <sup>7)</sup> L'Orosi 21, 265; siehe JB. f. 1898, S. 949.



Metalle:	Sn in saurer Lsg.	Bi in saurer Lsg.	Cd in $\text{NH}_3$ -Lsg.	Cu in sehr verd. $\text{NH}_3$ -Lsg.	Al in $\text{Na}_2\text{CO}_3$ -Lsg.	Fe in neutraler oder schwach saurer Lsg.
Amyl-xanthogenures Na	braun	rotbraun	lebhaft gelb	rot	weißer Niederschlag	intensiv gelbbrot

Metalle:	Mn	Zn	Ca	Ba	Mg	Sr	K	Na
Amyl-xanthogenures Na	rotgelb wie beim Fe	keine Färbung	keine Färbung	keine Färbung	keine Färbung	keine Färbung	keine Färbung	keine Färbung

benutzt diese Rkk. zum Nachweis der verschiedenen Metalle in den einzelnen Gruppen der üblichen qualitativen Analysenmethode. In Gruppe I (Ag, Pb, Hg) behandelt man die betreffende Lösung dieser Metalle mit HCl, wäscht den entstandenen Niederschlag mit sd. W. und ist im Filtrat a) Pb, im Niederschlage b) nach der Behandlung mit  $\text{I}_2$  das Hg und Ag mittels amyloxanthogensaurem Na nach. In Gruppe II mit den Untergruppen a) Pb, Hg, Cu, Bi und Cd, und b) Sb, As (Au, Pt), sowie in den Gruppen III Fe, Cr und Al und IV Mn, Co und Ni kann man mittels amyloxanthogensaurem Na ebenfalls Metalle erkennen.

Bsch.

Heinrich Alexander in Hamburg. Verfahren zur Herstellung einer konservierend wirkenden Anstrichmasse für Schiffböden. [D. R. P. 107 237] <sup>1)</sup>. — Einer nach bekannter Weise hergestellten Anstrichmasse werden Schwermetall-Xanthogenate, besonders methyläthyl- oder amyloxanthogensaures Cu oder Zink in fester Form oder in  $\text{CS}_2$ -Lsg. zugesetzt. Neben der Giftwirkung besitzen diese Xanthogenate gleichzeitig eine färbende Eigenschaft.

Oett.

F. Cojazzi. Über die Energie einiger Oxysulfonsäuren <sup>2)</sup>. — Die Versuche wurden vorgenommen mit Oxymethyl-, Oxyäthyl- und Oxyisopropylsulfonsäuren, welche sämtlich stark dissoziieren. Von diesen Säuren wurden ihre Na-Salzen wurden die elektrische Leitfähigkeit, sowie die Konstanten ihrer Reaktionsgeschwindigkeiten bestimmt und diese mit den entsprechenden Zahlen für die isomeren Alkylschwefelsäuren verglichen, woraus sich ergab, daß die Oxysulfonsäuren etwas weniger energisch wirken als ihre entsprechenden Isomeren, doch waren die Differenzen so gering, daß, bei der starken Dissoziation der Säuren, dieselben auch gleichermäßen innerhalb der Fehlergrenzen liegen.

Bsch.

W. J. Pope und S. J. Peachey. Raumkonfiguration der Derivate des vierwertigen Schwefels <sup>3)</sup>. — Behandelt man Methyläthylthetinamid in wäss. Lsg. mit der entsprechenden Menge Silber-d-campherfonat, filtriert und destilliert das W. unter vermindertem Druck ab, hinterbleibt Methyläthylthetin-d-camphersulfonat (I). Aus A. und Ä.

<sup>1)</sup> Patentbl. 21, 161. — <sup>2)</sup> Gazz. chim. ital. 30, I, 187—188. — <sup>3)</sup> Chem. News 81, 80—81.



farblose mikroskopische Prismen, Smp. 115 bis 117°. *Methyläthylthetin-d- $\alpha$ -bromcamphersulfonat* (II) wurde auf analoge Weise dargestellt; weiß seidenartige Nadeln, Smp. 166 bis 168°.



Das molekulare Drehungsvermögen dieser Salze in verdünnter wässr. Lsg. ist das der optisch-aktiven Säureionen, so daß die basische Thetingrouppe keine optische Aktivität besitzt. Das asymmetrische Thetin aus optisch-aktive Komponenten zu zerlegen gelang nicht. Es ist fernst sehr unwahrscheinlich, daß beide Salze partiell racemisch sind und aus d- und l-Thetinradikal enthalten. Es wird der Schluß gezogen, daß wenn der Schwefel tatsächlich vierwertig in diesen Salzen ist, die vier direkt an den Schwefel gebundenen Atome in einer Ebene mit dem Schwefel selbst liegen, und daß der vierwertige Schwefel nicht zu enantiomorphischen Konfigurationen führen kann. Bsch.

W. J. Pope und St. J. Peachey. Optisch-aktive Schwefelverbindungen. *d-Methyläthylthetinplatinchlorid* <sup>1)</sup>. — Die Vf. haben aus *Methyläthylthetin* optisch-aktive Salze dargestellt. Das optische Drehungsvermögen wird dem asymmetrisch vierwertigen Schwefelatom zugeschrieben. Die Salze dienen zum Beweise dafür, daß die vier mit dem Schwefelatom verbundenen Gruppen ähnlich wie beim Kohlenstoff die Ecken eines Tetraeders bilden, in dessen Innerem sich das Schwefelatom befindet. *d-Methyläthylthetin-d-camphersulfonat* (I), aus *Methyläthylthetinbromid* und *d-camphersulfonsaurem Ag*, Smp. 115 bis 117°.



Nach 40- bis 50maliger Kristallisation aus Ä.-A. entsteht eine bei 118 bis 120° schmelzende Modifikation mit  $[\alpha]_D = +18,6^\circ$  und  $[M]_D = +68,0^\circ$ . *d-Methyläthylthetin-d-bromcamphersulfonat* entsteht analog dem vorigen aus *Methyläthylthetinbromid* und *bromcamphersulfonsaurem Ag*. Das entstehende Salz schm. bei 166 bis 168° und zeigt, 30 m. aus Aceton kristallisiert,  $[\alpha]_D = +62,7^\circ$ ,  $[M]_D = +290,5^\circ$ . *d-Methyläthylthetinplatinchlorid* (II) wird aus einem der beiden vorigen Salze erhalten, indem man das eine oder andere in A. löst, mit HCl versetzt und mit  $\text{PtCl}_4$  fällt; Smp. 177 bis 180°, unl. in absolutem A.  $[\alpha]_D = +4,5^\circ$ ,  $[M]_D = +30,2^\circ$ . Bsch.

L. Vanzetti. Versuche, optische Antipoden unter den Derivaten des vierwertigen Schwefels zu erhalten. *Zwei neue Thetinderivate* <sup>2)</sup>. — Es werden zunächst frühere Arbeiten, besonders die von Brjuchonenko <sup>3)</sup> und Aschan <sup>4)</sup> über das vierwertige Schwefelatom und die Identität seiner Affinitäten besprochen. Im Gegensatz zu diesen Autoren, welche Sulfine benutzten, verwandte Vf. zu seinen Arbeiten *Thetinderivate* vom Typus  $\text{RRS} \cdot (\text{OH})(\text{CH}_2 \cdot \text{COOH})$ , welche in Form ihrer Bromderivate.  $\text{RRS} \cdot \text{Br} \cdot (\text{CH}_2 \cdot \text{COOH})$ , durch Einw. von Monobromessigsäure

<sup>1)</sup> Chem. Soc. J. 77, 1072—1075. — <sup>2)</sup> Gazz. chim. ital. 30, I, 175—180. — <sup>3)</sup> Ber. 31, 3176; vgl. JB. f. 1898, S. 981. — <sup>4)</sup> Ber. 32, 993; vgl. JB. f. 1899, S. 2339.

re auf Thioäther gewonnen werden. Die unten beschriebenen Spaltungsversuche führte Vf. mit dem von Carrara bereits dargestellten Methyläthylthetin, sowie mit den bisher noch unbekannten Verbb. des Methyläthyl- $\alpha$ -propionyl- und Methyläthyl- $\beta$ -propionylthetins aus, welche dreierlei den Schwefel an vier verschiedene Gruppen gebunden enthalten, während das Methyläthyl- $\alpha$ -propionylthetin außerdem noch ein asymmetrisches C-Atom aufzuweisen hat. *Methyläthyl- $\alpha$ -propionylthetin* wird in Form seines Bromids,  $(\text{CH}_3)(\text{C}_2\text{H}_5)\text{S}(\text{Br})(\text{CH}(\text{CH}_3)\cdot\text{COOH})$ , bei mehrerem Stehen einer Lsg. von  $\alpha$ -Brompropionsäure in Methyläthyläther erhalten. Durchscheinende, zerfließliche Tafeln. Durch Umsetzung mit  $\text{AgCl}$  wird aus dem Bromid das Chlorid gewonnen, dessen Pt-salz,  $(\text{C}_6\text{H}_{13}\text{SO}_2\text{Cl})_2\text{PtCl}_4$ , trikline Kristalle vom Smp. 132 bis 133° unter Zers. bildet. *Methyläthyl- $\beta$ -propionylthetin*. Das Bromderivat,  $(\text{C}_6\text{H}_{13})(\text{C}_2\text{H}_5)\text{S}(\text{Br})(\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{COOH})$ , bildet sich bei 12 stündigem Erhitzen äquimol. Mengen von  $\beta$ -Brompropionsäure mit Methyläthylsulfid im Rückflußkühler. Das Platindoppelsalz des Chlorids,  $(\text{C}_6\text{H}_{13}\text{SO}_2\text{Cl})_2\text{PtCl}_4$ , schm. bei 164° unter Zersetzung. Die Versuche, diese Thetinivate durch Mikroorganismen, z. B. *Penicillium glaucum*, *Mucor mucedo*, *Aspergillus* (*Leptotricheen* von Zopf), zu spalten, führten zu keinem Resultat, doch beabsichtigt Vf., neue Spaltungsversuche mit anderen Körpern, die Schwefel an vier verschiedene Gruppen gebunden enthalten, nach diesen und anderen Spaltungsmethoden fortzusetzen. Bsch.

E. Billows. Kristallform des Methyläthyl- $\alpha$ -propionylthetinchloroplatinats<sup>1)</sup>. — Die lebhaft rot gefärbten, tafelförmigen Kristalle des Methyläthyl- $\alpha$ -propionylthetinchloroplatinats,  $[\text{CH}_3\cdot\text{C}_2\text{H}_5\cdot\text{Cl}\cdot\text{S}\cdot\text{CH}(\text{CH}_3)\cdot\text{COOH}]_2\text{PtCl}_4$ , sind asymmetrisch,  $a:b:c = 0,9655:1:0,8425$ ,  $\alpha = 82^\circ 27'$ ,  $\beta = 121^\circ$ ,  $\gamma = 127^\circ 23'$ . Tr.

## Aldehyde.

Max Klar in Leipzig-Lindenau und C. Schulze in Marburg a. d. Lahn. Verfahren zur Darstellung von Aldehyden, insbesondere von Formaldehyd, durch Oxydation der entsprechenden Alkohole mit Luft unter Vermittelung einer Kontaktmasse. [D. R.-P. Nr. 106 495]<sup>2)</sup>. Geregelte Mengen von fein zerteiltem A. werden unter Darbietung großer Berührungsflächen einem ebenfalls geregelten Luftstrom entgegengeführt. Hierbei wird entweder die Luft oder der A. oder das Luftgemisch erwärmt. Oett.

Maximilian Ripper. Eine allgemein anwendbare, maßanalytische Bestimmung der Aldehyde<sup>3)</sup>. — Eine mit Jodlsg. titrierte Alkalidisulfitlösung wird mit dem zu bestimmenden Aldehyd geschüttelt und mit Jod zurücktitriert. Da das an Aldehyd gekettete Disulfit von Jod oxydiert wird, kann aus der Differenz die Aldehydmenge berechnet werden. Fro.

<sup>1)</sup> Rivista di Mineral. Padua 20, 80—82; Ref. Zeitschr. Kristall. 32, 535. — <sup>2)</sup> Patentbl. 21, 214. — <sup>3)</sup> Wien. Akad. Ber. 109, IIb, 844; Monatsh. Chem. 21, 1079—1085.

Arthur Smith in Brockley, Kent, England. Verfahren zur Herstellung eines Ersatzmaterials für Ebonit, Holz u. dgl. [D. R.-P. Nr. 112 685]<sup>1)</sup>. — *Acetaldehyd*, *Paraldehyd* oder polymerisierter *Formaldehyd* wird mit Methylalkohol gemischt und hierauf mit Carbonsäure, sowie mit Fuselöl oder Methylalkohol versetzt, die mit HCl oder SO<sub>2</sub> gesättigt sind. Die erhaltene Masse wird mit Paraffin behandelt. Das erhaltene Prod. soll als Ersatzmaterial für Ebonit, Holz u. dgl., sowie als Isoliermaterial Verwendung finden. *Oeff.*

A. Josopait. Über das Vorkommen von Formaldehyd im Pflanzensaft<sup>2)</sup>. — Vf. macht einige kritische Bemerkungen zu einem Aufsatz von Bokorny, welcher an dem von Polacci erbrachten Nachweise des Formaldehyds im Pflanzensaft zweifelt. Nach Vf. liegt kein Grund vor, die Richtigkeit der Polaccischen Resultate zu bezweifeln, doch sind die von genanntem Autor aufgestellten Sätze zu berichtigen. So muß es z. B. heißen: In den farbigen, Chromatophoren führenden Pflanzenteilen tritt bei Sonnenlicht HCOH auf, sowie der Formaldehyd fehlt in den Gewächsen, welche keine farbigen Chromatophoren besitzen. *Tr.*

Carl Goldschmidt. Über Reaktionen des Formaldehyds<sup>3)</sup>. — Aus Acetanilid und *Formaldehyd* entsteht *Anhydro-p-acetylamidobenzylalkohol*, C<sub>9</sub>H<sub>7</sub>NO, eine weiße Base. Wirkt überschüssiger Formaldehyd auf Resorcin in Ggw. von verd. Säure, so entsteht statt Methylenresorcin eine in Alkalien unl. gefärbte *Verb.* C<sub>17</sub>H<sub>16</sub>O<sub>6</sub>. *Fro.*

Jules Wolf. Über die Bestimmung des Formaldehyds<sup>4)</sup>. — Für konz. Lsg. wird die Methode von Blank und Finkenbeiner wie folgt modifiziert. 1 ccm einer 40%igen Formaldehydlsg. mit 10 ccm dreifach n-NaOH versetzt, wird mit 15 ccm eines 12%igen H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> auf 50 ccm verd., oxydiert und nach 10 bis 15 Minuten mit n-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> zurücktitriert. Verd. Lsgg. werden kolorimetrisch bestimmt. Die Formaldehydlsg. wird mit je 1 ccm Dimethylanilin und Eisessig durch 4- bis 5stündiges Erhitzen auf 60° kondensiert. Man neutralisiert, destilliert das Dimethylanilin ab, gibt 1 ccm Eisessig hinzu, füllt auf ein bestimmtes Vol. auf und gibt staubfreies PbO<sub>2</sub> hinzu. Die dabei auftretende Blaufärbung wird mit derjenigen verglichen, die man mit Formaldehydlsgg. von bekanntem Gehalt erhält. *Fro.*

M. Wintgen. Ein Nachwort zu der Formaldehydbestimmung in der Luft<sup>5)</sup>. — Abwehr der Einwände von Peerenboom. *Fro.*

Eduardo Filippi und Francesco Motolese. Untersuchungen über die Ausscheidung des Formaldehyds<sup>6)</sup>. — Einleitend fassen Vf. die Resultate der Arbeiten zusammen, welche über die biologischen Eigenschaften des *Formaldehyds* erschienen sind. Formaldehyd hat desinfizierende oder wenigstens bakterizide Eigenschaften. Formaldehydlösungen rufen eine örtliche Reizwirkung hervor, wirken kaustisch und geben umschriebene Nekrosen. Formaldehyddämpfe rufen nicht sehr schwere toxische Wirkungen hervor, dagegen wirkt Formaldehyd inner-

<sup>1)</sup> Patentbl. 21, 1112. — <sup>2)</sup> Pharm. Zeitg. 45, 980—981. — <sup>3)</sup> Chemikerzeit. 24, 145. — <sup>4)</sup> Ann. Chim. anal. appl. 5, 49—55; Zeitschr. Unters. Nahrungs- u. Genußm. 3, 87—93. — <sup>5)</sup> Hyg. Rundsch. 9, 1173—1174; Chem. Centr. 71, I, 68. — <sup>6)</sup> Ann. chim. farm. 1900, 8, 195—206.



auch injiziert stärker. Perrando hat nun bei Formaldehydverungen in keinem Organ Formaldehyd nachweisen können, woraus zu sehen war, daß Formaldehyd in Berührung mit dem Blut oxydiert. Diesen Beobachtungen steht entgegen, daß Albertoni nachweisen hat, daß Acetaldehyd im Organismus nicht oxydiert wird. Vff. haben daher die Untersuchungen von mit Formaldehyd vergifteten Tieren, Wassermolchen, Fröschen und Kaninchen, wieder auf und benehmen sich zum qualitativen Nachweis des Formaldehyds eines neuen Reagens. Codein, in konz.  $H_2SO_4$  gelöst, gibt mit Formaldehyd noch in großer Verdünnung eine violette, intensiver werdende Färbung, welche schließlich in Braunviolett übergeht. Ameisensäure gibt mit dem Reagens eine graue, ins Grünliche übergehende Färbung. Mit dem Reagens können Vff. nachweisen, daß sich der Formaldehyd als er bei vergifteten Tieren in allen Organen ablagert, daß der Formaldehyd zum größten Teil durch Darm, Lunge und Niere als solcher ausgeschieden wird, und endlich, daß er als solcher in allen Organen noch lange Zeit nach dem Tode, sogar noch nach vorgeschrittener Fäulnis nachzuweisen ist.

Fro.

R. von Walther und A. Schlossmann. Über „neue“ Verwendungen des Formaldehyds zu Zwecken der Wohnungsdesinfektion<sup>1)</sup>. — Verfasser halten den Lingnerschen Desinfektionsapparat für den besten.

Fro.

Reinhold Walther in Dresden. Desinfektionsverfahren. [D. R.-P. 06726]<sup>2)</sup>. — Durch Zusatz von Glycerin zur *Formaldehydlsg.* wird rasche, vollständige und gleichmäßige Erfüllung des entsprechenden Raumes mit dem *Desinfektionsmittel* ermöglicht. Eine Polymerisation des Formaldehyds tritt nicht ein. Die durch Versprühung erzeugten Nebel benetzen die Gegenstände gründlich und saugen sich in sie ein.

Oett.

Chemische Fabrik auf Aktien (vorm. E. Schering) in Berlin. Verfahren zur Desinfektion mit Formaldehyd. [D. R.-P. Nr. 107 244]<sup>3)</sup>. — Durch Einw. von W. auf ein Gemisch von polymerem *Formaldehyd* gebranntem Kalk oder durch Ablöschen von CaO mit einer wäss. *Formaldehydlsg.* wird durch die erzeugte Wärme nicht nur Formaldehyd sondern auch eine große Menge Wasserdampf entwickelt.

Oett.

Société française de désinfection in Paris. Verfahren zur Herstellung eines Desinfektionsmittels. [D. R.-P. Nr. 109 997]<sup>4)</sup>. — Methyläthylen besitzt in Lsgg., z. B. in Glycerin, stärkere desinfizierende Eigenschaften als *Formaldehyd*. Es nimmt weniger Raum ein und ist leichter dosierbar als Formaldehyd.

Oett.

Société Marseillaise d'Hygiène Publique et de Désinfection in Marseille. Verfahren zur Desinfektion mittels Formaldehyddämpfen. [D. R.-P. Nr. 114 274]<sup>5)</sup>. — Durch Zusatz von Senfölgas zu den *Formaldehyddämpfen* wird die koagulierende Wirkung des Formaldehyds aufgehoben und die *Desinfektionswirkung* erhöht.

Oett.

<sup>1)</sup> Münch. med. Wochenschr. 46, Nr. 46 u. 47; Chem. Centr. 71, I, 264. — <sup>2)</sup> Patentbl. 21, 63. — <sup>3)</sup> Dasselbst, S. 163. — <sup>4)</sup> Dasselbst, S. 585. — <sup>5)</sup> Dasselbst, S. 1394.

Chemische Fabrik auf Aktien (vorm. E. Schering) in Berlin. Verfahren zur Konservierung von Fleisch mit Hilfe von gasförmigem Formaldehyd. [D. R.-P. Nr. 110 798] <sup>1)</sup>. — Fleisch wird der Einw. von gasförmigem *Formaldehyd* ausgesetzt und der Raum nach vollendeter Sterilisation mit keimfreier Luft ventiliert. *Oett.*

Louis Henry. Untersuchungen über die Verbindungen mit einem Kohlenstoffatom. Über einige Reaktionen des Methanals <sup>2)</sup>. — Polyoxymethylen liefert mit  $\text{PCl}_5$  *Methylenchlorid*, Sdp. 42°; mit  $\text{PBr}_3$  *Methylenbromid*, Sdp. 98°; mit Acetylchlorid ein Additionsprod.: das *Methylenchloroacetat* (*Acetat des Methylchlorids*),  $\text{ClCH}_2 \cdot \text{OCO} \cdot \text{CH}_3$ , Sdp. 115°, und mit Acetylbromid *Methylenbromoacetat*,  $\text{BrCH}_2 \cdot \text{OCOCH}_3$ , Sdp.<sub>70</sub> 70°, Sdp.<sub>746</sub> 130°, D.<sup>12</sup> 1,656. *Fro.*

M. Hoehnel. Nachtrag zur Arbeit: Die Halogenderivate des Hexamethylentetramins <sup>3)</sup>. — In der unter obigem Titel veröffentlichten Arbeit <sup>4)</sup> hat Vf. die Mitteilung von Horton <sup>5)</sup> nicht erwähnt, in welcher das Perbromid,  $(\text{CH}_2)_6\text{N}_4\text{Br}_4$ , das Dijodid,  $(\text{CH}_2)_6\text{N}_4\text{J}_2$ , und das Perjodid,  $(\text{CH}_2)_6\text{N}_4\text{I}_4$ , beschrieben sind. *Fro.*

Enrico Rimini. Über eine Farbenreaktion des Äthylaldehyds <sup>6)</sup>. — Eine Prioritätsreklamation gegenüber L. Lewins Arbeit <sup>7)</sup>. *Fro.*

Carl Böttlinger. Zum Nachweis von Aldehyd in Gärungssessig <sup>8)</sup>. Während verd. Essigsäure frei von Aldehyd ist, enthält Gärungssessig stets *Aldehyd*. Farblose Lsgg. von Resorcin und Pyrogallol in konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  geben mit überschichteten Aldehydlsgg. farbige Ringe. Vf. benutzt diese Rk. zum Nachweis des Aldehyds in Gärungssessig und zum Nachweis der Herkunft des Essigs. *Fro.*

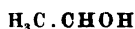
Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer u. Co. in Elberfeld. Verfahren zur Darstellung von Äthylaldehyddisulfosäure. [D. R.-P. Nr. 106 501] <sup>9)</sup>. — Die Bildung von Methionsäure beim Einleiten von Acetylen in rauchende  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ist schon bekannt. Trägt man das Rk.-Prod. unter Vermeidung von Temperaturerhöhung in W. ein und vermeidet bei der Aufarbeitung alkalische Rk., so entsteht als Zwischenprod. Aldehyddisulfosäure,  $\text{H} \begin{smallmatrix} \text{O} \\ \text{>} \end{smallmatrix} \text{C} \cdot \text{CH}(\text{SO}_3\text{H})_2$ . Die *Aldehyddisulfosäure* soll zu medizinischen Zwecken, sowie zur Darstellung von Farbstoffen Verwendung finden. *Oett.*

F. X. Schmalzhofer. Über die Kondensation von Acetaldehyd mit Propionaldehyd <sup>10)</sup>. — Durch Einw. von  $\text{K}_2\text{CO}_3$ , besser von  $\text{HKCO}_3$ , auf ein mol. Gemenge von Acetaldehyd und Propionaldehyd erhält man das *Aldol*,  $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_2$ , Sdp.<sub>20</sub> 92°, neben einem höher sd. zähflüssigen Prod., welches dimol. ist. Dieses Aldol (I) wird durch Erhitzen im  $\text{CO}_2$ -Strome in *Tiglinaldehyd*,  $\text{C}_5\text{H}_8\text{O}$ , Sdp. 116 bis 117°, und über diesen durch Oxydation in *Tiglinsäure*,  $\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_2$ , Smp. 64°, übergeführt. Durch Erwärmen mit Essigsäureanhydrid in Ggw. von  $\text{H}_2\text{SO}_4$  wird das Aldol

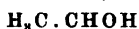
<sup>1)</sup> Patentbl. 21, 812. — <sup>2)</sup> Belg. Acad. Bull. 1900, S. 48—56. — <sup>3)</sup> Arch. Pharm. 238, 183. — <sup>4)</sup> Dasselbst 237, 692; JB. f. 1899, S. 1352. — <sup>5)</sup> Ber. 21, 1999; vgl. JB. f. 1888, S. 1000. — <sup>6)</sup> Gazz. chim. ital. 30, I, 279—281. — <sup>7)</sup> Ber. 32, 3388; vgl. JB. f. 1899, S. 1191. — <sup>8)</sup> Chemikerzeit. 24, 793—794. — <sup>9)</sup> Patentbl. 21, 100. — <sup>10)</sup> Wien. Akad. Ber. 109, IIb, 558; Monatsh. Chem. 21, 671—692.

in das *Acetylderivat des Aldols*,  $C_7H_{12}O_3$ , Sdp. 105 bis 110°, durch Reduktion mit Aluminiumamalgam das  $\beta$ -*Glycol*,  $C_6H_{12}O_2$  (II), Sdp. 112 bis 115°, Sdp. 200°, übergeführt. Die *Diacetylverb. des Glycols*,  $C_8H_{14}O_4$ , zeigt Sdp. 107 bis 108°. Durch verd.  $H_2SO_4$  bei 130 bis 140° wird das Glycol in zwei Verb. verwandelt. Die eine dieser Verb., Sdp. 90 bis 95°, dürfte *Methyläthylacetaldehyd*,  $C_5H_{10}O$ , sein, da sie zu einer Säure, Sdp. 175°, wahrscheinlich *Methyläthyllessigsäure*, oxydiert werden kann. Die andere Verb., Sdp. 180 bis 185°, entspricht der Formel  $(C_5H_{10}O)_2$ , läßt sich durch W. wieder zu dem Glycol aufspalten und wird als ein Prod. der Formel III angesehen.

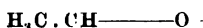
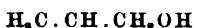
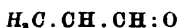
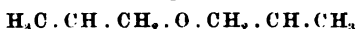
I.



II.



III.



Bei der Oxydation des Glycols mit Permanganat wurde eine Oxysäure in Gestalt des Ca-Salzes isoliert, welche mit  $\alpha$ -*Methyl- $\beta$ -oxybuttersäure* identisch sein dürfte. Die Oxydation des Aldols ergab neben Essigsäure und Propionsäure eine Substanz, die für nicht ganz reines *Methyläthylketon* gehalten wird. Bei der Einw. von Hydroxylamin auf das Aldol (I) und darauf folgende Dest. entsteht ein Prod., Sdp. 150 bis 154°, welches als das *Oxim des Tiglinaldehyds*, dem etwas Oxim des Aldols beigemischt ist, erkannt wurde. — Wird das Gemenge von Acetaldehyd und Propionaldehyd durch alkoh. KOH kondensiert, so entsteht neben Methyläthylacrolein und Crotonaldehyd ein Kondensationsprod., Sdp. 198 bis 207°, welches *Tiglinalkoholtiglinsäureester* sein dürfte und dieser Annahme entsprechend 4 At. Brom addiert.

Fro.

A. Wogrinz. Über die Kondensation von Isovaleraldehyd und Acetaldehyd <sup>1)</sup>. — Isovaleraldehyd und Acetaldehyd kondensieren sich unter dem Einfluß verschiedener Mittel, am besten durch eine gesättigte Pottaschelsg. und liefern neben Crotonaldehyd ein *Aldol*,  $C_7H_{14}O_2$ , Sdp. 100 bis 110°, welches frisch destilliert monomol. ist, nach einiger Zeit zähflüssig und dimol. wird. Das *Oxim des Aldols* ist eine zähe Substanz, Sdp. 144°. Durch  $KMnO_4$  wird das Aldol oxydiert und liefert dabei eine zähflüssige *Oxysäure*,  $C_7H_{14}O_3$ , deren Ca-Salz,  $(C_7H_{13}O_3)_2Ca$ , analysiert wurde, neben Aldehyden und Isovaleriansäure. Beim Erhitzen für sich zerfällt das Aldol in der Hauptsache in Acetaldehyd und Valeral und spaltet in der Nebensache W. ab unter Bildung des *ungesättigten Aldehyds*,  $C_7H_{12}O$ , Sdp. 149 bis 150°, welcher bei der Oxydation Isovaleriansäure, Essigsäure, Oxalsäure und eine Säure vom Mol.-Gew. 146 ergibt.

Fro.

C. G. L. Wolf. Der Schmelzpunkt vom Chloralhydrat <sup>2)</sup>. — Von Ramsay und Young ist gezeigt worden, daß Chloralhydrat unter vermindertem Druck auf 64° erhitzt werden kann, ohne zu schmelzen. Da für diese Verb. als Smp. 48 bis 57° in der Literatur angegeben ist und von Pope sogar zwei verschiedene Kristallformen für Chloralhydrat beschrieben sind, so hat Vf. sich eingehend mit diesen Fragen beschäftigt und kommt dabei zu folgendem Ergebnis: In der Schmelze existiert

<sup>1)</sup> Wien. Akad. Ber. 109, IIb, 908—920; Monatsh. Chem. 22, 1—13.  
<sup>2)</sup> J. phys. Chemistry 4, 21—32.

Chloralhydrat nur in einer Modifikation und rühren die Unterschiede in den beobachteten Smp. von Dissoziationerscheinungen her und nicht von zwei verschiedenen Modifikationen. Der Smp. des nicht dissoziierten *Chloralhydrats* liegt über 72°. Beim Erhitzen verhalten sich die beiden von Pope beschriebenen Formen gleich. Der Sublimationsdruck für die nicht dissoziierte Verb. bei 72° ist etwa 22 mm. Der Punkt für stabiles Gleichgewicht für die feste Verb. mit Lsg. und Dampf liegt bei etwa 47°.

Tr.

Joseph C. Christensen. Die Siedepunkte von Mischungen von Chloral und Wasser <sup>1)</sup>. — Frühere Versuche über diesen Gegenstand von seiten Bancrofts hatten unbefriedigende Resultate ergeben, da es schwierig wurde, übereinstimmende Ablesungen am Thermometer zu erreichen. Vf. hat deshalb den zu diesem Zwecke benutzten App. von Bigelow modifiziert und teilt in Tabellen und Diagrammen seine Versuchsergebnisse mit.

Tr.

Kalle u. Co. in Biebrich a. Rh. Verfahren zur Darstellung von Dimethyläthylcarbinolchloral. [D. R.-P. Nr. 115 251] <sup>2)</sup>. — Durch allmähliches Eintragen von Amylenhydrat in geschmolzenes Chloralhydrat oder durch Lösen von Chloralhydrat in der entsprechenden Menge Amylenhydrat unter Erwärmen am Rückflußkühler entsteht *Dimethyläthylcarbinolchloral*:  $\text{CCl}_3 \cdot \text{CH}(\text{OH})_2 + \text{C}_2\text{H}_5\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{OH} = \text{CCl}_3\text{CH}(\text{OH})\text{OC}(\text{CH}_3)_2\text{C}_2\text{H}_5 + \text{H}_2\text{O}$ .

Oett.

Nach einem weiteren Patent derselben Firma unter demselben Titel, D. R.-P. Nr. 115 252 <sup>3)</sup>, erhält man Dimethyläthylcarbinolchloral auch durch Kondensation von Chloralhydrat und Trimethyläthylen (Amylen). Als Kondensationsmittel dienen HCl oder HBr.  $\text{CCl}_3\text{CH}(\text{OH})_2 + (\text{CH}_3)_2\text{C}:\text{CH} \cdot \text{CH}_3 = \text{CCl}_3\text{CH}(\text{OH})\text{OC}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ .

Oett.

Peters. Über die Wirkung des Dormiols, eines neuen Schlafmittels <sup>4)</sup>. — Versuche über die Wirkung eines neuen Schlafmittels aus je 1 Mol. *Chloral* und *Amylenhydrat*.

Fro.

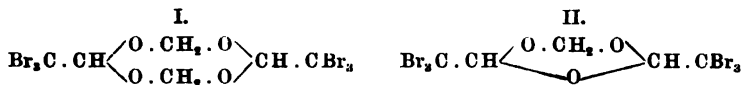
Emilio Gabutti. Bromalacetat, Chlorid und Bromid des Acetylbromals <sup>5)</sup>. — Wasserfreies Bromal und Essigsäureanhydrid vereinigen sich schon in der Kälte, besser beim Erwärmen zu *Bromalbiacetat* (*Biacetat des  $\beta\beta\beta$ -Tribrom- $\alpha\alpha$ -dioxäthans*),  $\text{Br}_3\text{C} \cdot \text{CH}(\text{OCOCH}_3)_2$ , Smp. 76°, aus Ä., welches durch NaOH zu Bromoform, ameisen-saurem und essig-saurem Natrium aufgespalten wird. Bromal und Acetylchlorid vereinigen sich schon in der Kälte zu *Acetylbromalchlorid* (*Acetat des  $\alpha\beta\beta\beta$ -Chlortribromäthyls*),  $\text{Br}_3\text{C} \cdot \text{CHCl} \cdot \text{OCOCH}_3$ , welches bei 45° unter Zers. sd. und durch KOH in Bromoform, KCl, ameisen-saures und essig-saures Kali zers. wird. Analog entsteht bei Verwendung von Acetylbromid *Acetylbromalbromid* (*Acetat des  $\alpha\beta\beta\beta$ -Tetrabromäthyls*),  $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4\text{Br}_4$ , welches bei 75° unter Zers. sd. und durch Alkali analog zers. wird. Fro.

A. Pinner. Über Verbindungen von Bromal mit Formaldehyd <sup>6)</sup>. — Vf. hat früher gezeigt, daß sich Chloral und Formaldehyd durch konz.

<sup>1)</sup> J. phys. Chemistry 4, 585—597. — <sup>2)</sup> Patentbl. 21, 1560. — <sup>3)</sup> Daselbst, S. 1561. — <sup>4)</sup> Münch. med. Wochenschr. 47, 463—464; Chem. Centr. 71, I, 1301. — <sup>5)</sup> Gazz. chim. ital. 30, II, 191—196. — <sup>6)</sup> Ber. 33, 1432—1433.



$\text{H}_2\text{SO}_4$  zu Hexachlordimethyltetroxan und Hexachlordimethyltrioxin vereinigen. Das bei dieser Gelegenheit als Dichloraldehydglycolat,  $\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}_2\text{O}_4$ , angesprochene Prod. hat sich als unreines Tetroxan erwiesen.



Analog vereinigen sich Bromal und Formaldehyd durch konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  zu Hexabromdimethyltetroxan (I),  $\text{C}_6\text{H}_4\text{Br}_6\text{O}_4$ , wl. Prismen, Smp. über  $250^\circ$ , und Hexabromdimethyltrioxin (II),  $\text{C}_6\text{H}_4\text{Br}_6\text{O}_3$ , ziemlich ll. in A., Smp.  $212$  bis  $213^\circ$ . Pro.

Moriz Kohn. Über die Kondensation des Isobutyraldehyds mit Propionaldehyd<sup>1)</sup>. — Gesättigte Pottaschelsg. kondensiert die beiden Aldehyde zu einem Aldol,  $\text{C}_7\text{H}_{14}\text{O}_2$ , Sdp.<sub>20</sub>  $98$  bis  $100^\circ$ , welches nach seiner Entstehung der Formel I:  $(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{CHO})\cdot\text{CHOH}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_3$  oder II:  $(\text{CH}_3)_2\text{CH}\cdot\text{CHOH}\cdot\text{CH}(\text{CHO})\cdot\text{CH}_3$  entsprechen könnte. Vf. neigt der Ansicht zu, daß dem Aldol die Formel II zukomme, weil sich dasselbe, wenn auch unvollkommen in den ungesättigten Aldehyd,  $(\text{H}_3\text{C})_2\text{CH}\cdot\text{CH}:\text{C}(\text{CHO})\cdot\text{CH}_3$ , überführen läßt. Neben dem Aldol,  $\text{C}_7\text{H}_{14}\text{O}_2$ , entstehen bei der Kondensation Isobutyraldol,  $\text{C}_8\text{H}_{16}\text{O}_2$ , Sdp.<sub>17</sub>  $106$  bis  $108^\circ$ , und Propionaldol, nachgewiesen durch seine Überführung in das Oxim des Methyläthylacroleins. Das Aldol,  $\text{C}_7\text{H}_{14}\text{O}_2$ , wird durch trockene Dest., besser durch Natriumacetat bei  $100^\circ$  zers. und liefert dabei hauptsächlich Isobutyraldehyd und Propionaldehyd, nebenbei den ungesättigten Aldehyd,  $\text{C}_7\text{H}_{12}\text{O}_2$ , Sdp.  $145$  bis  $150^\circ$ . Das Aldol,  $\text{C}_7\text{H}_{14}\text{O}_2$ , wird durch Hydroxylamin in das Aldoxim,  $\text{C}_7\text{H}_{15}\text{NO}_2$ , Sdp.<sub>31</sub>  $144^\circ$ , durch Oxydation in Propionsäure und  $\beta$ -Oxyisooheptylsäure,  $(\text{CH}_3)_2\text{CH}\cdot\text{CHOH}\cdot\text{CH}(\text{CH}_3)\cdot\text{COOH}$ , Smp.  $97^\circ$ , deren Calciumsalz,  $(\text{C}_7\text{H}_{13}\text{O}_2)_2\text{Ca}$ , mit  $3\text{H}_2\text{O}$  kristallisiert, übergeführt. Diese Oxysäure ist bereits von Pospiechow dargestellt worden. Bei der Reduktion mit Aluminiumamalgam wird das Aldol,  $\text{C}_7\text{H}_{14}\text{O}_2$ , in das  $\beta$ -Glycol,  $\text{C}_7\text{H}_{16}\text{O}_2$ , Smp.  $58$  bis  $59^\circ$ , Sdp.<sub>17</sub>  $117$  bis  $118^\circ$ , Sdp.  $215$  bis  $216^\circ$ , übergeführt. Die Diacetylverb. des Glycols,  $\text{C}_{11}\text{H}_{20}\text{O}_4$ , zeigt Sdp.<sub>18</sub>  $116$  bis  $117^\circ$ , Sdp.  $226$  bis  $227^\circ$ . — Bei der Einw. von alkoh. KOH auf Isobutyraldehyd und Propionaldehyd entsteht das erwartete Glycol nicht oder nicht in wesentlichen Mengen, dagegen wurde neben vielerlei nicht identifizierten Prodd. und neben Isobuttersäure der ungesättigte Aldehyd,  $\text{C}_7\text{H}_{12}\text{O}$ , bis zu  $20$  Proz. erhalten. Diese Verb. zeigt den Sdp.  $146$  bis  $148^\circ$ , ist allerdings nicht ganz rein erhalten worden, liefert mit Brenztraubensäure und  $\beta$ -Naphthylamin ein Kondensationsprod., das sich bei  $215^\circ$  zers., und addiert  $2$  At. Brom. Das Oxim dieses Aldehyds,  $\text{C}_7\text{H}_{13}\text{NO}$ , Sdp.<sub>17</sub>  $100^\circ$ , wird durch sd. Essigsäureanhydrid in sein Acetylprod.,  $\text{C}_7\text{H}_{13}\text{NO}\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_3$ , Sdp.<sub>17</sub>  $122^\circ$ , durch dasselbe Mittel bei  $130$  bis  $140^\circ$  in das Nitril,  $\text{C}_7\text{H}_{11}\text{N}$ , Sdp.<sub>17</sub>  $62$  bis  $64^\circ$ , Sdp.  $162$  bis  $164^\circ$ , verwandelt. Die Verseifung dieses Nitrils lieferte sowohl mit  $\text{H}_2\text{SO}_4$  als mit KOH eine Isoheptensäure,  $\text{C}_7\text{H}_{12}\text{O}_2$ , Sdp.<sub>20</sub>  $121$  bis  $122^\circ$ , Sdp.<sub>749</sub>  $212^\circ$ , deren Salze,  $(\text{C}_7\text{H}_{11}\text{O}_2)_2\text{Ca}$  und  $\text{C}_7\text{H}_{11}\text{O}_2\text{Ag}$ , analysiert wurden und die mit der Isobutylidenmethylelessigsäure ( $\alpha$ -Methyl- $\beta$ -isopropylacrylsäure),

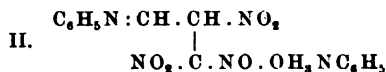
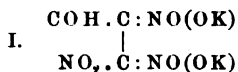
<sup>1)</sup> Wien. Akad. Ber. 109, IIb, 947—986; Monatsh. Chem. 22, 21—58.



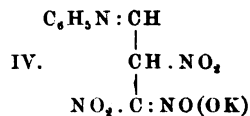
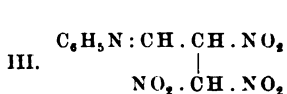
$(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{CH} \cdot \text{CH} \cdot \text{C}(\text{CH}_3) \cdot \text{COOH}$ , von Kietreiber identisch ist. Demnach ist das Nitril,  $\text{C}_7\text{H}_{11}\text{N}$ , als *1a $\beta$ -Isoheptennitril*,  $(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{CH} \cdot \text{CH} \cdot \text{C}(\text{CH}_3) \cdot \text{CN}$ , und der ungesättigte Aldehyd,  $\text{C}_7\text{H}_{12}\text{O}$ , als *Isobutyliden-methylacetaldehyd* ( $\alpha$ -Methyl- $\beta$ -isopropylacrolein),  $(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{CH} \cdot \text{CH} \cdot \text{C}(\text{CH}_3) \cdot \text{CHO}$ , anzusprechen. Bei der Oxydation des ungesättigten Aldehyds durch Luftsauerstoff entsteht übrigens dieselbe Isoheptensäure, welche wie schon Kietreiber gezeigt hat, durch vorsichtige Oxydation in  $\alpha$ -Methyl- $\beta$ -isopropylglycerinsäure,  $(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{CH} \cdot \text{CHOH} \cdot \text{COH}(\text{CH}_3) \cdot \text{COOH}$  Smp. 111 bis 112°, übergeführt werden kann. Bei energischer Oxydation wird der ungesättigte Aldehyd zu Isobuttersäure und Essigsäure abgebaut.

Fro.

Joseph Torrey jr. und Otis Fisher Black. Über einige Derivate des  $\alpha$ -Nitro- $\beta$ -dinitropropionaldehyds<sup>1)</sup>. — Vff. zeigen durch ihre Untersuchung, daß das von Hill und Sanger<sup>2)</sup> aus *Mucobromsäure* und NOOK erhaltene orangefarbene Salz,  $\text{K}_2\text{C}_7\text{H}_9\text{N}_5\text{O}_7$ , das *Dikaliumsalz des  $\alpha$ -Nitro- $\beta$ -dinitropropionaldehyds* darstellt. Dasselbe kann man reinigen durch Ausfällen aus seiner wäss. Lsg. mit A. So ist es beständig, dergleichen in alkalischer Lsg., während es in saurer Lsg. zers. wird. Es entspricht der Formel I. Wird die wäss. Lsg. dieses Salzes mit einer Lsg. von Anilinacetat oder Anilinchlorhydrat in Ggw. von  $\text{CH}_3\text{COONa}$  gemischt, so erhält man das *Anilinsalz des Trinitropropionaldehydanils*  $\text{C}_{15}\text{H}_{15}\text{N}_5\text{O}_6$  (Formel II).



Dasselbe wird von einem dunkelbraunen anhaftenden Öle durch Waschen mit Ä. befreit, bildet dann citronengelbe Kristalle, die sich bei 84 bis 86° zers., in Aceton l., nahezu unl. aber in W. und Ä. sind. Löst man dieses Anilinsalz in kalter KOH, so fällt A. aus der Lsg. eine rote kristallinische Substanz, die nach dem Trocknen orangegelb gefärbt ist. Dieselbe Verb., das *Dikaliumsalz des Trinitropropionaldehydanils*,  $\text{K}_2\text{C}_7\text{H}_9\text{N}_5\text{O}_7$ ,  $\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ , erhält man, wenn man zu der Acetonlsg. des Trinitropropionaldehydanils alkoh. KOH gibt. Gereinigt wird das Salz durch Ausfällen mit A. aus wäss. Lsg. *Trinitropropionaldehydanil*,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_4\text{O}_6$  (Formel III) erhält man aus dem Anilin- oder Kaliumsalz mit HCl. Löst man das Anilinsalz in KOH und fügt dann HCl hinzu, so ist das Rk.-Prod. mit Nitromalonaldehydanil verunreinigt. Reiner erhält man das Anilinsalz, wenn man das Anilinsalz in  $\text{K}_2\text{CO}_3$  löst, das frei gemachte Anilinsalz durch Ä. ausschüttelt und das wäss. Filtrat mit HCl ansäuert.



Das Anil bildet hellgelbe Nadeln (aus Acetonlsg. mit Ligroin gefällt), die sich bei 90° zers. Löst man das Dikaliumsalz des Anils in mög-

<sup>1)</sup> Amer. Chem. J. 24, 452—465. — <sup>2)</sup> Ber. 15, 1906; vgl. JB. f. 1882 S. 842.

lichst wenig W., so fällt Essigsäure das *Monokaliumsalz* des *Trinitropropionaldehyd-anils*,  $\text{KC}_9\text{H}_7\text{N}_3\text{O}_6$  (Form. IV), hellgelbe Kristalle, in W. weniger l. als das normale Salz. HCl macht das Anil frei, alkoh. KOH gibt das normale Salz. *Baryumsalz*,  $\text{BaC}_9\text{H}_7\text{N}_3\text{O}_6 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ , entsteht aus Dikaliumsalz und  $\text{BaCl}_2$  oder aus dem freien Anil und  $\text{Ba(OH)}_2$ . Kleine rote Platten, die  $3\text{H}_2\text{O}$  über  $\text{H}_2\text{SO}_4$  verlieren. *p-Toluidinsalz* des *Trinitropropionaldehyd-p-tolils*,  $\text{C}_{17}\text{H}_{19}\text{N}_3\text{O}_6$ , analog dem Anilinsalz bereitet, desgleichen das freie *Trinitropropionaldehyd-p-tolil*,  $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{N}_3\text{O}_6$ . *Dikaliumsalz*,  $\text{K}_2\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_4\text{O}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , orangefarbene Kristalle, *Monokaliumsalz*,  $\text{KC}_{10}\text{H}_8\text{N}_4\text{O}_6$ , aus dem Dikaliumsalz mit  $\text{CO}_2$  dargestellt, *Baryumsalz*,  $\text{BaC}_{10}\text{H}_8\text{N}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , rote Kristalle, die  $3\text{H}_2\text{O}$  über  $\text{H}_2\text{SO}_4$  abgeben, *Monokaliumsalz* des *Trinitropropionaldehydmethylimids*,  $\text{KC}_4\text{H}_5\text{N}_4\text{O}_6$ , erhält man am besten, wenn man das orangefarbene Salz in W. suspendiert und in Ggw. von wenig  $\text{NH}_3$  etwas mehr als die berechnete Menge Methylaminchlorhydrat zugibt. Hellgelbe Verb., die beim Erhitzen explodiert. *Dikaliumsalz*,  $\text{K}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{N}_4\text{O}_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ , erhält man als hellgelben kristallinen Niederschlag, wenn man die Lsg. des Monokaliumsalzes in KOH mit A. fällt. *Trinitropropionaldehydmethylimid*,  $\text{C}_4\text{H}_5\text{N}_4\text{O}_6$ , aus dem Monokaliumsalz mit HCl erhalten. Schneeweiße Kristalle, wenig l. in W., unl. in Aceton. Zur Reinigung fällt man die Acetonlsg. mit Ä. Tr.

Richard Plattensteiner. Über die Kondensation von Isobutyraldehyd und Crotonaldehyd <sup>1)</sup>. — Die Kondensationsversuche wurden mit Pottaschelsg. und mit alkoh. KOH unternommen. Bei der Einw. von Pottasche ergab sich ein *Aldol*,  $\text{C}_8\text{H}_{14}\text{O}_2$ , welches sich bei der Dest. zers. und nur durch Schütteln mit  $\text{KHCO}_3$  gereinigt werden konnte. Das *Oxim des Aldols*,  $\text{C}_8\text{H}_{15}\text{NO}_2$ , kristallisiert nicht. Die Reduktion des Aldols mit Natriumamalgam ergab ein Prod., Sdp.<sub>18–20</sub> 85 bis 88°, welches der Formel  $\text{C}_8\text{H}_{16}\text{O}_2$  entspricht, aber weder Crotonylalkohol noch das gesuchte Glycol ist. Das *Glycol*,  $\text{C}_8\text{H}_{16}\text{O}_2$ , Sdp.<sub>17</sub> 126 bis 138°, entsteht aber bei der Reduktion mit Aluminiumamalgam, sein Diacetat,  $\text{C}_{17}\text{H}_{30}\text{O}_4$ , sd. bei 127 bis 132°. Bei der Kondensation mit alkoh. KOH entsteht das *Glycol*,  $\text{C}_8\text{H}_{16}\text{O}_2$ , Sdp. 127 bis 134°, dessen Diacetat,  $\text{C}_{15}\text{H}_{20}\text{O}_4$ , Sdp.<sub>15</sub> 129 bis 133°, 2 At. Brom addiert und das *Dibromid*,  $\text{C}_{12}\text{H}_{20}\text{O}_4\text{Br}_2$ , liefert. Fro.

Fritz Demmer. Über die Einwirkung von Hydrazinhydrat auf Methyläthylacrolein <sup>2)</sup>. — Bei dieser Einw. entsteht auf dem Wasserbade kein Pyrazolinderivat, sondern *Methyläthylacrolazin*,  $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH} : \text{C}(\text{CH}_3) \cdot \text{CH} : \text{N} : \text{N} : \text{CH} \cdot \text{C}(\text{CH}_3) : \text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_3$ , Smp. 55°, Sdp.<sub>20</sub> 150°, welches durch HCl in seine Komponenten gespalten, durch Na und A. unter Abspaltung von  $\text{NH}_3$  red. wird, 4 At. Br addiert und weder durch Maleinsäure, noch durch HBr, noch durch Oxalsäure in eine ringförmige Verb. umgelagert werden konnte. Fro.

Herbert E. Burgess. Eine neue Farbreaktion für Citral und gewisse andere aromatische Verbindungen <sup>3)</sup>. — Als Reagens benutzt Vf. eine auf 100 ccm aufgefüllte Lsg. von 10 g  $\text{HgSO}_4$  in 25%iger

<sup>1)</sup> Wien. Akad. Ber. 109, IIb, 921–927; Monatsh. Chem. 22, 14–20. —

<sup>2)</sup> Wien. Akad. Ber. 109, IIb, 1002–1009; Monatsh. Chem. 22, 69–76. —

<sup>3)</sup> Analyst 25, 265–266.

$\text{H}_2\text{SO}_4$ . 5 ccm von diesem Reagens werden dann mit 2 ccm der zu prüfenden Verb. kräftig geschüttelt. Man erhält hierbei mit *Citral* eine hellrote, mit *Citronellal* eine hellgelbe, mit *Limonen* eine fleischfarbene, mit *Linalylacetat* eine violette, mit *Linalol* eine dunkelviolette, mit *Eugenol* eine hellviolette, mit *Terpineol* eine fleischfarbene Färbung. *Cassiaöl* gibt einen gelben, *Zimtöl* einen braunen Niederschlag, *Nelkenöl* eine violette Färbung. Tr.

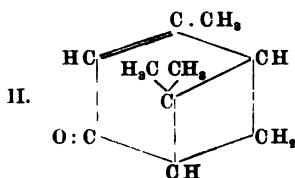
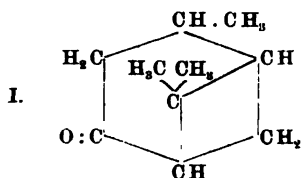
Ferd. Tiemann. Über die beiden raumisomeren Formen des (Citrals<sup>1)</sup>). Mitbearbeitet von M. Kerschbaum. — Nach Untersuchungen von Tiemann liefert *Citral*,  $(\text{CH}_3)_2\text{C}:\text{CH}.\text{CH}_2.\text{CH}_2.\text{C}(\text{CH}_3):\text{CH}.\text{CHO}$ , stets zwei Semicarbazone, Smp. 164° und Smp. 171°. Diese Semicarbazone gehören zwei raumisomeren Formen des Citrals an. Aus dem Semicarbazon vom Smp. 164° ist schon früher das reine *Citral a* von Tiemann hergestellt worden, dagegen wurde aus dem Semicarbazon vom Smp. 171° bisher nur unreines *Citral b* erhalten. In der vorliegenden Untersuchung wird eine Methode zur Reindarstellung von *Citral b* beschrieben. — *Citral b* wird, wie die isomere Verb., durch  $\text{KMnO}_4$  und  $\text{CrO}_3$  in Aceton und Lävulinsäure und durch Pottasche in Methylheptonen und Acetaldehyd gespalten. *Citral b* liefert quantitativ das Semicarbazon, Smp. 171°, und ein Cyanessigsäurekondensationsprod., Smp. 95°. Beide Citrale liefern normale Bisulfitadditionsprod. Beide gehen mit Natriumsulfit und Natriumbicarbonat quantitativ in die labilen Sulfonsäuren über. Aus diesen Sulfonsäuren werden aber die Citrale nicht wieder in reinem Zustande abgespalten, sondern gehen teilweise ineinander über. Ebenso findet ein Übergang der beiden Formen des Citrals ineinander bei der Spaltung der Semicarbazone mit Phtalsäureanhydrid statt. Das *Pseudojonon* aus *Citral*,  $(\text{CH}_3)_2\text{C}:\text{CH}.\text{CH}_2.\text{CH}_2.\text{C}(\text{CH}_3):\text{CH}.\text{CH}:\text{CH}.\text{COCH}_3$ , sollte in vier raumisomeren Formen auftreten, deren zwei durch die Raumisomerie des Citrals bedingt sind. Während nun *Citral a* ein *Pseudojonon* liefert, dessen Semicarbazon bei 142° schm., erhält man aus *Citral b* ein *Pseudojononsemicarbazon*, Smp. 143 bis 144°. Beide *Pseudojononsemicarbazone* sind nicht identisch, da ihr Gemenge bei 110 bis 115° schm. Die beiden, diesen Semicarbazonen entsprechenden *Pseudojonone* gehen übrigens ganz gleichmäßig in  $\alpha$ - und  $\beta$ -Jonon über. — *Citral a* verbindet sich leichter mit Cyanessigsäure in Ggw. von  $\text{NaOH}$  als *Citral b*. Die Trennung kann ungefähr quantitativ dadurch bewirkt werden, daß das Gemenge der Citrale 3 Minuten mit Cyanessigsäure geschüttelt und dann ausgeäthert wird. In den Ä. geht das *Citral b*, Sdp.<sub>11</sub> 102 bis 104°, D.<sup>19</sup> 0,888, während in der Lsg. *Citralidencyanessigsäure a*, Smp. 122°, bleibt. *Citral b* liefert *Citralidencyanessigsäure b*,  $\text{C}_{13}\text{H}_{17}\text{NO}_2$ , Smp. 94°, ein Oxim, Sdp.<sub>11</sub> 136 bis 138°, eine Citrylidennaphtocinchoninsäure, Smp. etwa 200°, und ein *Rohpseudojonon*, Sdp.<sub>15</sub> 146 bis 150°, D.<sup>18</sup> 0,898, dessen Semicarbazon,  $\text{C}_{14}\text{H}_{23}\text{N}_3\text{O}$ , bei 143 bis 144° schm. — Nach der oben erwähnten Methode wird festgestellt, daß Lemongrasöl 73 Proz. *Citral a*, 8 Proz. *Citral b* und 19 Proz. Terpene und Alkohole und Verbenaöl ein *Citral*, das aus 17 bis 20 Proz. *Citral b* und etwa 80 Proz. *Citral a* besteht, enthalten.

Fro.

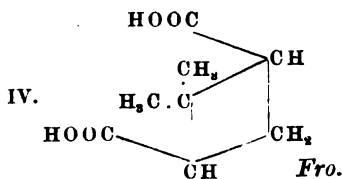
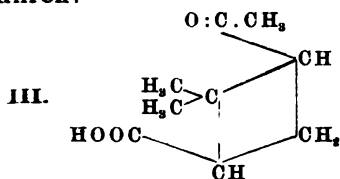
<sup>1)</sup> Ber. 33, 877—885.

M. Kerschbaum. Berichtigung<sup>1)</sup>. — Die Berichtigung bezieht sich auf ein irrthümliches Zitat in der Arbeit von Tiemann<sup>2)</sup>. Fro.

M. Kerschbaum. Über die aldehydischen Bestandteile des Verbenaöles und über Verbenon<sup>3)</sup>. — Vf. untersucht zwei Verbenaöle verschiedener Herkunft, welche verschiedene Zus. zeigen. Das Verbenaöl von Chiris-Grasse gibt an Natriumsulfit und Bicarbonat 26 Proz. Citral ab und enthält 74 Proz. Terpene und Alkohole. Das Citral dieses Öles besteht aus *Citral a* und 17 bis 20 Proz. *Citral b*. Das Verbenaöl von Pillet und Denfert-Paris, aus spanischen Pflanzen liefert, nach derselben Methode behandelt, 86 Proz. Alkohole und Terpene und 14 Proz. Carbonylverb. Diese Carbonylverb. bestehen aus 13 Proz. Citrale *a* und *b*, welche durch successive Behandlung mit Cyanessigsäure entfernt werden, und 1 Proz. eines Ketons *Verbenon*. *Verbenon*, Sdp.<sub>18</sub> 103 bis 104, D.<sub>17</sub> 0,974, entspricht nach Analyse und Molekularrefraktion entweder der Formel  $C_{10}H_{16}O$  ohne Doppelbindung oder der Formel  $C_{10}H_{14}O$  mit Doppelbindung, entfärbt  $KMnO_4$  sofort, Brom in Eisessiglösung aber nicht. Das *Semicarbazon des Verbenons*,  $C_{11}H_{17}N_3O$  oder  $C_{11}H_{19}N_3O$ , schm. bei 208 bis 209° und ist quantitativ spaltbar. Bei der Oxydation mit 2%iger Permanganatlsg. bei Eiskühlung liefert Verbenon neben Spuren von Aceton eine *Ketonsäure*,  $C_9H_{14}O_3$ , Prismen aus W., Smp. 127 bis 128°, vielleicht identisch mit Wagners Pinonsäure, deren Semicarbazon,  $C_{10}H_{17}N_3O_3$ , bei 212° schm. Diese Keton-säure wird durch Brom und NaOH in Bromoform und eine Säure,  $C_8H_{12}O_4$ , Smp. 173 bis 174°, gespalten, welche durchaus identisch mit Baeyers *Norpinsäure* ist. Demnach könnte Verbenon einer der Formeln I und II entsprechen.



Der Abbau würde dann über die Ketonsäure III zur Norpinsäure IV führen:



Ph. Barbier. Über das Citral und seine isomeren Formen<sup>4)</sup>. — Prioritätsreklamation gegenüber Tiemann und Kerschbaum. Fro.

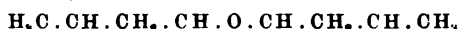
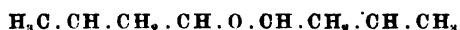
Henry J. Horstmann Fenton. Abbau des Glycolaldehyds<sup>5)</sup>. — Der Glycolaldehyd wird nach der Methode, die Wohl zum Abbau der

<sup>1)</sup> Ber. 33, 1420. — <sup>2)</sup> Daselbst, S. 877; vgl. vorstehendes Referat. —

<sup>3)</sup> Ber. 33, 885—893. — <sup>4)</sup> Bull. soc. chim. [3] 23, 617—618. — <sup>5)</sup> Chem. Soc. J. 77, 1294—1298.

Zuckerarten gegeben hat, abgebaut. Durch Vereinigung mit Hydroxylamin wird das Oxim dargestellt, aber nicht isoliert. Dieses wird durch Erhitzen mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat in die *Acetylverb. des Glycolsäurenitrils* (*Acetoxyacetonitril*),  $\text{H}_3\text{C} \cdot \text{COO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CN}$ , Sdp.<sub>35</sub> 100 bis 120°, Sdp. 177 bis 179°, verwandelt. Das Nitril aber zerfällt durch Einw. von Silberoxyd unter Abspaltung von *Formaldehyd*, welcher mit verschiedenen Mitteln scharf nachgewiesen wird. Fro.

C. A. Lobry de Bruyn und H. C. Bijl. Über das Isodialdan (Tetraldan) von Wurtz<sup>1)</sup>. — Nach den Angaben von Wurtz bildet sich neben dem Aldol das *Dialdan*, welchem Wurtz die folgende Formel zuschreibt:  $\text{H}_3\text{C} \cdot \text{CHOH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{CH}_2\text{OH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_3$ , weil es zwei Hydroxyle, eine Carbonylgruppe und eine Äthylenbindung enthält. Durch Erhitzen auf 125° vermochte Wurtz Aldol in *Isodialdan*, Smp. 112°, zu verwandeln. Dieselbe Verb. erhalten Vff. durch Einw. von konz. HCN auf Aldol in guter Ausbeute, wollen sie aber *Tetraldan* nennen, da sie aus 2 Moll. Dialdan gebildet ist. Das Tetraldan zeigt weder Aldehydrkk., noch die Rkk. einer Doppelbindung, das Tetraldan enthält auch kein Hydroxyl mehr und reagiert auch nicht mit Phenylhydrazin, enthält also keine Carbonylgruppe. Reduktionsmittel sind fast ohne Einw. auf Tetraldan. Dagegen kann Tetraldan, ähnlich wie Bihexosen, durch Kochen mit verd. Säuren leicht invertiert werden und red. auch nach kurzem Kochen Fehlingsche Lsg. Die Inversion ist beendet im Moment der völligen Lsg. Vff. wollen diese Eigenschaften des Tetraldans mit der folgenden Formel erklären:



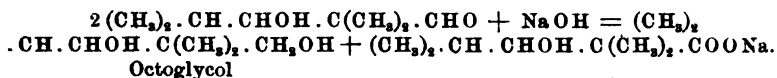
Fro.

Jacob H. Halpern. Über das Acetaldol<sup>2)</sup>. — Kondensationsversuche werden mit verschiedenen Mitteln an Acetaldehyd vorgenommen, und zwar mit positiven Resultaten mit  $\text{K}_2\text{CO}_3$  und  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  fest und in Lsg., sowie mit Natriumacetat, mit negativem Resultat mit Kalkwasser, alkoh. KOH und Bleioxyd. *Acetaldol*, Sdp.<sub>20–25</sub> 78 bis 82°, polymerisiert sich leicht zu *Paraldol*, Smp. 82°, letzteres wird durch Dest. wieder in Acetaldol zurückverwandelt. Aluminiumamalgam red. sowohl Acetaldol als auch das dimol. Paraldol zu *Butylenglycol*,  $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}_2$ , Sdp.<sub>30</sub> 114°, Sdp. 204 bis 206°, welches durch verd.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  bei 150° in zwei Verbb., Sdpp. 110 bis 114° und 208 bis 212°, verwandelt wird. Diese Verbb., sowie die Prodd. aus Aldol und Hydrazin sollen weiter studiert werden. Fro.

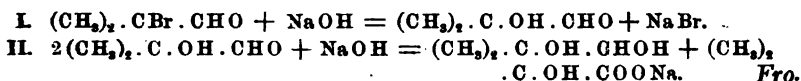
Adolf Franke. Über die Einwirkung von Natronlauge auf das Propanal-2-methyl-2-oxy. Ein Analogon der Reaktion Cannizzaros in der Fettreihe<sup>3)</sup>. — Die Rk. Cannizzaros, d. i. die Zerlegung eines aromatischen Aldehyds durch NaOH in A. und Säure, ist bisher nur in der Benzolreihe beobachtet worden. Vf. beobachtete dieselbe Rk.

<sup>1)</sup> Rec. trav. chim. Pays-Bas 19, 173–177. — <sup>2)</sup> Wien. Akad. Ber. 109, 11b, 992–998; Monatsh. Chem. 22, 59–65. — <sup>3)</sup> Wien. Akad. Ber. 109, 11b, 897; Monatsh. Chem. 21, 1122–1132.

nun auch in der Fettreihe, und zwar beim α-Bromisobutyraldehyd (*Propanal-2-methyl-2-brom*) und beim α-Oxyisobutyraldehyd (*Propanal-2-methyl-2-oxy*), das sind beides Aldehyde, deren α-Kohlenstoffatom kein Wasserstoffatom mehr gebunden enthält. In der Tat zerfällt α-Oxyisobutyraldehyd durch NaOH in *as-Dimethyläthylenglycol* (*Propan-1,2-diol-2-methyl*) und α-Oxyisobuttersäure (*Propansäure-2-methyl-2-oxy*) nach der Gleichung:  $2(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{C} \cdot \text{OH} \cdot \text{CHO} + \text{NaOH} = (\text{H}_3\text{C})_2 \cdot \text{COH} \cdot \text{CH}_2\text{OH} + (\text{CH}_3)_2 \cdot \text{C} \cdot \text{OH} \cdot \text{COONa}$ . Durch diese Beobachtung wird auch erklärt, warum bei der Einw. von alkoh. KOH auf Isobutyraldehyd *Octoglycol*,  $\text{C}_8\text{H}_{18}\text{O}_2$ , entsteht, wie das Fosseck zuerst beobachtet hat. Das erste Prod. dieser Einw. ist nämlich *Isobutyraldol*, ein Aldehyd, dessen Kohlenstoff auch kein H mehr gebunden enthält. Dieses Aldol zerfällt durch Alkali in *Octoglycol* und das Natriumsalz einer Oxyssäure,  $\text{C}_8\text{H}_{16}\text{O}_3$ , welche allerdings zum größten Teil weiter zerfällt:



Das Salz der Oxyssäure wird durch Alkali in *Isobuttersäure* und *Isobutyraldehyd* zerlegt. Da letzterer wieder aufs neue in dieselbe Rk. eintreten kann, so läßt sich berechnen, wie groß endlich die Ausbeute an Octoglycol und Isobuttersäure sein muß. Die tatsächliche Ausbeute steht mit dieser Rechnung in bester Übereinstimmung. — α-Oxyisobutyraldehyd, Sdp. 135°, erhält man am besten, wenn man nur kleine Mengen (10 g) Bromisobutyraldehyd mit W. kocht. Der Oxyaldehyd zers. sich durch NaOH in *as-Dimethylglycol*,  $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}_2$  (α-Oxyisobutyralkohol), Sdp. 177°, und α-Oxyisobuttersäure,  $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_3$ , Smp. 80°, Sdp. 210 bis 213°. Wird α-Bromisobutyraldehyd mit 1 Mol. NaOH versetzt, so entsteht eine Lsg. des Oxyaldehyds, welche mit noch 1 Mol. NaOH in der oben erwähnten Weise reagiert und Dimethylenglycol und Oxyisobuttersäure liefert:



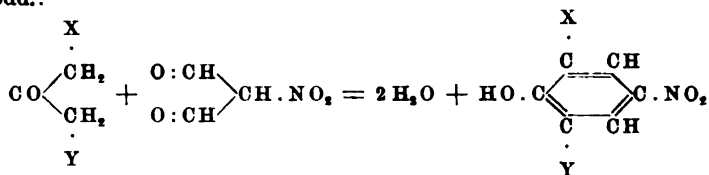
Leo Wessely. Über die Einwirkung von Kali auf 2-Dimethyl-3-oxypropionaldehyd. (*Ein Analogon zur Cannizzaroschen Rk. in der aliphatischen Reihe*<sup>1)</sup>. — Das Aldol,  $(\text{H}_3\text{C})_2\text{C}(\text{CHO}) \cdot \text{CH}_2\text{OH}$ , welches Vf. früher aus Isobutyraldehyd und Formaldehyd erhalten hat, enthält die Aldehydgruppe an einem C-Atom, das mit keinem H-Atom verbunden ist. Solche Aldehyde verhalten sich ähnlich wie Benzaldehyd gegen Alkalien. So zerfällt auch dieses Aldol sowohl durch wäss. wie alkoh. KOH nach der Gleichung:  $2(\text{H}_3\text{C})_2\text{C}(\text{CHO}) \cdot \text{CH}_2\text{OH} + \text{KOH} = (\text{H}_3\text{C})_2\text{C}(\text{CH}_2\text{OH})_2 + (\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{CH}_2\text{OH})\text{COOK}$  in *Pentaglycol*, Smp. 127°, Sdp.<sub>760</sub> 205 bis 206,5°, und die Oxyssäure, Smp. 125°. Fro.

Henry B. Hill. Über Nitromalonaldehyd (Zweite Mitteilung). — Charles A. Soch und George Oenslager. Über die Kondensation von Nitromalonaldehyd mit gewissen Ketonen und Ketonensäuren<sup>2)</sup>. — Nitromalonaldehyd kondensiert sich mit Aceton nach Hill zu p-Nitro-

<sup>1)</sup> Wien. Akad. Ber. 109, II b, 999—1001; Monatsh. Chem. 22, 66—68. —

<sup>2)</sup> Amer. Chem. J. 24, 1—15.

phenol, ebenso mit anderen Ketonen und Ketonsäuren zu analogen Prodd.:



Die Kondensation vollzieht sich in wäss. Lsg., gelegentlich in alkoh. Lsg., in Ggw. von 1 oder 2 Moll. NaOH in der Kälte. — Aus Methyläthylketon und Nitromalonaldehyd entsteht so ( $\alpha$ )-*m*-Nitro-*o*-kresol,  $\text{C}_7\text{H}_7\text{NO}_3$ , Smp. 94 bis 95°, identisch mit der von Neville und Winther hergestellten Verb., reduzierbar zu ( $\alpha$ )-*m*-Amido-*o*-kresol, Smp. 172 bis 173°, bereits von Nölting und Cohn dargestellt, welches zu einem Toluchinon, Smp. 67 bis 68°, oxydiert werden kann. Aus Dibenzylketon und Nitromalonaldehyd entsteht 2,6-Diphenyl-4-nitrophenol,  $\text{C}_{18}\text{H}_{13}\text{NO}_3$ , Smp. 135 bis 136°, dessen Kalisalz,  $\text{C}_{18}\text{H}_{12}\text{NO}_3\text{K}$ , mit 1 Mol. W. kristallisiert und mit Jodmethyl in 2,6-Diphenyl-4-nitroanisol,  $\text{C}_{19}\text{H}_{16}\text{NO}_3$ , Smp. 151 bis 153°, übergeführt werden kann. Die folgenden, aus dem Diphenylnitrophenol dargestellten Verbb. dürften trotz geringer Unterschiede in den Smp. identisch sein mit den von Borsche beschriebenen Prodd.: 2,6-Diphenyl-4-amidophenol,  $\text{C}_{18}\text{H}_{15}\text{NO}$ , Prismen aus Bal., Smp. 149 bis 150°,  $\alpha$ -Diphenylbenzochinon,  $\text{C}_{18}\text{H}_{12}\text{O}_2$ , orangefarbene Nadeln, Smp. 135 bis 136°, und  $\alpha$ -Diphenylhydrochinon,  $\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{O}_2$ , Prismen, Smp. 179 bis 180°. Acetessigester liefert mit dem Nitromalonaldehyd in Ggw. von 2 NaOH ( $\alpha$ )-*m*-Nitrosalicylsäure,  $\text{C}_7\text{H}_5\text{NO}_6$ , Smp. 228 bis 229°, bereits von Hübner beschrieben, deren Silbersalz,  $\text{C}_7\text{H}_4\text{NO}_5\text{Ag}$ , analysiert wurde. Lävulinsäure wird mit Nitromalonaldehyd zu 5-Nitro-2-oxyphenylessigsäure,  $\text{C}_8\text{H}_7\text{NO}_5$ , kondensiert. Diese Säure schm. bei raschem Erhitzen bei 160 bis 162°, sonst bei 148 bis 149°, sie verwandelt sich schon bei dieser Temperatur, rascher beim Erhitzen auf 180 bis 185° in das Lacton der 5-Nitro-2-oxyphenylessigsäure,  $\text{C}_8\text{H}_5\text{NO}_4$ , Smp. 187 bis 188°. Der entsprechende 5-Nitro-2-oxyphenylessigsäure-äthylester,  $\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{NO}_5$ , schm. bei 154 bis 155°. Acetondicarbonsäure wird leicht mit Nitromalonaldehyd zu 2,6-Dicarboxy-4-nitrophenol,  $\text{C}_8\text{H}_5\text{NO}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , kondensiert, welches wasserfrei bei 213 bis 214° schm., das Silbersalz,  $\text{C}_8\text{H}_3\text{NO}_7\text{Ag}_2$ , liefert und von rauchender  $\text{HNO}_3$  in Pikrinsäure übergeführt wird. Fro.

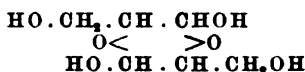
A. Wohl und C. Neuberg. Zur Kenntnis des Glycerinaldehyds <sup>1)</sup>. — Sowohl der *r*-Glycerinaldehyd, welchen Wohl durch Oxydation des Acroleinacetats erhalten hat, als auch der kristallisierte Glycoaldehyd von Fenton und Jackson, als auch endlich das Dioxyceton von Bertrand sind im festen Zustande dimolekular. In wäss. Lsg. geht der bimolekulare Glycerinaldehyd langsam, in der Wärme rasch in die monomolekulare Form über. Das Zusammentreten zu Doppelmolekülen scheint eine Eigenschaft der niederen Zucker, da etwas Ähnliches bei den höheren Zuckern von der Tetrose aufwärts nie beobachtet wurde.

<sup>1)</sup> Ber. 33, 3095—3110.

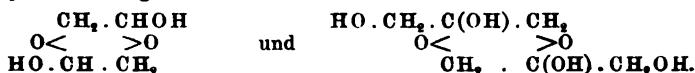
Auch in anderen Punkten unterscheidet sich der Glycerinaldehyd von den höheren Zuckern und nähert sich in den Eigenschaften den Aldehyden. Während die höheren Zucker mit A. und HCl Glucoside geben, bildet der Glycerinaldehyd ein Acetal. Die Glucosidbildung kommt wahrscheinlich durch Halbacetalbildung und Abspaltung von W. aus Hydroxylen in  $\gamma$ -Stellung zustande, z. B.:  $R \cdot CH \cdot CHOH \cdot CHOH \cdot CHOH$ .



Da eine solche  $\gamma$ -Stellung im Glycerinaldehyd fehlt, so ist das abweichende Verhalten verständlich. Eine solche Halbacetalbildung kann aber im Glycerinaldehyd innerhalb zweier Moleküle stattfinden und zur Bildung des dimolekularen Prod. führen, dem dann die folgende Formel zukäme:



Analog müßten die dimolekularen Prodd. des Glycolaldehyds und des Dioxycetons folgendermaßen formuliert werden:



Gegenüber fuchsin-schweflicher Säure und gegenüber Phloroglucin verhält sich der Glycerinaldehyd abweichend von den Zuckern wie Form- oder Acetaldehyd. Bei Ggw. eines Kondensationsmittels (HCl,  $H_2SO_4$  oder  $ZnCl_2$ ) entsteht bei 60 bis 80° sofort quantitativ ein Kondensationsprod. aus 1 Mol. Glycerinaldehyd und 2 Moll. Phloroglucin:  $C_3H_5O_3 + 2 C_6H_6O_3 = H_2O + C_{15}H_{16}O_8$ . Diese Rk. tritt so scharf und in so großer Verdünnung ein, daß sie zum quantitativen Nachweis des Glycerinaldehyds benutzt werden kann. — Durch Br wird der Glycerinaldehyd zur zugehörigen Säure oxydiert, mit Hydrazinen bildet er Hydrazone und Osazone. Das Oxim des Glycerinaldehyds, welches nicht fest erhalten wurde, verliert beim Erwärmen mit Alkali Blausäure, so daß hier leicht ein Abbau zu Glycolaldehyd bewirkt werden kann. Die Phloroglucinrk. wird benutzt, um Glycerinaldehyd unter den Oxydationsprodd. des Glycerins nachzuweisen und die Acrosebildung aus reinem Glycerinaldehyd zu verfolgen. In dem mit Brom oxydierten Bleiglycerat ließen sich allerdings geringe Mengen von Glycerinaldehyd nachweisen. Rohglycerose, die mit Br und  $Na_2CO_3$  gewonnen wurde, enthält dagegen nur Dioxyceton und keinen Aldehyd. Da diese Rohglycerose gerade zur Darst. von  $\alpha$ -Acrose gedient hat, so folgt daraus, daß letztere auch aus Dioxyceton entstehen kann. Das Dioxyceton geht bei der Behandlung mit Alkalien jedenfalls zuerst in Glycerinaldehyd über; dieser ist allerdings in der Lsg. nicht nachzuweisen, weil er sich jedenfalls sofort in  $\alpha$ -Acrose verwandelt. Immerhin kommt man sowohl vom Glycerinaldehyd als auch von der aldehydfreien Rohglycerose zu den gleichen  $\beta$ -Acrosazonen. — Durch Oxydation von Acroleinacetat mit Permanganat wird Glycerinaldehydacetal erhalten, welches durch  $\frac{1}{10} N-H_2SO_4$  bei zweitägiger Berührung gespalten wird. Wird  $H_2SO_4$  durch Baryt, letzterer durch  $CO_2$  entfernt, das Filtrat in vacuo eingengt und über  $H_2SO_4$  getrocknet, so erhält man *Glycerinaldehyd*,  $HOCH_2 \cdot CHOH \cdot CHO$ , Nadeln oder Prismen aus Methylalkohol, Smp. 138°, welcher folgende Derivate liefert: *Glycerin-*



*aldehydmethylphenylhydrazon*,  $\text{HO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CHOH} \cdot \text{CH} : \text{N} \cdot \text{N}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ , Smp. 120°, *Glycerinaldehyddiphenylhydrazon*,  $\text{HO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CHOH} \cdot \text{CH} : \text{N} \cdot \text{N}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ , Smp. 133°, *Glycerinaldehydbromphenylosazon*,  $\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{N}_4\text{Br}_2\text{O}$ , Smp. 168°. Durch Brom und W. wird der Aldehyd zu *r-Glycerinsäure*,  $\text{HO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CHOH} \cdot \text{COOH}$ , oxydiert, deren Cu-Salz,  $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{O}_6\text{Cu}$ , analysiert wurde. Das *Chlorhydrin des Glycerinaldehyds (Oxychlorpropionaldehyd)*,  $\text{HO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CHCl} \cdot \text{CHO}$ , erhält man aus dem Anlagerungsprod. von unterchloriger Säure an Acroleinacetal,  $\text{HO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CHCl} \cdot \text{CH}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ , durch Erwärmen mit  $\frac{1}{10} \text{n-H}_2\text{SO}_4$ . Der Oxychlorpropionaldehyd, Sdp.<sub>30</sub> 118°, liefert das *p-Bromphenylhydrazon des Oxychlorpropionaldehyds*,  $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{ON}_2\text{ClBr}$ , Smp. 61°. Durch alkoh. HCl wird der Glycerinaldehyd in *Glycerinaldehyddiacetal*,  $\text{C}_7\text{H}_{16}\text{O}_4$ , Sdp.<sub>27</sub> 136°, übergeführt. Mit Phloroglucin vereinigt sich der Aldehyd in Ggw. von  $\text{H}_2\text{SO}_4$  zu *Glycerinaldehyd-Phloroglucin*,  $\text{C}_{15}\text{H}_{16}\text{O}_8$ , farbloses Kristallpulver, das sich bei 200° orange färbt und bei 280° noch nicht schm. Das *Glycerinaldehydoxim*,  $\text{HOCH}_2 \cdot \text{CH} \cdot \text{OH} \cdot \text{CH} : \text{NOH}$ , dicke Fl., liefert eine Bleiverb.,  $\text{C}_3\text{H}_7\text{NO}_6\text{Pb}$ , und wird mit Alkali in CNH und *Glycolaldehyd* gespalten. Glycolaldehyd wurde isoliert als *Phenylosazon des Glycolaldehyds*,  $\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{N}_4$ , Smp. 179°, *Diphenylosazon des Glycolaldehyds*,  $\text{C}_{26}\text{H}_{22}\text{N}_4$ , Smp. 207°, und am besten als *Glycolaldehyd-p-nitrophenylosazon*,  $\text{C}_{14}\text{H}_{17}\text{O}_4\text{N}_6$ , Smp. 311°. Die Kondensation des Glycerinaldehyds mit Alkali liefert *Acrose* in 9 bis 10 Tagen, deren Osazone isoliert wurden. *Phenyl-β-acrosazon*,  $\text{C}_{18}\text{H}_{22}\text{O}_4\text{N}_4$ , schm. bei 158°, *p-Bromphenyl-β-acrosazon*,  $\text{C}_{18}\text{H}_{20}\text{O}_4\text{N}_4\text{Br}_2$ , schm. bei 180 bis 181°. Fro.

A. Wohl und W. Emmerich. Über den Halbaldehyd der Malonsäure<sup>1)</sup>. — v. Pechmann und Wislicenus haben auf verschiedenen Wegen vergeblich versucht, diesen Aldehyd zu erhalten. Vf. erhalten den Halbaldehyd auf folgendem Wege. Nach Wohl vereinigen sich Acrolein und alkoh. HCl zu *β-Chlorpropionacetal*,  $\text{Cl} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ , Sdp.<sub>30</sub> 74°. Bei dieser Synthese verwendet man zur Bindung der überschüssigen HCl besser  $\text{CaCO}_3$  als  $\text{NaHCO}_3$ . Chlorpropionacetal ist, wenn säurefrei, gut haltbar. Verseift man Chlorpropionacetal mit  $\frac{1}{3} \text{n-KOH}$  bei 115° im Ölbad mit Schüttelvorrichtung, so verwandelt es sich in *β-Oxypropionacetal*,  $\text{HO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ , Sdp.<sub>20</sub> 98°, Sdp.<sub>36</sub> 118°, welches durch Permanganat zu *β-Diäthoxypropionsäure*,  $\text{HOOC} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ , oxydiert wird. *β-Diäthoxypropionsäuremethylester*,  $\text{C}_8\text{H}_{16}\text{O}_4$ , zeigt Sdp. 193°. Wird die *β-Diäthoxypropionsäure* mit 6 fach normaler  $\text{H}_2\text{SO}_4$  auf 50° erwärmt, so wird sie zu *Aldehydpropionsäure (β-Oxopropionsäure)*,  $\text{HOOC} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH} : \text{O}$ . l. in Ä., verseift, steigt die Temperatur aber über 50°, so zerfällt die Oxopropionsäure in Aldehyd und  $\text{CO}_2$  nach der Gleichung:  $\text{O} : \text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOH} = \text{O} : \text{CH} \cdot \text{CH}_3 + \text{CO}_2$ . Fro.

### Ketone.

Adolf Baeyer und Victor Villiger. Über die Einwirkung des Caroschen Reagens auf Ketone<sup>2)</sup>. — Das wirksame Prinzip des Caro-

<sup>1)</sup> Ber. 33, 2760—2764. — <sup>2)</sup> Dasselbst, S. 124—126.

schen Reagens ist eine Verb. von  $\text{H}_2\text{O}_2$  mit  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Man bekommt diese Carosche Säure durch Vereinigung von  $\text{H}_2\text{O}_2$  in wäss. Lsg. mit konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  bei Eiskühlung. Diese Säure verwandelt Aceton sofort in *Acetonsuperoxyd*, Smp. 132 bis 133°, so daß man die Rk. zum Nachweis von Aceton verwenden kann. *Tetrahydrocarvon* wird durch die Carosche Säure in das zugehörige Lacton verwandelt. Bei der Einw. auf *Diäthylketon* (und Dipropylketon) liefert die Carosche Säure zuerst Ketonsuperoxyde, z. B. *Diäthylketonsuperoxyd*, welche Jod aus KJ in Freiheit setzen. Die Ketonsuperoxyde polymerisieren sich jedoch alsbald, das Prod. aus *Diäthylketonsuperoxyd*,  $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_2$ , zeigt Sdp.<sub>8,5</sub> 82 bis 98°, setzt Jod nicht mehr in Freiheit, wird aber durch konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  wieder depolymerisiert.

Fro.

Adolf Baeyer und Victor Villiger. Über die Einwirkung des Caroschen Reagens auf Ketone<sup>1)</sup>. — Benzoylsuperoxyd in äth. Lsg. setzt sich mit Natriumalkoholat sofort in Benzoesäureäthylester und ein Natriumsalz um:  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{O} \cdot \text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 + \text{NaOC}_2\text{H}_5 = \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{COO} \cdot \text{ONa} + \text{C}_6\text{H}_5 \text{COOC}_2\text{H}_5$ . Aus dem Natriumsalz wird durch  $\text{CO}_2$  das *Monobenzoylwasserstoffsuperoxyd* in Freiheit gesetzt, welches aus KJ sofort Jod in Freiheit setzt und mit Anilinwasser kristallisierendes Nitrosobenzol liefert, also sich wie das Carosche Reagens verhält. Demnach dürfte dem Caroschen Reagens die Formel  $\text{O}_2 : \text{S} \begin{smallmatrix} \text{O} \cdot \text{OH} \\ \text{OK} \end{smallmatrix}$  zukommen.

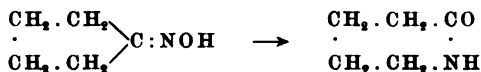
— Das *Acetonsuperoxyd*, Smp. 132 bis 133°, welches Vff. aus Aceton und Caroschem Reagens erhalten haben, ist *dimolekular* und dürfte der Formel  $(\text{H}_3\text{C})_2 \cdot \text{C} \begin{smallmatrix} \text{O} \cdot \text{O} \\ \text{O} \cdot \text{O} \end{smallmatrix} \text{C} (\text{CH}_3)_2$  entsprechen. Ein anderes *Acetonsuperoxyd*, Smp. 97°, von Wolfenstein, welches Vff. mit 50%igem Wasserstoffsuperoxyd und konz. HCl erhalten haben, ist *trimolekular*.

— Aus Chloraceton entsteht ein *gechlortes polymeres Acetonsuperoxyd*, Smp. 104 bis 105°. — Aus *Menthon* erhält man durch Carosches Reagens am besten in Eisessig das kristallisierte Lacton, welches durch A. und  $\text{H}_2\text{SO}_4$  in *2,6-Dimethyloctan-3-ol-8-säureäthylester*,  $\text{C}_{13}\text{H}_{24}\text{O}_3$ , Sdp.<sub>15</sub> 152 bis 155°, übergeht. Denselben Äthylester erhält man aus *Menthon* direkt durch Kalumpersulfat und Schwefelsäuremonohydrat in Ggw. von A. und kann ihn zu *2,6-Dimethyloctan-3-ol-8-säure*, Smp. 66,5°, verseifen. — *Methylcyklohexanon* liefert mit Caroschem Reagens in Eisessig im wesentlichen ein einfaches *Superoxyd*, mit Caroschem Reagens Schwefelsäuremonohydrat, in A. dagegen *Methylhexanolsäureäthylester*,  $\text{C}_9\text{H}_{18}\text{O}_3$ , Sdp.<sub>15</sub> 141 bis 142,5°, welcher zu *Methylhexanolsäure*, deren Salz,  $\text{C}_7\text{H}_{13}\text{O}_3\text{Ag}$ , analysiert wurde, verseift werden kann. — *Suberon* liefert mit Kalumpersulfat in Eisessig in schlechter Ausbeute das Lacton der unten beschriebenen  $\xi$ -Oxysäure. Gibt man dagegen Suberon zu einem gekühlten Gemisch von Kalumpersulfat, Schwefelsäuremonohydrat und A., so entstehen *polymere Suberonperoxyd*,  $\text{C}_7\text{H}_{12}\text{O}_2$ , rhombische Blättchen aus Ä., Smp. 99 bis 100°, und der Äthylester der  $\xi$ -Oxyönanthylsäure,  $\text{C}_9\text{H}_{18}\text{O}_3$ , Sdp.<sub>15</sub> 146 bis 155°, welcher zu  $\xi$ -Oxyönanthylsäure (*Heptan-7-ol-1-säure*) verseift werden kann. Das Ag-Salz der Oxysäure,  $\text{C}_7\text{H}_{13}\text{AgO}_3$ , wurde analysiert; mit

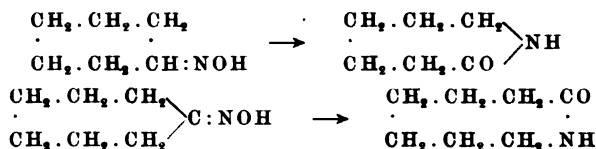
<sup>1)</sup> Ber. 33, 858—864.

HJ liefert die Oxyssäure *7-Jodheptan-1-säure*,  $C_7H_{13}JO_2$ , Smp. 49 bis 51°. Die analog bereitete *ξ-Bromnanthylsäure* schm. bei 30 bis 31°. Fro.

O. Wallach. Zur Kenntnis der Terpene und ätherischen Öle (48. Abhandlung.) Über Ringsprengung cyklischer Ketone<sup>1)</sup>. — Oxime penta-, hexa- und heptacyklischer Ketone lassen sich, wie aus früher gemachten Beobachtungen hervorgeht, durch  $P_2O_5$  zu aliphatischen Nitrilen aufspalten. Den Verlauf dieser Rk. hat Vf. für die gesättigten cyklischen Ketone nunmehr aufgeklärt, da es gelang, die Zwischenstufen dieser Rk. aufzufinden. Die Isomerisierung der betreffenden Ketoxime erfolgt nämlich im Sinne der Beckmannschen Rk. derart, daß sich der N zwischen 2 C-Atome des Ringes als NH-Gruppe einschiebt. Hierbei entsteht demnach ein heterocyklischer Ring, nämlich ein Lactam. Der Lactamring aber läßt sich, im Gegensatz zu früher geäußerten Ansichten, in den meisten Fällen durch verd. Säuren schon aufspalten. Wesentlich für das Gelingen des Nachweises war, daß statt  $PCl_5$  als umlagerndes Agens konz.  $H_2SO_4$ , mit Eisessig oder wenig W. verd. verwendet wurde; hierdurch wurden Nebenrkk. vermieden. Daß die Pentanonoxime bei der Isomerisierung in sechsgliedrige heterocyklische Ringe übergehen würden, war vorauszusehen; in der Tat sind die Umagerungsprodd. identisch mit den *α-Piperidenen*:



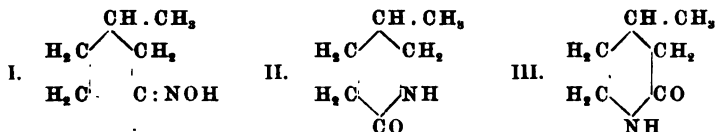
Dieser Umstand erklärt auch ihren leichten Übergang in Pyridinderivate. Weniger vorauszusehen war es, ob die Cyklohexanonoxime in sieben-gliedrige und die Cykloheptanonoxime in achthgliedrige Ringe übergehen würden:



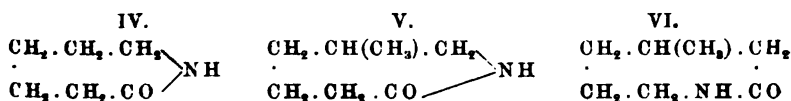
In der Tat ist dies aber der Fall, wie sich aus der Aufspaltung der Ringe ergibt, durch welche man zu δ-, ε- und ζ-Amidosäuren gelangt. Die Zers. der Chlorhydrate dieser Säuren mit Nitrit ist geeignet, besonderes Interesse zu erregen, da bei derselben neben den zu erwartenden Oxyssäuren stets mehr oder weniger große Mengen ungesättigter Säuren entstehen, deren Äthylenbindung fern vom Carboxyl steht. Hierdurch ist eine Methode gegeben, solche Säuren, die bisher nicht bekannt waren, darzustellen; so gelangt man, ausgehend vom Suberon, verhältnismäßig glatt zu einer ε-ζ-ungesättigten Säure. Es scheint demnach, als ob nicht nur β-Oxyssäuren, sondern auch Oxyssäuren mit großer Fernstellung des Hydroxyls vom Carboxyl leicht unter Abspaltung von W. in ungesättigte Säuren übergehen. Während die Lactame verschiedener Ringsysteme durch verd. Säuren leicht zu Amidosäuren aufgespalten werden, gehen sie durch stark W. entziehende Mittel leicht in die Nitrile ungesättigter Säuren über. Neben den Lactamen, welche

<sup>1)</sup> Ann. Chem. 312, 171—210.

im reinen Zustande geruchlos sind, entstehen übrigens bei der Isomerisierung außer Amidosäuren auch noch narkotisch riechende, leicht flüchtige Basen in kleinen Mengen, deren Untersuchung noch aussteht. — Pentanonoxim aus 10 g Pentanon wird in 100 ccm konz.  $H_2SO_4$  und 20 ccm W. gelöst und mit kleiner Flamme bis zum Aufwallen erhitzt. Nun wird mit wenig W. verd., mit konz. NaOH schwach alkalisch gemacht und mit Chlf. ausgeschüttelt. So entsteht *Pentanonisoxim*, identisch mit dem  $\alpha$ -Piperidon von Gabriel, Sdp.<sub>14</sub> 137°, Sdp. 258 bis 262°, welches mit 20% iger HCl bei 150° zu  $\delta$ -Amidovaleriansäure, Smp. 157 bis 158°, gespalten wird. Die Benzoylverb. der Amidovaleriansäure schm. bei 106 bis 107° (nach Schotten, Gabriel bei 94°). Durch Erhitzen mit  $P_2O_5$  wird das Piperidon zum Teil in Pyridin verwandelt. Amidovaleriansäurechlorhydrat liefert mit Nitrit kleine Mengen von *Allylessigsäure*. Wird das schwerer l., bei 86° schm. Oxim des *Cyklo- $\beta$ -methylpentanons* (I) wie oben umgelagert, so entsteht *Methyl- $\alpha$ -piperidon* (II oder III),  $C_6H_{11}NO$ , Smp. 87°, Sdp.<sub>15</sub> 147 bis 148°,  $[\alpha]_D = +75,154^\circ$ , dessen Chlorhydrat,  $C_6H_{11}NO \cdot HCl$ , Smp. 148 bis 149°, zur *Amidocaprone*,  $C_6H_{11}NO_2 = H_2N \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot COOH$ , oder  $H_2N \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot COOH$ , Smp. 133 bis 135°, aufgespalten wird.

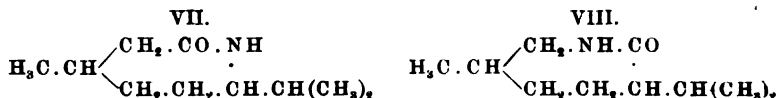


*Cyklohexanonoxim*, Smp. 88°, wird ebenso in *Cyklohexanonisoxim*,  $C_6H_{11}NO$ , Smp. 68 bis 70°, Sdp.<sub>12</sub> 139°, dessen Chloraurat,  $(C_6H_{11}NO)_2 HClAuCl_3$ , bei 73 bis 75° schm., umgelagert. Das *Cyklohexanonisoxim* ist identisch mit dem *Lactam* der  $\varepsilon$ -Amidonormalcapronsäure (IV) von Gabriel und liefert bei der Spaltung mit HCl die gleichfalls von Gabriel auf anderem Wege gewonnene  $\varepsilon$ -Amidonormalcapronsäure ( $\varepsilon$ -Leucin),  $C_6H_{11}NO_2$ , Smp. 201 bis 202°. Durch Behandlung des Chlorhydrats dieser Amidosäure mit Nitrit erhält man neben anderen Prodd.  $\delta$ - $\varepsilon$ -Hexensäure,  $CH_2 : CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot COOH$ , Sdp. 208 bis 210°, D.<sub>25</sub> = 0,962, deren Ag-Salz,  $C_6H_9O_2Ag$ , analysiert wurde und die bei der Oxidation ein Gemenge von Säuren, wahrscheinlich Glutarsäure neben Bernsteinsäure, liefert. Bei der Umlagerung von *Cyklo- $\beta$ -methylhexanonoxim* durch  $H_2SO_4$  und wenig W. entstehen 2 Verbb., nämlich  $\alpha$ -*Cyklo-methylhexanonisoxim*, Smp. 105 bis 106°, D. 1,014,  $[\alpha]_D = -36,12^\circ$ , wl. in A. und P. Ä., und  $\beta$ -*Cyklo-methylhexanonisoxim*, Smp. 68 bis 69°, D. 1,0015,  $[\alpha]_D = -22,206^\circ$ , ll. in Ä. und P. Ä., welchen wohl die Formeln V und VI zukommen dürften.

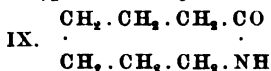


Mit Ottemann hat Vf. diese beiden Isoxime gespalten und so 2 Amidosäuren erhalten. Die *Amidosäure* aus  $\alpha$ -Isoxim,  $C_7H_{15}NO_2$ , schm. bei 187 bis 188°, die *Amidosäure* aus  $\beta$ -Isoxim,  $C_7H_{15}NO_2$ , bei 145 bis 147°.

Aus der letzteren Säure wurde eine ungesättigte Säure, Sdp. 220 bis 225°, erhalten, deren Ag-Salz,  $C_7H_{11}O_2Ag$ , analysiert wurde. Dem *Isol-menthonoxim*,  $C_{10}H_{10}NO$ , Smp. 119 bis 120°, Sdp. 295°, muß die Formel VII und nicht die Formel VIII zukommen.



Dies kann aus folgenden Umsetzungen geschlossen werden: Das *Isomenthonoxim* liefert die *Amidodecylsäure*,  $C_{10}H_{21}NO_2$ , Smp. 194 bis 195°, deren *Benzoylverb.*,  $C_6H_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot C_9H_{18} \cdot \text{CO}_2H$ , bei 127 bis 128° schm. und deren *Äthylester*,  $H_2N \cdot C_9H_{18} \cdot \text{CO}_2C_2H_5$ , den Sdp.<sub>12</sub> 136 bis 137° zeigte. Dieser Amidosäure aber dürfte die Formel  $(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{CH} \cdot \text{CH}(\text{NH}_2) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{CH}_3) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2H$  und nicht  $H_2N \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{CH}_3) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{CO}_2H) \cdot \text{CH}(\text{CH}_3)_2$  zukommen, denn sie liefert mit Nitrit dieselbe *Decylensäure*,  $C_{10}H_{18}O_2$ , Sdp. 257 bis 259°, D. 0,92, deren Amid bei 104 bis 105° schm., welche bereits aus *Menthonitril* gewonnen wurde und als *Menthonensäure* bezeichnet ist. Diese *Decylensäure* aber sollte der Formel  $(H_3C)_2C : \text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{CH}_3) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2H$  entsprechen, da sie bei der Oxydation  $\beta$ -Methyladipinsäure geliefert hat. — *Tetrahydrocarboxim* wird analog in das  $\beta$ -*Isoxim* des *Tetrahydrocarbons*, Smp. 104°, umgewandelt, welches ebenso zu einer *Amidodecylsäure*,  $C_{10}H_{21}O_2N$ , Smp. 201 bis 202°, gespalten und über diese in eine *Decylensäure*,  $C_{10}H_{18}O_2$ , Sdp. 256 bis 260°, D.<sup>20</sup> 0,936, Ag-Salz,  $C_{10}H_{17}O_2Ag$ , verwandelt werden kann. Welche von je zwei isomeren Formeln diesen Verbb. zukommt, sollen spätere Versuche lehren. — *Suberonoxim* liefert, analog umgelagert, *Suberonisoxim*,  $C_7H_{13}ON$  (IX) dessen Goldsalz,  $(C_7H_{13}NO)_2HCl \cdot AuCl_3$ , bei 95 bis 96,5° schm.



Die Spaltung dieses Isoxims ergibt  $\xi$ -*Amido-n-heptylsäure* (*Amido- $\delta$ nanthylsäure*),  $C_7H_{17}NO_2$ , Smp. 186 bis 187°, welche über ihr Chlorhydrat mit Nitrit zers.  $\varepsilon$ - $\xi$ -*Heptylsäure*,  $\text{CH}_2 : \text{CH} \cdot (\text{CH}_2)_4 \cdot \text{CO}_2H$ , Sdp. 225 bis 227°, D.<sup>17</sup> 0,952, Ag-Salz,  $C_7H_{11}O_2Ag$ , liefert. Daß  $\varepsilon$ - $\xi$ -*Heptylsäure* vorliegt, ergibt die Bildung von *n*-Adipinsäure bei der Oxydation. Die Oxydation der  $\xi$ -Amidosäure ergibt nicht ganz reine *Pimelinsäure*, ein Resultat, das als Stütze der Formeln dieser Verbb. dient.

Fro.

Julius Schmidt. Über die elektrolytische Oxydation von Ketoximen eine neue Bildungsweise aliphatischer Nitrosoverbindungen <sup>1)</sup>. — VI. welcher Ketoxime,  $(R)_2C : NOH$ , durch Kohlenstoffverkettung in Nitrosoverbb.,  $(R)_2 \cdot C(NO) \cdot C(NO)(R)_2$ , überführen wollte, versuchte zu diesen Zwecke auch die elektrolytische Oxydation der Ketoxime. Als dieselben in verd.  $H_2SO_4$ -Lsg. elektrolysiert wurden, entstanden Pseudonitro neben anderen Nitrosoverbb., deren Untersuchung noch nicht abgeschlossen ist. Als Anode diente ein Pt-Blech, als Kathode ein Pt-Draht. Die Temperatur des Anodenraumes darf 10° nicht übersteigen.

<sup>1)</sup> Ber. 33, 871—877.

Der Strom kam mit 0,5 bis 0,8 Amp. und 3,5 bis 4 Volt 24 Stdn. zur Wirkung. *Acetoxim* gab unter den genannten Bedingungen bei der Elektrolyse *Propylpseudonitrol*,  $(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{NO})(\text{NO}_2)$ , vom Smp. 76 bis 77°, das in festem Zustande bimol. ist. Neben diesem Pseudonitrol entsteht eine ölige *Nitrosoverb.*,  $\text{C}_3\text{H}_5\text{N}_2\text{O}_4$ , die sehr leicht zersetzlicher Natur ist. Zu ihrer Isolierung schüttelt man das aus Oxim erhaltene Öl in Ä.-Lsg. mit KOH, übersättigt die alkalische Lsg. unter guter Kühlung mit verd.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  und erhält beim vorsichtigen Verdunsten der gut getrockneten Ä.-Lsg. die Verb. als blaues Öl, das mit Ä.-Dämpfen flüchtig ist.

Tr.

Hans Hofer. Elektrosynthese von Diketonen und Ketonen<sup>1)</sup>. — Vf. hat die Kaliumsalze der Brenztraubensäure und Lävulinsäure für sich und mit Kaliumsalzen von Fettsäuren gemischt der Elektrolyse unterworfen. Als *brenztraubensaures Kalium* (im Anodenraum) und  $\text{K}_2\text{CO}_3$ -Lsg. im Kathodenraum mit einem Strom von 1,5 Amp. und 17 Volt elektrolysiert wurden, entstand *Diacetyl* in ziemlich geringer Menge, das Hauptprod. war Essigsäure. Die am positiven Pole auftretenden Gase bestanden in der Hauptsache aus  $\text{CO}_2$ . Die Elektrolyse eines Gemisches von brenztraubensaurem und essigsaurem Kalium lieferte außer etwas *Diacetyl* das *Aceton*. Außerdem entstehen noch Essigsäuremethylester,  $\text{C}_2\text{H}_6$  und  $\text{CO}_2$ . Ein Gemisch von brenztraubensaurem und buttersaurem Kalium gibt neben etwas *Diacetyl* das *Methylpropylketon* (Sdp. 99 bis 101°), ferner entstanden Ester der Buttersäure, sowie Hexan und Dekan, von denen das Dekan von Capronsäure, die der Buttersäure beigemengt war, stammte. Die Elektrolyse des *lävulinsäuren Kaliums* ergab neben  $\text{CO}_2$ , CO und  $\text{CH}_3\text{COOH}$  das *2,7-Octandion*,  $\text{C}_8\text{H}_{14}\text{O}_2$  (Smp. 43 bis 44°). Bei Anwendung eines Gemisches von lävulinsäurem und essigsaurem Kalium erhält man Methylpropylketon und 2,6-Octandion, während ein Gemisch von brenztraubensaurem und lävulinsäurem Kalium außer 2,7-Octandion das *Acetylaceton* liefert. Neben anderen Prodd. bildet sich *1,5-Hexandion* in geringer Menge, wenn man ein Gemisch von brenztraubensaurem und lävulinsäurem Kalium elektrolysiert.

Tr.

G. Ponzio. Acetyldioxime der  $\alpha$ -Diketone<sup>2)</sup>. — Die meisten Dioxime der  $\alpha$ -Diketone schm. gegen 170°. Um zur Identifizierung solcher Stoffe einen weiten Umweg zu vermeiden, stellt Vf. die *Diacetylverb.* dar, welche scharfe, gut unterschiedene Smp. haben. Die *Diacetylverb.* entstehen aus den Dioximen durch kurzes Erwärmen mit einem geringen Überschuß an Essigsäureanhydrid. So werden erhalten: *Diacetylderivat des Dioxims vom Diacetyl*,  $\text{C}_8\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_4$ , Smp. 112°, *Diacetylderivat des Dioxims vom Acetylpropionyl*,  $\text{C}_9\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_4$ , Smp. 68 bis 69°, *Diacetylderivat des Dioxims vom Acetylbutyryl*,  $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_4$ , farblose Fl., die nicht unzers. sd., *Diacetylderivat des Dioxims vom Acetylisoaleryl*,  $\text{C}_{11}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_4$ , Smp. 42°, *Diacetylderivat des Dioxims vom Acetylcaproyl*,  $\text{C}_{12}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}_4$ , schwere Fl. Mit Benzylchlorid und Natriumäthylat wurde ferner dargestellt das *Dibenzylderivat des Dioxims vom Acetylpropionyl*,  $\text{C}_{19}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}_2$ , Smp. 62 bis 63°.

Fro.

<sup>1)</sup> Ber. 33, 650—657. — <sup>2)</sup> Gazz. chim. ital. 30, II, 27—30.

Josef Ludwig Hawliczek in Liverpool. Verfahren zur Gewinnung von Aceton. [D. R.-P. Nr. 114196]<sup>1)</sup>. — Um bei der Gewinnung von Aceton aus Holz auch die Holzkohle verwerten zu können, werden Holzblöcke mit einer dünnen Schicht Kalk oder anderer alkalischer Erden oder einer beim Erhitzen ein Oxyd oder Carbonat liefernden Verb. eines Schwermetalles umkleidet. Die durch die Kalkschicht entweichenden Dämpfe führen den Kalk in essigsauren Kalk über, welcher gleichzeitig bei entsprechend hoher Temperatur in Aceton und  $\text{CaCO}_3$  zers. wird. Der schließlich die Holzkohle umgebende  $\text{CaCO}_3$  fällt entweder von selbst ab oder kann durch Schütteln leicht von der Holzkohle entfernt werden. *Odt.*

Carlo Formenti. Erstarrung von Aceton<sup>2)</sup>. — Aceton erstarrt in flüssiger Luft zu einer kristallinischen, schneeweißen Masse ohne Volumverminderung und ohne vorher sirupös zu werden. *Fro.*

James T. Conroy. Die Prüfung des Acetons<sup>3)</sup>. — Das Aceton wird als Lösungsmittel in der Corditfabrikation gebraucht. Zur Prüfung des Acetons auf Reinheit für diese Zwecke ist außer anderen Rkk. auch eine Probe auf Beständigkeit gegen  $\text{KMnO}_4$  von der britischen Regierung vorgeschrieben. Vf. zeigt an einer Reihe von Beispielen, daß der Ausfall der Permanganatprobe von der Temperatur und der Belichtung des Reaktionsgemisches abhängig ist, und fordert für diese Probe die Angabe einer bestimmten Temperatur, sowie den Ausschluß von Licht. *Fro.*

Karl Koelichen. Die chemische Dynamik der Acetonkondensation<sup>4)</sup>. — Läßt man auf reines Aceton verd. Alkali einwirken, so tritt eine starke, zeitlich verlaufende Kontraktion ein. Die Einw. von konz.  $\text{NaOH}$  führt zu Diacetonalkohol, der durch  $\text{NaOH}$  wieder in Aceton gespalten werden kann. Die Kondensation des Acetons und die Spaltung des Diacetonalkohols sind reversible Vorgänge, die zu einem Gleichgewicht zwischen diesen beiden Stoffen führen:  $2 \text{CH}_3\text{COCH}_3 \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{COCH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{OH}$ . Beide Vorgänge werden durch  $\text{OH}^-$ -Ionen katalytisch beschleunigt. Auf Grund des etwa 16 Proz. betragenden Unterschiedes der DD. des Acetons ( $D_{25} 0,7863$ ) und des Diacetonalkohols ( $D_{25} 0,9306$ ) hat Vf. zur Bestimmung der im Gleichgewicht vorhandenen Aceton- und Diacetonalkoholmengen Gemische der beiden Substanzen mit Alkalilsg. versetzt und im Dilatometer auf Kontraktion oder Dilatation geprüft. Von dem Diacetonalkohol macht Vf. noch folgende Angaben: Sdp. 164 bis 166°, wird bei Atmosphärendruck teilweise zers.,  $D_{20} 0,9555$ . Verbrennungswärme im Mittel 3598 J (8601 K.). Das Gleichgewicht zwischen Aceton- und Diacetonalkohol findet bei genügender Verdünnung (40 Proz.) in der Gleichung  $K = \frac{C(\text{Diaceton}, A)}{C^2(\text{Aceton})}$  seinen Ausdruck. Die

Gleichgewichtsuntersuchungen liefern einen experimentellen Beweis für den Satz von der Unabhängigkeit des chemischen Gleichgewichts von der Menge des Katalysators. Das Gleichgewicht ist stark von der Temperatur abhängig und verschiebt sich bei tieferen Temperaturen

<sup>1)</sup> Patentbl. 21, 1421. — <sup>2)</sup> L'Orosi 23, 223—224; Chem. Centr. 71, 11, 811. — <sup>3)</sup> Chem. Soc. Ind. J. 19, 206—209. — <sup>4)</sup> Zeitschr. physik. Chem. 33, 129—177.

zugunsten des Diacetonalkohols. Bei den Reaktionsgeschwindigkeitsmessungen ergab sich, daß die Geschwindigkeit der Spaltung und infolgedessen auch die Kondensation des Acetons eine eindeutige Funktion der Konz. der OH-Ionen ist und sehr annähernd der letzteren proportional verläuft. Wie durch Leitfähigkeitsanomalien nachgewiesen wurde, sind die bei den schwachen Basen gefundenen Abweichungen auf sekundäre Vorgänge zurückzuführen. Neutralsalze haben einen starken, rein individuellen Einfluß auf die Reaktionsgeschwindigkeit des untersuchten Vorganges. Tr.

Wl. Gulewitsch. Über die Einwirkung von Ammoniumcyanid auf Aceton<sup>1)</sup>. — Nach Lubawin führt die Einw. von Ammoniumcyanid auf Aldehyde zu Aminosäuren. Vf. erhält aus Aceton und Ammoniumcyanid nach 16- bis 20stündigem Stehen und darauffolgendem 4stündigem Kochen mit konz. HCl  $\alpha$ -Aminobuttersäure, farblose Tafeln aus W., welche sublimieren, ohne zu schm., deren Kupfersalz,  $(C_4H_8NO_2)_2Cu$ , analysiert wird. Fro.

Louis Henry. Über das Methyläthylketon. (Vorläufige Mitteilung<sup>2)</sup>). — Methyläthylketon liefert mit Chlor oder  $SO_2Cl_2$  2 Prodd.: primäres Monochlormethyläthylketon,  $ClCH_2.CO.C_2H_5$ , Sdp. 124 bis 125°, oxydierbar durch  $HNO_3$  zu Monochloressigsäure, und sekundäres Monochlormethyläthylketon,  $CH_3.CO.CHCl.CH_3$ , Sdp. 114 bis 115°, oxydierbar zu  $\alpha$ -Chlorpropionsäure. Analog wurden 2 Monobromderivate gebildet. Mit Kaliumacetat setzen sich die Monochloride zu den Acetaten  $C_2H_3O_2.CH_2.CO.C_2H_5$ , Sdp. 176°, und  $CH_3CO.CH(C_2H_3O_2).CH_3$ , Sdp. 164°, um, welche zu Propionylcarbinol,  $HOCH_2.CO.C_2H_5$ , Sdp. 160°, und Methylacetylcarbinol,  $H_3C.CHOH.CO.CH_3$ , Sdp. 148°, verseift werden können. Während man aus Monochloraceton und KCN das Cyanaceton nicht bekommen kann, reagieren die Chlormethyläthylketone schon in der Kälte mit KCN. Aus dem sekundären Chlorid entsteht so  $\alpha$ -Acetylpropionsäurenitril,  $NC.CH(CH_3).CO.CH_3$ , Sdp. 145 bis 146°, welches über seine Natriumverb. alkyliert und so in Dimethylacetylacetonitril,  $NC.C(CH_3)_2.CO.CH_3$ , Sdp. 163 bis 164°, übergeführt werden kann. Dies Nitril kann auch über seine Na-Verb. durch Cl oder direkt durch  $SO_2Cl_2$  in das Monochlorid,  $NC.CCl(CH_3).COCH_3$ , Sdp. 95°, und letzteres durch KCN in Methylacetylmalonitril,  $(NC)_2C(CH_3)CO.CH_3$ , Sdp. 122°, verwandelt werden. — Aus dem primären Monochlormethyläthylketon entsteht durch KCN das Propionylacetonitril,  $NC.CH_2.CO.CH_2.CH_3$ , Sdp. 164 bis 165°, welches gleichfalls in der Methylengruppe substituiert werden kann. Zum Schluß angestellte Vergleiche über die Sdpp. dieser Nitrile mit den Isomeren zeigen, daß die mehr oder minder große Nachbarschaft der Gruppen (N und CO von großem Einfluß auf die Flüchtigkeit der Substanzen ist. Fro.

Léon van Reyment. Über das Methyläthylketon,  $CH_3.CO.CH_2.CH_3$ <sup>3)</sup>. — Der Inhalt dieser Arbeit ist im Auszug schon in der vorstehenden, vorläufigen Mitteilung von Louis Henry gegeben. Nach-

<sup>1)</sup> Ber. 33, 1900—1901. — <sup>2)</sup> Belg. Acad. Bull. 1900, S. 57—63. — <sup>3)</sup> Dasselbst, S. 724—744.



zutragen ist das Folgende: Das *primäre Monochlormethyläthylketon* zeigt Sdp.<sub>750</sub> 125°, D.<sup>13</sup> 1,08, das *sekundäre Monochlormethyläthylketon* Sdp.<sub>758</sub> 115°, D.<sup>0</sup> 1,032, wurde bereits von Vladesko beobachtet. Anal. bereitet werden ein *sekundäres Monobrommethyläthylketon*,  $\text{H}_3\text{C} \cdot \text{CH}(\text{Br}) \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$ , Sdp. 133 bis 134°, und ein *primäres Monobrommethyläthylketon*,  $\text{BrCH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$ , Sdp. 145 bis 146°. Das *Acetat* Sdp. 16 zeigt D.<sup>13</sup> 1,027 und das *Acetat* Sdp. 176° D.<sup>18,4</sup> 1,029. Sowohl durch Verseifung der Acetate als auch durch Kochen der Chloride mit Wasser oder Alkali werden die Ketonalkohole gewonnen: *Methylacetylcarbinol*, Smp. 15°, Sdp. 148°, zeigt D.<sup>16,6</sup> 1,012, *Propionylcarbinol*, Sdp. 160°, giftig für weitere Untersuchungen verloren. —  $\alpha$ -*Acetylpropionsäurenitril* Sdp. 145 bis 146°, zeigt D.<sup>15</sup> 1,494, *Dimethylacetylacetonitril* D.<sup>13</sup> 1,00. Ebenso wie ein Monochlorid liefert Acetylpropionsäurenitril auch ein *Monobromid*,  $\text{NC} \cdot \text{CBr}(\text{CH}_3) \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$ , Sdp.<sub>30</sub> 122°. Durch Verseifung der Nitrile werden gewonnen  $\alpha$ -*Acetylpropionsäure*,  $\text{CH}_3\text{CO} \cdot \text{CH}(\text{CH}_3) \cdot \text{COOH}$ , Sdp.<sub>34</sub> 224°,  $\alpha$ -*Chlor- $\alpha$ -acetylpropionsäure*,  $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CCl}(\text{CH}_3) \cdot \text{COOH}$ , Sdp.<sub>45</sub> 141°,  $\alpha$ -*Brom- $\alpha$ -acetylpropionsäure*,  $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CBr}(\text{CH}_3) \cdot \text{COOH}$ , Sdp.<sub>50</sub> 150°. *Propionylacetonitril*, Sdp. 164°, zeigt D.<sup>9</sup> 0,976. F.

G. Ponzio. Verwandlung von Ketonen in  $\alpha$ -Diketone. V. Isopropylisobutylketon,  $(\text{CH}_3)_2\text{CH} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{CH}_3)_2$ <sup>1)</sup>. — Gemeinsam mit Fileti hat Vf. früher gezeigt, daß bei Ketonen der Formel  $\text{H}_3\text{C} \cdot \text{C}(\text{R}) \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{R}$  immer dann ausschließlich die Methylengruppe des Äthylrestes durch  $\text{HNO}_3$  in Carbonyl verwandelt wird, wenn R tertiäre Struktur hat. Deswegen wird in vorliegender Arbeit Isopropylisobutylketon dem Einw. von  $\text{HNO}_3$  unterworfen, da diese Substanz doch beiderseitig tertiäre Reste enthält. In der Tat wird hier dennoch die einzige Methylengruppe in Carbonyl verwandelt. Durch Einw. von Natriumamalgam auf Isobutyljodid wird neben Diisobutyl *Quecksilberisobutyl*,  $\text{Hg}(\text{C}_4\text{H}_9)_2$ , Sdp.<sub>90</sub> 135°, erhalten, welches mit granuliertem Zink in Zinkisobutyl Sdp. 165 bis 167°, übergeführt wird. — Zinkisobutyl liefert mit Isobutyrylchlorid *Isopropylisobutylketon*,  $\text{C}_8\text{H}_{16}\text{O}$ , Sdp.<sub>744</sub> 147 bis 148°, dessen *Oxim*,  $\text{C}_8\text{H}_{17}\text{ON}$ , bei 201 bis 203° sd. Durch  $\text{HNO}_3$  wird das Keton in Dinitroisobutan und Isonitrosoketon übergeführt. Letzteres wird im Rohprod. mit Hydroxylamin behandelt und als *Dioxim* *Diisobutyryls*,  $(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{CH} \cdot \text{C}(\text{NOH}) \cdot \text{C}(\text{NOH})\text{CH} \cdot (\text{CH}_3)_2$ , Smp. 166 bis 167°, isoliert. Das *Dinitroisobutan* wird in Gestalt seiner K-Verbindung  $\text{C}_4\text{H}_7\text{KN}_2\text{O}_4$  isoliert und analysiert. Fro

J. v. Braun und F. Stechele. Zur Kenntnis des Allylacetons. — Das von Zeidler dargestellte *Allylaceton* erhält man am besten nach Conrad aus Allylacetessigester und reinigt es über sein Semicarbazid,  $\text{C}_7\text{H}_{13}\text{N}_3\text{O}$ , Smp. 100 bis 102°. So gereinigtes Allylaceton, Sdp. 129 bis 130°, D. = 0,843, wird durch Hypobromit in Bromoform und Allylessigsäure,  $\text{H}_2\text{C} \cdot \text{CH} \cdot (\text{CH}_3) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3 + 3 \text{NaOBr} = \text{H}_2\text{C} \cdot \text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOH} + \text{HCOBr} + 2 \text{NaOH}$ , durch Permanganat in Formaldehyd und Lävulinsäure,  $\text{H}_2\text{C} \cdot \text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3 + 3 \text{O} = \text{H}_2\text{C} \cdot \text{O} + \text{HOOC} \cdot \text{C}(\text{H}) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$ , gespalten. Umlagerungsversuche mit dem Allylaceton hatten nicht den gewünschten Erfolg. Das *Oxim* des Allylacetons

<sup>1)</sup> Gazz. chim. ital. 30, II, 23—27. — <sup>2)</sup> Ber. 33, 1472—1477.

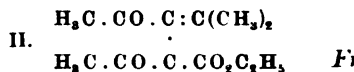
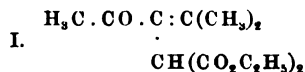
Sdp. 190°, wird durch Na und A. zu *Butallylmethylcarbinamin*,  $\text{H}_3\text{C}:\text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{NH}_2) \cdot \text{CH}_3$ , red. Durch Addition und Wiedererspaltung von HBr wird die Base in eine andere, vielleicht ringförmige übergeführt, ebenso durch Behandlung mit  $\text{P}_2\text{O}_5$  in eine Base, die die Fichtenspanrk. der Pyrrolkörper und ein Platinchloriddoppelsalz, Smp. etwa 170°, liefert. Mit Na und Amylalkohol liefert Allylaceton die gesättigte Base  $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{NH}_2$ , Sdp. 116°, deren Salz,  $(\text{C}_6\text{H}_{13}\text{NH}_2)_2\text{H}_2\text{PtCl}_6$ , analysiert wurde. Mit Bromessigester und Zink bildet Allylaceton nach bekannten Analogien den *Äthylester der Methyl-3-oxy-3-hepten-6-säure-1*,  $\text{H}_2\text{C}:\text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}(\text{OH})(\text{CH}_3) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$ , Sdp.<sub>20</sub> 123 bis 125°. Die durch Verseifung des Esters gewonnene freie *Methyl-3-oxy-3-hepten-6-säure-1*,  $\text{C}_6\text{H}_{14}\text{O}_3$ , Sdp.<sub>25</sub> 175°, wird durch Essigsäureanhydrid unter Abspaltung von W. in *Methyl-3-heptadien-2,6-säure-1*,  $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_2$ , Sdp.<sub>18</sub> 138 bis 140°, D.<sub>10</sub> 0,9712°, übergeführt, deren Silbersalz und öliges Tetrabromid analysiert werden. Die Wasserabspaltung verläuft nach der Gleichung  $\text{H}_2\text{C}:\text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}(\text{OH})(\text{CH}_3) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOH} = \text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{C}:\text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}(\text{H}_3):\text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{H}$ . Fro.

Wilhelm Prandtl und K. A. Hofmann. Über Platinkohlenstoffverbindungen. (Vorläufige Mitteilung<sup>1)</sup>). — Läßt man eine Lsg. von  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$  in *Mesityloxyd* mehrere Tage im Vakuum über NaOH stehen, so bilden sich Kristalle des schon von Zeise<sup>2)</sup> beschriebenen *Accechlorplatin*,  $\text{PtCl}_2\text{C}_6\text{H}_6\text{O}$ , gelbe Nadeln, wl. in Ä., ll. in Aceton, W., NaOH,  $\text{NH}_3$ . Die letztere Lsg. ist beständig, diejenigen in W. und NaOH zers. sich beim Stehen. Der Körper selbst zers. sich bei 170°. Bei mehrtägigem Kochen von  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$  mit Chlf. entsteht eine Verb.  $\text{PtCl}_2\text{C}_2\text{H}_4$  in hellgelben, nadelförmigen, luft- und lichtbeständigen Kristallen, welche bei 140° unter Schwärzung sich zu zers. beginnen. Konstitution noch unbekannt. Fu.

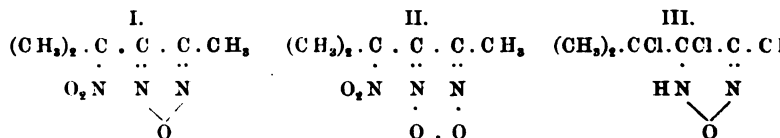
Herm. Pauly und Hans Lieck. Zur Kenntnis des Mesityloxyds<sup>3)</sup>. — Das von Claisen beschriebene Additionsprod. von Brom an Mesityloxyd, das Mesityloxyddibromid,  $\text{H}_3\text{C} \cdot \text{CO} \cdot \text{CHBr} \cdot \text{CBr}(\text{CH}_3)_2$ , liefert mit alkoh. KOH *Brommesityloxyd*,  $\text{H}_3\text{C} \cdot \text{CO} \cdot \text{CBr}:\text{C}(\text{CH}_3)_2$ , Sdp.<sub>20</sub> 60 bis 61°. Sdp. 160 bis 170°, D.<sub>4</sub><sup>11</sup> 1,2832, welches mit Br *Brommesityloxyddibromid*,  $\text{H}_3\text{C} \cdot \text{CO} \cdot \text{CBr}_2 \cdot \text{CBr}(\text{CH}_3)_2$ , Nadeln aus A., Smp. 143°, liefert. Analog erhält man *Mesityloxyddichlorid*,  $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{OCl}_2$ , Sdp.<sub>12</sub> 77°, D.<sub>4</sub><sup>11</sup> 1,1942, *Chlormesityloxyd*,  $\text{C}_6\text{H}_9\text{OCl}$ , Sdp.<sub>12</sub> 47°, und *Chlormesityloxyddichlorid*,  $\text{C}_6\text{H}_9\text{OCl}_2$ , Sdp.<sub>18</sub> 104°. Brommesityloxyd kann als HBr-Ester eines Oxymesityloxyds,  $\text{H}_3\text{C} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}(\text{OH}):\text{C}(\text{CH}_3)_2$ , aufgefaßt werden. Bei den Spaltungen des Brommesityloxyds mit Alkali entsteht aber stets statt der Enolform die Ketoform, nämlich das bereits bekannte *Acetyliso-lutryl*,  $\text{H}_3\text{C} \cdot \text{CO} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}(\text{CH}_3)_2$ . Die Emolform ist nur in Äthern und Estern haltbar. Aus Brommesityloxyd entsteht mit  $\text{NaOCH}_3$  *Methoxymesityloxyd*,  $\text{H}_3\text{C} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}(\text{OCH}_3):\text{C}(\text{CH}_3)_2$ , Sdp. 167 bis 168°, D.<sub>4</sub><sup>11</sup> = 0,9713, mit Kaliumacetat *Acetoxymesityloxyd*,  $\text{H}_3\text{C} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}(\text{OCO} \cdot \text{C}_2\text{H}_5):\text{C}(\text{CH}_3)_2$ , Sdp.<sub>12</sub> 74°, Sdp. 177°, D.<sub>4</sub><sup>11</sup> 0,9139, welches durch  $\text{H}_2\text{SO}_4$

<sup>1)</sup> Ber. 33, 2981—2983. — <sup>2)</sup> J. pr. Chem. 20, 193. — <sup>3)</sup> Ber. 33, 500—504.

zu *Acetylisobutyryl*,  $C_6H_{10}O_2$ , Sdp.  $116^\circ$ ,  $D_4^{11}$  0,9215, verseift wird. Aus *Acetylisobutyryl* wurden gewonnen mit Phenylhydrazin das *Osa* des *Acetylisobutyryls*,  $C_{18}H_{22}N_4$ , schwefelgelbe Nadeln aus A., Smp.  $117^\circ$  und mit o-Phenylendiamin das *Methylisopropylchinoxalin*,  $C_{12}H_{14}N_2$ , Smp.  $37^\circ$ , Sdp.  $752$   $264^\circ$ . Brommesityloxyd reagiert endlich mit Natriummalonester unter Bildung von *Mesityloxydmalonester* (I),  $C_{13}H_{20}O_6$ , Sdp.  $141^\circ$ ,  $D_4^{11} = 1,064$ , und mit Natriumacetessigester unter Bildung von *Mesityloxydacetessigester* ( $\alpha\beta$ -*Diacetbrenzterebinsäureester*) (II),  $C_{12}H_{18}O_6$ , Sdp.  $132^\circ$ .



C. Harries. Über Oxydation von Oximen ungesättigter Verbindungen<sup>1)</sup>. — Veranlaßt durch eine Mitteilung von Bamberger über die Oxydation des Benzaldoxims teilt Vf. das Folgende vorläufig mit.  $\alpha$ -*Mesityloxydoxim* wird durch salpetrige Säure zu einem *Nitrimin* ( $H_3C)_2C:CH.C(CH_3):N.NO_2$ , oxydiert, durch verd.  $HNO_3$  aber in einen goldgelben Körper,  $C_6H_8N_3O_4$ , Smp.  $127$  bis  $128^\circ$ , übergeführt. Dieser Verb. könnte die Formel I oder die Formel II zukommen. Die Reaktion der Oxydation erinnert die neue Verb. an die Nitrosate und liefert mit 2 Moll. Anilin eine kristallisierende Verb., Smp.  $86$  bis  $88^\circ$ , aus Ligroin. Mesitylnitrimin liefert mit konz.  $HCl$  eine Verb. mit 2 A. Chlor, der vielleicht die Formel III zukommt.



*Benzylidenacetoxim* wird durch Eisessig und Amylnitrit in eine wl. Verb.  $C_{10}H_8N_2O_3$ , Smp.  $210^\circ$ , durch verd.  $HNO_3$  in eine l. Verb., Smp.  $155^\circ$ , übergeführt. Fro.

Ferd. Tiemann. Über das Methyl-2-hepten-4-on-6 und die Synthese einer aliphatischen Isogeraniumsäure. (Veröffentlicht von H. Tigges<sup>2)</sup>). — Das *Methyl-2-hepten-4-on-6* von Barbier und Bouveault wollen Vf. als  $\alpha$ -*Isomethylheptenon* bezeichnen zum Unterschied von einem  $\beta$ -*Isomethylheptenon* von Tiemann und Krüger. Das  $\alpha$ -*Isomethylheptenon* erhält man nach Léser durch Schütteln von Isovaleraldehyd und Aceton und reinigt es nach Vffn. über ein l. hydrosulfonsaures Salz mittels Natriumsulfit und Natriumbicarbonat, aus welchem es durch  $NaOH$  in der Hitze zurückgewonnen wird.  $\beta$ -*Isomethylheptenon* zeigt Sdp.  $10$   $65^\circ$ , Sdp.  $176$  bis  $178^\circ$ ,  $D_4^{17}$  0,8443, entspricht der Formel  $C_8H_{14}O$  und liefert mit Natriumbisulfit ein festes Doppelsalz. Mit Semicarbazid liefert das  $\alpha$ -*Isomethylheptenon* ein *Semicarbazon*,  $C_9H_{17}N_3O$ , Smp.  $113^\circ$ , und ein charakteristisches *Diphenylsemicarbazon*,  $C_{10}H_{22}N_6O_2$ , Smp.  $182^\circ$ . Die leichte Bildung des *Diphenylsemicarbazons*, sowie der hydrosulfonsauren Verb. deuten auf ein  $\alpha\beta$ -u

<sup>1)</sup> Ber. 33, 1999—2001. — <sup>2)</sup> Dasselbst, S. 559—566.

gesättigtes Keton. Bei der Oxydation mit  $\text{KMnO}_4$  und dann mit  $\text{CrO}_3$  entsteht auch aus dem Keton Isovaleriansäure, wodurch die Konstitutionsformel  $(\text{H}_3\text{C})_2\text{CH}.\text{CH}_2.\text{CH}:\text{CH}.\text{CO}.\text{CH}_3$  von Barbier und Bouveault bestätigt wird. — Setzt man  $\alpha$ -Isomethylheptonen mit Bromessigester und Zink um, so erhält man *Oxydihydroisogeraniumsäureäthylester*,  $(\text{H}_3\text{C})_2\text{CH}.\text{CH}_2.\text{CH}:\text{CH}.\text{C}(\text{CH}_3)\text{OH}.\text{CH}_2.\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$ , Sdp.<sub>20</sub> 125 bis 135°, D.<sup>17</sup> = 0,9385. Die diesem Ester entsprechende Säure wird durch Verseifung mit KOH gewonnen und liefert bei der Vakuumdest. unter Abspaltung von  $\text{CO}_2$  und  $\text{H}_2\text{O}$  *Isogeraniolen*,  $(\text{H}_3\text{C})_2\text{CH}.\text{CH}_2.\text{CH}:\text{CH}.\text{C}(\text{CH}_3):\text{CH}_2$ , Sdp. 140 bis 142°, D.<sup>17</sup> = 0,7610, und *Isogeraniumsäure*,  $(\text{H}_3\text{C})_2\text{CH}.\text{CH}_2.\text{CH}:\text{CH}.\text{C}(\text{CH}_3):\text{CH}_2.\text{CO}_2\text{H}$ , Sdp.<sub>14</sub> 151 bis 152°, D.<sup>17</sup> = 0,959, welche bei der Oxydation mit  $\text{KMnO}_4$  und dann mit  $\text{CrO}_3$  zu *Isovaleriansäure* abgebaut wird, womit ihre Konstitution bewiesen ist.

Fro.

H. Carette. Über das Methylnonylketon<sup>1)</sup>. — Das Methylnonylketon reagiert mit Benzaldehyd selbst im Sonnenlicht nicht, in Ggw. von KOH aber entstehen, je nach der Menge KOH und der eingehaltenen Temperatur, verschiedene Prodd. Eine Lsg. von 11 g *Benzaldehyd* und 17 g *Methylnonylketon* in 400 g 75%igem A., der 1 g KOH gelöst enthält, gibt bei 24stündigem Stehen perlmutterglänzende, sehr voluminöse, farblose, bei 41 bis 42° schm. Kristalle der Verb.  $\text{C}_{18}\text{H}_{26}\text{O}$ , Sdp.<sub>35</sub> 245°, unl. in W., l. in A. Dieselbe Verb. entsteht auch, wenn man obige Mischung am Rückflußkühler erhitzt, sowie wenn man bei dieser Rk. 95%igen A. verwendet. Erhitzt man jedoch den Aldehyd und das Keton mit einer Lsg. von 1 g KOH in 100 ccm 95%igem A., so entstehen feine, bei 116° schm. Nadeln, die ein *Dipolymeres* der obigen Verb. darstellen und sich bei 35 mm nicht unzers. destillieren lassen. Die bei 41 bis 42° schm. Verb. geht beim Erhitzen mit 1%iger alkoh. KOH in die bei 116° schm. Verb. über. Läßt man auf das Gemisch des Aldehyds und des Ketons eine Lsg. von 1 g KOH in 250 g 60%igem A. in der Kälte einwirken, so bildet sich ein Öl. Fügt man jetzt 250 g 60%igen A. hinzu und läßt die Fl. lauwarm stehen, so verschwindet das Öl, und man gelangt nach dem Abkühlen zu der bei 41 bis 42° schm. Verb.

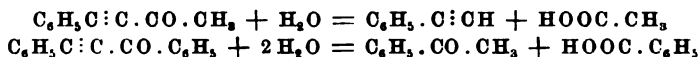
Tr.

Ch. Moureu und R. Delange. Über zwei Ketone mit Acetylenfunktionen, das Acetylönanthyliden und das Benzoylönanthyliden. Überführung in  $\beta$ -Diketone durch Hydratation<sup>2)</sup>. — Aus Önanthylidenchlorid,  $\text{H}_3\text{C}.\text{(CH}_2)_6.\text{CHCl}_2$ , wird nach Desgrez durch KOH das *Önanthyliden*,  $\text{H}_3\text{C}.\text{(CH}_2)_6.\text{C}:\text{CH}$ , bereitet. Der Kohlenwasserstoff wird durch Na in absolutem Ä. in eine Na-Verb. verwandelt und diese mit Säurechloriden umgesetzt. So entsteht *Acetylönanthyliden*,  $\text{H}_3\text{C}.\text{(CH}_2)_4.\text{C}:\text{C}:\text{CO}.\text{CH}_3$ , Sdp.<sub>18</sub> 91 bis 95°, D.<sup>0</sup> 0,8819, welches durch viel  $\text{H}_2\text{SO}_4$  in 15 Stdn. in *Acetylcaproylmethan*,  $\text{H}_3\text{C}.\text{(CH}_2)_4.\text{CO}.\text{CH}_2.\text{CO}.\text{CH}_3$ , Sdp.<sub>22</sub> 105 bis 107°, Smp. — 18°, D.<sup>0</sup> 0,9378, verwandelt wird. Ebenso werden dargestellt *Benzoylönanthyliden*,  $\text{H}_3\text{C}.\text{(CH}_2)_4.\text{C}:\text{C}:\text{CO}.\text{C}_6\text{H}_5$ , Smp. — 5°, Sdp.<sub>19</sub> 177 bis 178°, das Prod. ist indessen nicht ganz chlorfrei, und *Benzoylcaproylmethan*,  $\text{H}_3\text{C}.\text{(CH}_2)_4.\text{CO}.\text{CH}_2.\text{CO}.\text{C}_6\text{H}_5$ , Sdp.<sub>18</sub> 185 bis 186°.

Fro.

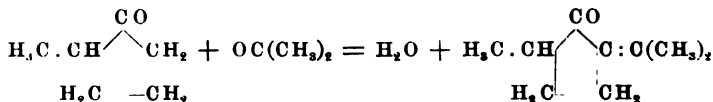
<sup>1)</sup> J. Pharm. Chim. [6] 12, 217—222. — <sup>2)</sup> Compt. rend. 131, 710—712.

Ch. Moureu und R. Delange. Über die Spaltung der Ketone mit Acetylenfunktion durch Alkalien<sup>1)</sup>. — Nachdem Vf. früher festgestellt haben, daß Acetylphenylacetylen in Essigsäure und Phenylacetylen gespalten wird, dagegen Benzoylphenylacetylen in Acetophenon und Benzoesäure zerfällt, wenn diese Stoffe mit Alkali behandelt werden

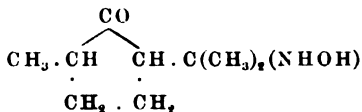


untersuchen sie jetzt die Spaltung von *Acetylönanthyliden* und *Benzoylönanthyliden* durch Alkalien. Vf. finden im ersten Falle als Spaltungsprodd. *Capronsäure*, *Essigsäure*, *Aceton* und *Methylamylketon*, Sdp. 148 bis 152°, dessen Semicarbazon bei 121 bis 123° schm., im letzten Falle dieselben Spaltungsprodd., nur statt der Essigsäure *Benzoesäure*. Der Spaltung dürfte eine Addition von W. vorausgehen, so daß aus dem Acetylönanthyliden das Diketon  $\text{H}_3\text{C}(\text{CH}_2)_4.\text{CO}.\text{CH}_2.\text{CO}.\text{CH}_3$ , aus dem Benzoylönanthyliden das Diketon  $\text{H}_3\text{C}(\text{CH}_2)_4.\text{CO}.\text{CH}_2.\text{CO}.\text{C}_6\text{H}_5$  entstehen, welche in jene Spaltungsprodd. zerfallen. Demnach zers. kochende Alkalien alle Acetylenketone, die meisten in Ketone und Säuren, eines in einen Kohlenwasserstoff und eine Säure. Fro.

L. Bouveault. Synthese von Derivaten des Cyklopentans mit Hilfe von Adipinsäureäthylester. II. Vollständige Synthese des Phorons der Camphersäure<sup>2)</sup>. — Das  $\alpha$ -Methylcyklopentanon, welches Vf. früher beschrieben hat, kondensiert sich mit Aceton durch Natriumäthylat in der Kälte nach der Gleichung:



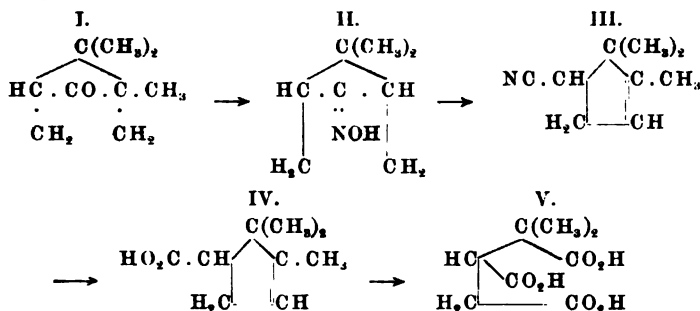
Königs u. Eppens schreiben dem Camphersäurephoron dieselbe Konstitutionsformel zu, die dem Kondensationsprodd. in der obigen Gleichung erteilt wird. In der Tat sind auch beide Prodd. identisch. Das *synthetische Campherphoron*, Sdp.<sub>10</sub> 82 bis 83°, liefert mit Hydroxylamin ein *Hydratoxim*,  $\text{C}_9\text{H}_{14}\text{NOH} + \text{H}_2\text{O}$ , Smp. 117° in der Kapillare, Smp. 125° über Quecksilber. Ein ähnliches Hydratoxim hat Kerp beim Campherphoron beobachtet, Vf. schreibt dieser Verb. die Formel



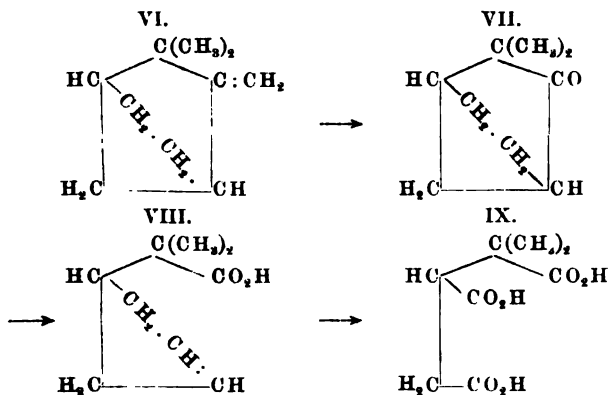
zu. Königs u. Eppens haben gezeigt, daß das Oxim ein Tribromid liefert. Vf. beobachtet am synthetischen Prod. das gleiche. Das Hydratoxim addiert ein Mol. Br und reagiert dann unter Substitution mit einem zweiten Mol. Br nach der Gleichung  $\text{C}_9\text{H}_{14}\text{O} + 2\text{Br}_2 = \text{C}_9\text{H}_{12}\text{Br}_2\text{O} + \text{HBr}$ . Das so bereitete *Tribromid* schm. bei 48° (Königs u. Eppens geben 49 bis 52° an). Fro.

<sup>1)</sup> Compt. rend. 131, 800—803. — <sup>2)</sup> Bull. soc. chim. [3] 23, 160—163; Compt. rend. 130, 415—417.

E. E. Blaise und G. Blanc. Über das Camphenylon<sup>1)</sup>. — Jagelki hat, vom Camphen ausgehend<sup>2)</sup>, über dessen Nitrosit das Camphenylnitrit und *Camphenylon* (I) erhalten. Camphenylon hat Jagelki weiter in das *Oxim* (II) verwandelt und aus diesem durch Entwässerung, Spaltung und Oxydation der Reihe nach *Camphoceensäurenitril* (III), *Camphoceensäure* (IV) und *Dimethyltricarbaldehydsäure* (V) erhalten. Jagelki erklärt diese Rkk., ausgehend von Bredts Camphenformel, nach dem folgenden Schema:

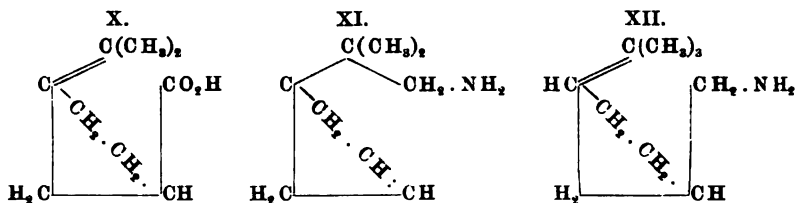


Vff. gehen von der Ansicht aus, daß die Formel der Camphoceensäure (IV) der Formel der *Isolauronolsäure* entspreche, und wiederholen diese Untersuchung. Sie finden dabei, daß statt eines Nitrils wahrscheinlich deren zwei entstehen; denn die Verseifung dieses Nitrils liefert zwei Säuren, von denen keine Beziehungen zur Isolauronolsäure hat, und die Reduktion des Nitrils oder der Nitrile liefert 2 Amine, von denen keines identisch mit den Campholenaminen ist. Hieraus wird geschlossen, daß weder das Nitril noch auch das Camphenylon mehr den Ring des Camphers selbst enthalten. Vff. greifen daher auf die *Camphenformel* (VI) von Wagner zurück und leiten davon das *Camphenylon* (VII) ab. Hieraus ergibt sich für *Camphoceensäure* die Formel VIII, welche gleichfalls erklärt, daß diese Säure zu Dimethyltricarbaldehydsäure (IX) nach folgendem Schema umgewandelt wird.



<sup>1)</sup> Bull. soc. chim. [3] 23, 164—178. — <sup>2)</sup> Ber. 32, 1498; JB. f. 1899, S. 2005.

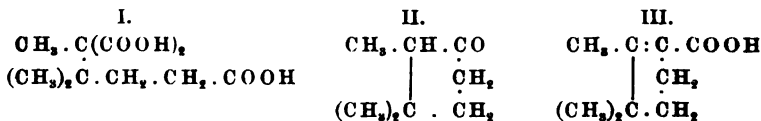
Die der Camphoceensäure isomere ungesättigte Säure würde dann der Formel X und die beiden Amine den Formeln XI und XII entsprechen. Die Darst. des Camphenylons von Jagelki modifizieren Vff. wie folgt: 100 g  $\text{NaNO}_2$  in konz. Lsg. werden überschichtet mit 50 g Camphen in 500 ccm P.Ä. und allmählich in Eiskühlung mit 100 ccm Eisessig und 2 bis 3 g W. versetzt. Die Zugabe des Eisessigs dauert 3 bis 4 Stdn. Die oben schwimmende Lsg. wird abgehoben, getrocknet und destilliert, bis nur das Nitrit hinterbleibt. Das Nitrit, mit KOH verseift, liefert *Camphenylon*, Smp.  $37^\circ$ , dessen Semicarbazon bei  $224^\circ$  schm. Noch einfacher ist es,  $\text{NO}_2$  auf Camphen einwirken zu lassen und so *Camphenylnitrit*, Smp.  $66^\circ$ , und aus diesem Camphenylon zu erhalten.



Bei der Einw. von Hydroxylamin auf Camphenylon erhalten Vff. neben etwas *Isoborneol* das *Camphenylonoxim*,  $\text{C}_9\text{H}_{14}\text{NOH}$ , Smp. 109 bis  $110^\circ$ , welches mit Acetylchlorid *Camphoceensäurenitril*,  $\text{C}_8\text{H}_{12}\text{CN}$ , liefert. Der Sdp. des Nitrils ist nicht konstant, wie schon Jagelki bemerkt hat. Durch Na und A. wird das Nitril red. und liefert dabei 2 Amine, die durch Kristallisation ihrer Chlorhydrate getrennt werden:  $\alpha$ -*Camphocenamin*,  $\text{C}_8\text{H}_{13} \cdot \text{CH}_2\text{NH}_2$ , Sdp. 204 bis  $205^\circ$ , dessen Chlorhydrat bei  $225^\circ$  schm., Chloroplatinat,  $(\text{C}_8\text{H}_{13}\text{CH}_2\text{NH}_2\text{HCl})_2\text{PtCl}_4$ , dessen Harnstoff,  $\text{H}_2\text{N} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}_2\text{C}_8\text{H}_{13}$ , bei  $118^\circ$  und dessen Oxamid,  $(\text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}_8\text{H}_{13})_2$ , bei  $148^\circ$  schm., und  $\beta$ -*Camphocenamin*, Sdp.  $195^\circ$ , dessen Chlorhydrat bei 175 bis  $176^\circ$ , dessen Harnstoff bei 106 bis  $107^\circ$ , dessen Oxamid bei 106 bis  $107^\circ$  und dessen Pikrat bei  $178^\circ$  schm. Die Verseifung des Nitrils liefert die *Camphoceensäure* (Smp.  $54^\circ$  von Jagelki) und eine isomere flüssige Säure, deren Salz  $\text{C}_9\text{H}_{13}\text{O}_2\text{Ag}$  analysiert wurde.

Fro.

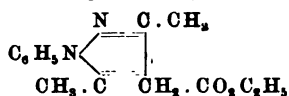
William A. Noyes. Über die Camphersäure. Synthese des 2,3,3-Trimethylcyklopentanons, eines Campherderivats<sup>1)</sup>. — Aus natrium-methylmalonsäurem Äthyl und bromisocaproonsäurem Äthyl erhält man in geringer Ausbeute einen *Ester*,  $\text{C}_{16}\text{H}_{26}\text{O}_6$ , Sdp.<sub>15–16</sub> 170 bis  $180^\circ$ , welcher zu reiner 2,3,3-Tetramethylhexan-1,2',6-säure,  $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}_6$ , verseift wird. Die neue Säure (I) beginnt sich bei  $175^\circ$  zu zers., schm. bei 185 bis  $190^\circ$  und geht bei 190 bis  $200^\circ$  quantitativ in  $\alpha\beta\beta$ -Trimethylgladipinsäure über.



<sup>1)</sup> Ber. 33, 54–58; Amer. Chem. J. 23, 128–135.

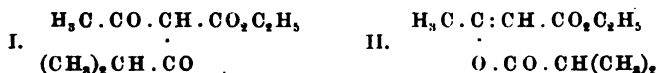
Die Trimethyladipinsäure liefert bei der Dest. ihres Ca-Salzes ein *Keton* (II), Sdp. 160 bis 180°, dessen *Oxim*, Nadeln aus Ligroin, Smp. 104°,  $C_8H_{15}NO$ , identisch ist mit dem Ketoxim aus  $\alpha$ -hydroxyciscampholytischer Säure. Vf. schreibt daher der *ciscampholytischen Säure* (*Iso-lauronolsäure*) die Formel III zu. Vf. betrachtet die Synthese als eine Stütze der älteren Camphersäureformel von Perkin und der Campherformel von Bouveault und knüpft daran theoretische Betrachtungen über die Abbauprodukt des Camphers. *Fro.*

F. March. Einwirkung von Monochloressigestern auf Natriumacetylaceton<sup>1)</sup>. — Je nach Verwendung des Äthylesters oder des Methyl-esters der Chloressigsäure entstehen mit Natriumacetylaceton  $\beta\beta$ -*Di-acetylpropionsäureäthylester*,  $(H_3C.CO)_2CH.CH_2.CO_2C_2H_5$ , Sdp.<sub>24</sub> 146 bis 147°, und  $\beta\beta$ -*Diacetylpropionsäuremethylester*,  $(H_3C.CO)_2CH.CH_2.CO_2CH_3$ , Sdp.<sub>24</sub> 130 bis 132°. Mit Phenylhydrazin liefert der Äthylester *Phenyl dimethylpyrazoleessigsäureäthylester*, Smp. 88°:

*Fro.*

Ludwig Knorr. Über eine bequeme Methode zur Darstellung des Acetonylacetons<sup>2)</sup>. — Werden 100 Tle.  $\beta$ -Diacetbernsteinsäureester mit 600 Tln. 20%iger Pottaschelsg. 1 Stde. unter Rückfluß gekocht, so erhält man 76 bis 80 Proz. der Theorie an *Acetonylaceton*,  $H_3C.CO.CH_2.CH_2.CO.COCH_3$ , Sdp.<sub>750</sub> 191°, Sdp.<sub>500</sub> 178°, Sdp.<sub>150</sub> 137°, D.<sub>4</sub><sup>20</sup> 0,973, Smp. — 9°. *Fro.*

L. Bouveault. Verfahren zur Synthese des höheren Homologen des Acetessigesters und Acetylacetons<sup>3)</sup>. — Durch Einw. von Isobutyrylchlorid auf Natriumacetessigester erhält man zwei isomere Verbb. I und II, deren erstere in Alkali l. ist, deren letztere nicht.



Durch Behandlung mit Alkali erhält man die Verb. II rein vom Sdp.<sub>15</sub> 117°. Da sich die Verb. I, der *Isobutyrylacetessigester*, Sdp.<sub>14</sub> 114°, aus Alkali nicht wiedergewinnen läßt, wird er besser aus dem Rohprod. mit Barytwasser ausgezogen und aus diesem durch HCl gefällt. Wird der Isobutyrylacetessigester mit gleichen Tln. W. und HCl im Rohr auf 140 bis 150° erhitzt, so zerfällt er in A., CO<sub>2</sub>, Essigsäure und *Methylisopropylketon*,  $H_3C.CO.CH(CH_3)_2$ , wird bei dieser Rk. aber statt HCl nur W. verwendet, so zerfällt der Ester in A., CO<sub>2</sub> und *Isobutyrylaceton*,  $H_3C.CO.CH_2.CO.CH(CH_3)_2$ , Sdp. 168°, welches ein blaues Kupfersalz liefert. Erhitzt man endlich den Isobutyrylacetessigester mit 1 Mol. Alkali, so liefert er essigsäures Salz und *Isobutyrylessigester*,  $(H_3C)_2CH.CO.CH_2.CO_2C_2H_5$ , Sdp.<sub>16</sub> 93 bis 94°, welcher bei weiterer Verseifung in A., Kohlensäure und Methylisopropylketon gespalten wird. *Fro.*

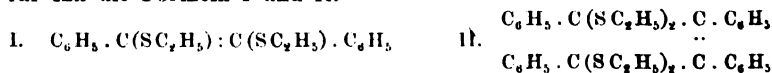
<sup>1)</sup> Compt. rend. 130, 1192—1194. — <sup>2)</sup> Ber. 33, 1219. — <sup>3)</sup> Compt. rend. 131, 45—48.



## Sulfone.

Dioscoride Vitali. Beitrag zum chemisch-toxikologischen Studium des Sulfonals und analoger Verbindungen<sup>1)</sup>. — In der ersten Mitteilung gibt Vf. ein Verfahren zur Isolierung des *Sulfonals* aus Gemengen, das im wesentlichen in Eindampfen, Aufnehmen mit A., wieder Eindampfen und Ausschütteln des alkalisch gemachten Rückstandes mit Ä. besteht. Die Erkennung des Sulfonals nach Schwartz und Vulpius hält Vf. nicht für ausreichend und gibt in der zweiten Mitteilung eine Methode an, bei welcher Sulfonal durch Schmelzen mit KOH zerstört wird. Aber auch diese Methode ist nicht charakteristisch, da andere S-haltige Verbb. dieselbe Rk. geben. *Trional* und *Tetronal* unterscheiden sich vom Sulfonal in Kristallform und Smp. Fro.

Theodor Posner. Zur Kenntnis der Disulfone. IV. Die Mercaptole und Sulfone der Diketone<sup>2)</sup>. — Manche Diketone bilden mit Mercaptanen Dimercaptole, welche zu Tetrasulfonen oxydiert werden können, manche Diketone bilden aber nur Monomercaptole, welche zu Ketodisulfonen oxydiert werden. Aller Carbonylsauerstoff wird ersetzt in  $\gamma$ -Diketonen, im Diacetyl und Acetylaceton. Die Hälfte des Carbonylsauerstoffs wird aber nur ersetzt, wenn in  $\alpha$ - oder  $\beta$ -Diketonen bei einem der den Carbonylen benachbarten Methyl-Substitution eingetreten ist. Acetylpropionyl, Methylacetylaceton und Benzoylaceton liefern nur Monomercaptole und Ketodisulfone. Aus Diacetyl erhält man mit Äthylmercaptan durch HCl-Gas 2,2,3,3-Tetrathioäthylbutan (*Diacetyldimercaptol*),  $\text{H}_3\text{C} \cdot \text{C}(\text{SC}_2\text{H}_5)_2 \cdot \text{C}(\text{SC}_2\text{H}_5)_2 \cdot \text{CH}_3$ , welches durch  $\text{KMnO}_4$  zu 2,2,3,3-Tetraäthylsulfonbutan (*Diacetyltetrasulfon*),  $\text{C}_{12}\text{H}_{26}\text{S}_4\text{O}_8$ , Smp. 76 bis 81°, oxydiert werden kann. Aus Acetylpropionyl wird dargestellt 2,2-Dithioäthyl-pentan-3-on (*Acetylpropionylmonomercaptol*),  $\text{H}_3\text{C} \cdot \text{C}(\text{SC}_2\text{H}_5)_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_3$ , und 2,2-Diäthylsulfonpentan-3-on (*Acetylpropionyldisulfon*),  $\text{C}_9\text{H}_{18}\text{O}_5\text{S}_2$ , Smp. 48 bis 49°. Acetylisobutyryl liefert analog 2,2-Diäthylsulfon-4-methylpentan-3-on (*Acetylisobutyryldisulfon*),  $\text{H}_3\text{C} \cdot \text{C}(\text{SO}_2\text{C}_2\text{H}_5)_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}(\text{CH}_3)_2$ . Benzil liefert in Ggw. von  $\text{ZnCl}_2$  1,2-Diphenyl-1-dithioäthyl-äthan-2-al (*Benzilmonomercaptol*),  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C}(\text{SC}_2\text{H}_5)_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ , Smp. 59,5 bis 60°, Sulfon wurde nicht isoliert. Benzoin reagiert in Eisessiglösung gleichfalls mit Äthylmercaptan und HCl in Ggw. von  $\text{ZnCl}_2$  und liefert Nadeln der Zus.  $\text{C}_{18}\text{H}_{26}\text{S}_2$ , Smp. 104 bis 105°. Vf. nennt diesen Körper *Anhydrobenzoinmercaptol* und diskutiert für ihn die Formeln I und II.

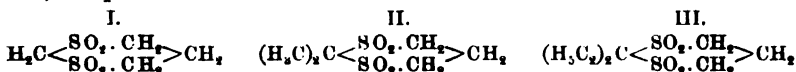


Aus Acetylaceton wird dargestellt 2,2,4,4-Tetrathioäthylpentan (*Acetylacetondimercaptol*),  $\text{H}_3\text{C} \cdot \text{C}(\text{SC}_2\text{H}_5)_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}(\text{SC}_2\text{H}_5)_2 \cdot \text{CH}_3$  und 2,2,4,4-Tetraäthylsulfonpentan (*Acetylacetontetrasulfon*),  $\text{C}_{13}\text{H}_{28}\text{S}_4\text{O}_8$ , Kristalle, die bei 98° sintern und bei 111° geschmolzen sind. Aus Methylacetylaceton werden erhalten 2-Dithioäthyl-3-methyl-pentan-4-on (*Methylacetylacetonmonomercaptol*),  $\text{H}_3\text{C} \cdot \text{C}(\text{SC}_2\text{H}_5)_2 \cdot \text{CH}(\text{CH}_3) \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$ , und 2-Diäthyl-

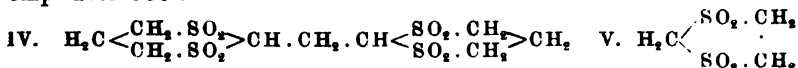
<sup>1)</sup> Boll. chim. farm. 39, 461—462 u. 497—503; Chem. Centr. 71, II, 646—647. — <sup>2)</sup> Ber. 33, 2983—2993.

*sulfon-3-methylpentan-4-on* (*Methylacetylacetonketodisulfon*),  $C_{10}H_{20}S_2O_5$ , Smp. 122 bis 123°. Benzoylacetone liefert in Ggw. von Chlorzink *1-Phenyl-3-dithioäthylbutan-1-al* (*Benzoylacetone monomercaptol*),  $C_6H_5.CO.CH_2.C(SC_2H_5)_2.CH_3$ , welches, allerdings mit Vorsicht, zu *1-Phenyl-3-diäthylsulfonbutan-1-al* (*Benzoylacetoneketodisulfon*),  $C_{14}H_{20}S_2O_5$ , Smp. 109 bis 111°, oxydiert werden kann. Acetonylacetone vereinigt sich mit Mercaptan zu *2,2,5,5-Tetrathioäthylhexan* (*Acetonylacetone dimercaptol*),  $H_3C.C(SC_2H_5)_2.CH_2.CH_2.C(SC_2H_5)_2.CH_3$ , aus welchem man *2,2,5,5-Tetraäthylsulfonhexan* (*Acetonylacetone tetrasulfon*),  $C_{14}H_{20}S_4O_8$ , Smp. 200 bis 201°, erhalten kann. Ebenso erhält man aus Dimethylacetylacetone *2-Methyl-3,3,6,6-tetrathioäthylheptan* (*Dimethylacetylacetone dimercaptol*),  $(H_3C)_2CH.C(SC_2H_5)_2.CH_2.CH_2.C(SC_2H_5)_2.CH_3$ , und *2-Methyl-3,3,6,6-tetraäthylsulfonheptan* (*Dimethylacetylacetone tetrasulfon*),  $C_{16}H_{24}S_4O_8$ , Smp. 129 bis 131°. Alle Ketodisulfone reagieren nicht mit den üblichen Ketonreagenzien. Fro.

A. Kötze. Beweglichkeit der Wasserstoffatome in den Disulfonen, Trisulfonen und Tetrasulfonen<sup>1)</sup>. — Vf. beschäftigt sich mit denjenigen Sulfonen, welche zwei Sulfongruppen an das gleiche Kohlenstoffatom gekettet enthalten. Aus *Tetramethylendisulfon* (I) erhält Vf. durch Alkylierung *2,2-Dimethyltetramethylendisulfon* (II), Smp. 245° (Autenrieth und Wolff geben 246° an), und *2,2-Diäthyltetramethylendisulfon* (III), Smp. 209°.



Weder salpetrige Säure, noch Diazobenzolhydrat, noch Aldehyde vermögen mit den beweglichen Wasserstoffatomen jener Disulfone zu reagieren. Nur Formaldehyd tritt in eine solche Rk. ein, indem stets 2 Moll. Sulfon mit 1 Mol. Formaldehyd unter Bildung von Tetrasulfonen reagieren, z. B.  $H_2C:O + 2 H_2C(SO_2C_2H_5)_2 = H_2O + (H_5C_2SO_2)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH(SO_2C_2H_5)_2$ . Ähnlich reagieren nach Knoevenagel Malonester und Acetessigester mit Formaldehyd. Formaldehyd vereinigt sich mit Methylendiäthylsulfon beim Kochen der Lsg., besser in Ggw. von Piperidin oder Diäthylamin zum *Tetraäthyltetrasulfon*,  $(H_5C_2SO_2)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH(SO_2C_2H_5)_2$ , Smp. 154°. Analog erhält man *Tetrapropyltetrasulfon*,  $C_{16}H_{32}S_4O_8$ , Smp. 156 bis 157°, *Tetraisopropyltetrasulfon*,  $C_{16}H_{32}S_4O_8$ , Smp. 129,5°, und *Di-trimethyltetrasulfon* (IV),  $C_9H_{16}S_4O_8$ , Smp. über 300°.



*Trimethylendisulfon* (V) wird durch Diäthylamin zu *Oxäthylsulfon-methylensulfinsäure*,  $HO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot SO_3 \cdot CH_2 \cdot SO_3H$ , aufgespalten, beim Kochen mit Formaldehyd aber zu einer Verb. zwischen 1 Mol. Trimethylentrisulfon + 2  $H_2C:O$ , Smp. 238°, vereinigt. Halogene treten in die Tetrasulfone für die den Sulfongruppen benachbarten Wasserstoffatome ein. So erhält man aus Tetraäthyltetrasulfon das *Dibrom-tetraäthyltetrasulfon*,  $(H_5C_2SO_2)_2CBr \cdot CH_2 \cdot CBr(SO_2C_2H_5)_2$ , Smp. 176°.

<sup>1)</sup> Ber. 33, 1120—1127.

welches durch verd. Alkalien übrigens leicht in Tetraäthyltetrasulfon zurückverwandelt wird. Verd. NaOH (5 bis 15 Proz.) spaltet die Tetrasulfone auch beim Erhitzen nicht. Erwärmt man aber die Tetrasulfone mit NaOH (15 bis 20 Proz.) im Rohre auf 100°, so spalten sie sich unter Rückbildung der Disulfone, z. B.  $(\text{H}_5\text{C}_2\text{SO}_2)_2\text{CH}.\text{CH}_2.\text{CH}(\text{SO}_2\text{C}_2\text{H}_5)_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{H}_2\text{CO} + 2\text{CH}_2(\text{SO}_2\text{C}_2\text{H}_5)_2$ . Die gleiche Rk. tritt zunächst ein, wenn Tetrasulfone mit Alkali und Halogenalkyl alkyliert werden sollen. So erhielt man aus Tetraäthyltetrasulfon, Jodmethyl und NaOH *Sulfonal*, indem das erst zurückgebildete Disulfon methyliert wurde:  $\text{CH}_2(\text{SO}_2\text{C}_2\text{H}_5)_2 + 2\text{NaOH} + 2\text{JCH}_3 = (\text{H}_3\text{C})_2\text{C}(\text{SO}_2\text{C}_2\text{H}_5)_2 + 2\text{NaJ} + 2\text{H}_2\text{O}$ . Leitfähigkeitsversuche ergaben, daß *Methylendiäthylsulfon*,  $\text{CH}_2(\text{SO}_2\text{C}_2\text{H}_5)_2$ , und *Äthylidendiäthylsulfon*,  $\text{H}_3\text{C}.\text{CH}(\text{SO}_2\text{C}_2\text{H}_5)_2$ , nur sehr wenig dissoziiert sind, dagegen erweist sich das *Diäthylsulfon-monophenylsulfonmethan*,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_2.\text{CH}(\text{SO}_2\text{C}_2\text{H}_5)_2$ , von Fromm durch die Leitfähigkeit als eine sehr starke einbasische Säure. Fro.

### Kohlehydrate. Tetrosen, Pentosen und Hexosen.

R. S. Morrell und J. M. Crofts. Einwirkung von Wassertoff-superoxyd auf Kohlehydrate in Gegenwart von Eisenoxydulsalzen<sup>1)</sup>. — Die Vff. haben früher gezeigt, daß bei Einw. von  $\text{H}_2\text{O}_2$  auf Kohlehydrate bei Anwesenheit kleiner Mengen Eisenoxydulsalze *Oson* entstehen. Wirken diese Agenzien nun auf Rohrzucker, so wird derselbe durch neutrales  $\text{H}_2\text{O}_2$  zuerst invertiert, und die gebildeten Prodd. Glucose und Lävulose werden dann zu *Glucoson* oxydiert. Kaliumpersulfat wirkt auf Glucose in demselben Sinne wie  $\text{H}_2\text{O}_2$ . In gleicher Weise wird *Rhamnose* zu *Rhamnoson* oxydiert. Bsch.

Bendix. Gärung schwer vergärbarer Zuckerarten<sup>2)</sup>. — Die Gärung läßt sich dadurch einleiten, daß man Lsgg. solcher Zuckerarten mit *Pankreas*-, *Milz*-, *Ovarium*- oder *Darmpulver* versetzt und dann Hefe hinzufügt. Da alle diese Körper peptonreich sind, so wurde versucht, dieses zusammen mit Hefe zur Vergärung anzuwenden. *Xylose*, *Rhamnose*, *Arabinose* konnten auf diese Weise zur Vergärung gebracht werden. Auch einige Darmbakterien des Menschen waren imstande, obige Zuckerarten zu vergären, andere pathogene, wie Cholera- und Typhusbazillen, vermochten es nicht. Bsch.

Napias. Einwirkung des Milzbrandbazillus auf die Kohlehydrate<sup>3)</sup>. — Der *Milzbrandbazillus* greift nach Vf. Stärke- und Zuckerarten leicht an, indem er aus ihnen eine fixe Säure, *Milchsäure*, und eine flüchtige Säure, *Essigsäure*, bildet. Ist die kohlehydrathaltige Nahrung gering geworden oder besteht sie aus schwer angreifbaren Substanzen (Stärke), so bemächtigt sich das Bakterium der gebildeten Milchsäure und zersetzt diese in zwei Phasen: es entsteht zunächst Essigsäure, die dann in zweiter Phase in  $\text{CO}_2$  übergeführt wird. Was die proteolytischen und amylolytischen Eigenschaften des Milzbrand-

<sup>1)</sup> Chem. Soc. J. 77, 1219—1221. — <sup>2)</sup> Zeitschr. phys. diät. Therap. 1900; Berl. klin. Wochenschr. 37, Literaturauszüge, S. 17—18; Ref. Chem. Centr. 71, I, 1136. — <sup>3)</sup> Ann. Inst. Pasteur 14, 232—247; Ref. Chem. Centr. 71, I, 1299.

bazillus anlangt, so verhalten sich die virulente Form desselben und die Vaccins, die sich davon ableiten, umgekehrt: die proteolytischen Eigenschaften treten bei den virulenten Formen, die amylolytischen bei den abgeschwächten Kulturen stärker hervor.

Bach.

W. Alberda van Ekenstein und C. A. Lobry de Bruyn. Über einige neue, zur Zuckerklasse gehörige Derivate<sup>1)</sup>. — Vf. beschreiben die Eigenschaften folgender Verbb. *Tribenzalsorbit* entsteht bei Einw. von Benzaldehyd und konz. HCl auf Sorbit bei Wasserbadwärme. Viel leichter in Aceton l. als die Mono- und Dibenzalverb. Smp. 185°,  $[\alpha]_D + 30^\circ$  in 0,4%iger Chlf.-Lsg. Beim Kochen mit  $H_2SO_4$  und Phenylhydrazin entsteht daraus Benzalphenylhydrazon. Vf. haben das Verhalten der drei Nitrobenzaldehyde gegen Mannit, Sorbit, Dulcit geprüft, um zu sehen, ob sich vielleicht die eine oder andere Verb. zur Trennung von Hexitgemischen eignet. Mit allen drei Aldehyden reagierte nur d-Mannit, die Versuche mit Dulcit verliefen negativ, d-Sorbit gab ein Kondensationsprod. mit  $p-C_6H_4(NO_2)COH$ . Die aus Mannit und den drei Nitrobenzaldehyden erhaltenen Verbb. zeigen folgende Eigenschaften. o-Verb. Smp. 214°,  $[\alpha]_D - 59^\circ$ , m-Verb. Smp. 247°,  $[\alpha]_D - 30^\circ$ , p-Verb. Smp. 162°,  $[\alpha]_D - 16^\circ$ . Verb. aus Sorbit und p-Nitrobenzaldehyd schm. bei 150°,  $[\alpha]_D - 58^\circ$ . Das Drehungsvermögen wurde in 0,4%iger Chlf.-Lsg. ermittelt. Die beim Abdampfen von l-Gulonsäure mit  $C_6H_5COH$  in Ggw. von HCl im Vakuum bei gewöhnlicher Temperatur bereitete Monobenzalverb. kristallisiert besonders gut aus Methylalkohol. Sie bildet kristallisierte Na- und K-Salze, Smp. 174°,  $[\alpha]_D - 67^\circ$  in 1%iger methylalkoh. Lsg. Dibenzalverb. der l-Idosaccharinsäure, analog der vorigen Verb. dargestellt. Smp. 211°,  $[\alpha]_D - 27^\circ$  in 0,4%iger methylalkoh. Lsg. K-, Na-Salze sind sirupös. Die in einer früheren Mitteilung<sup>2)</sup> als Triformalidite bezeichneten Verbb. sind Diformalidite,  $C_6H_{16}O_6$ . Xylotrioxyglutarsäure gibt eine sehr gut kristallisierende Monoformalverb.,  $C_6H_8O_7 + H_2O$ , Smp. 242°. Bildet gut kristallisierte saure und neutrale Salze. Diformal-l-gulonsäure,  $C_8H_{12}O_7$ , Smp. 177°,  $[\alpha]_D - 88^\circ$  in 1%iger alkoh. Lsg. Diformal-l-idonsäure,  $C_8H_{12}O_7$ , Smp. 226°,  $[\alpha]_D - 54^\circ$  in 0,4%iger methylalkoh. Lsg. l-Gulosebenzylphenylhydrazon, Smp. 124°,  $[\alpha]_D - 24^\circ$  in 0,5%iger methylalkoh. Lsg.

Tr.

N. Schoorl. Die Ureide, die sich von Zuckern ableiten<sup>3)</sup>. — Von anderer Seite war versucht worden, etwaigen im Harn enthaltenen Milchsucker durch den kristallisierten Dibenzaldulcit nachzuweisen. Zu diesem Zweck war mit Milchsucker versetzter Harn in Ggw. von HCl erhitzt und der invertierte Zucker nach der Reduktion mittels NaHg mit  $C_6H_5COH$  und HCl behandelt worden. Ein etwaiges Gemisch der Benzalverb. des Dulcits und des Sorbits hätte sich mittels Chlf. trennen lassen. Der beabsichtigte Versuch blieb ungewiß. Um nun festzustellen, ob die durch Inversion unter der Einw. von HCl entstandenen Zucker mit Harnstoff in Verb. treten und so der reduzierenden Wirkung des NaHg entgangen sind, ließ Vf. Glucose auf Harnstoff in Ggw. verd. Säuren bei gewöhnlicher bzw. höherer Temperatur einwirken. Zu diesem

<sup>1)</sup> Rec. trav. chim. Pays-Bas 19, 178—182. — <sup>2)</sup> Dasselbst, S. 8. —

<sup>3)</sup> Dasselbst, S. 398—400.

Zwecke löste Vf. 10 g Glucose und 2,5 g Harnstoff in 50 ccm 5%iger  $\text{H}_2\text{SO}_4$  und bestimmte nach verschieden langem Stehen das Drehungsvermögen der Fl. Zu Beginn betrug z. B. dasselbe  $20^\circ 21'$ , nach 48 Stunden  $17^\circ 40'$ , nach 580 Stunden  $7^\circ 0'$ . Wird  $\text{H}_2\text{SO}_4$  mit  $\text{BaCO}_3$ , die überschüssige Glucose durch Vergärung entfernt, so setzt die eingedampfte Fl. nach einiger Zeit eine neue Verb.,  $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_5 \cdot \text{NCONH}_2$ , ab. Dieselbe wird aus verd. A. umkristallisiert, Smp.  $206^\circ$ , ll. in W., wl. in A.,  $[\alpha]_D - 23^\circ$  in 1%iger Lsg. bei  $15^\circ$ . Beim Kochen der wäss. Lsg. bleibt die Drehung fast konstant, Erhitzen mit verd. Säuren macht sie positiv, d. h. die Rk. zwischen Glucose und Harnstoff ist auch umkehrbar. Dieser Glucoseharnstoff red. Fehlingsche Lsg., aber langsamer als reine Glucose. Mit Phenylharnstoff erhält man eine analoge Verb.,  $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_5 \cdot \text{NCONH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ , Smp.  $223^\circ$ ,  $[\alpha]_D - 55^\circ$  in 1%iger Lsg. Wie Glucose verhalten sich dem Harnstoff und dessen Derivaten gegenüber auch Milchzucker, Galactose, Mannose, Arabinose und Xylose. Tr.

G. Halphen. Beitrag zur Analyse von zuckerhaltigen Stoffen<sup>1)</sup>. — Raczkowski<sup>2)</sup> hat ein Verfahren empfohlen, um in einem Gemisch von Saccharose, Glucose und Invertzucker das Verhältnis der einzelnen Bestandteile, das Reduktionsvermögen, sowie die Ablenkung vor und nach der Inversion bestimmen zu können. Da man aber nach der Vorschrift des genannten Autors eine mehr oder weniger gefärbte Fl. erhält, welche die Polarisation erschwert, so hat Vf. das genannte Verfahren in folgender Weise abgeändert. Die zuckerhaltige Substanz (30 g) bringt man in einen Kolben (300 ccm) mit W. und  $\text{CaCO}_3$  zusammen, schüttelt, gibt nach etwa 10 Minuten so viel neutrales essigsäures Blei hinzu, solange dieses Reagens noch eine Fällung zeigt, vermehrt die Menge des Bleiacetats dann noch um 3 bis 4 ccm, füllt auf 300 ccm auf, schüttelt und dekantiert nach dem Absitzen die geklärte Fl. durch ein trockenes Filter. Ein Teil dieser Fl. dient direkt zur Bestimmung der reduzierenden Zuckerarten, ein anderer Teil zur Polarisation, ein dritter Teil wird invertiert, während man einen vierten Teil (50 ccm) bis auf 5 ccm einengt, dann unter Rühren eintrocknet und schließlich mit 0,5 ccm  $\text{HCl}$  und A. versetzt. Nach 1 bis 2 Stunden dekantiert man die klare Fl., wäscht mit A. und verfährt dann weiter nach den Angaben von Raczkowski. Tr.

Otto Schönrock. Über die Abhängigkeit der spezifischen Drehung des Zuckers von der Temperatur<sup>3)</sup>. — Um eine Normalbestimmung des Hundertpunkts der Ventzkeschen Zuckerskala ausführen zu können, ist es nötig, daß man zunächst die Abhängigkeit der spezifischen Drehung des Zuckers von der Temperatur genau ermittelt, zumal die bisherigen Arbeiten zu sehr verschiedenen Ergebnissen geführt haben. Die Versuche des Vfs. zeigen, daß in der Nähe von  $20^\circ$  sich  $[\alpha]$  linear mit  $t$  ändert. Man kann also die Abhängigkeit der spez. Drehung von der Temperatur durch die Formel  $[\alpha]_t = [\alpha]_D [1 - \delta (t - 20)]$  ausdrücken. Der Temperaturkoeffizient  $\delta$  ist positiv, d. h.  $[\alpha]$  nimmt mit wachsendem  $t$  ab. Für Natriumlicht bei Temperaturen zwischen 10 und  $32^\circ$  wurde  $\delta$  für nahezu normale Lsgg. ermittelt. Derselbe beträgt bei  $20^\circ$

<sup>1)</sup> J. Pharm. Chim. [6] 12, 12—14. — <sup>2)</sup> Monit. scientif. [4] 10, 19: vgl. JB. f. 1896, S. 2272. — <sup>3)</sup> Zeitschr. physik. Chem. 34, 87—107.

$\delta = 0,000217 \pm 0,000009$ . Ob man als Faktor von  $\delta$   $[\alpha]_{17,5}$  oder  $[\alpha]_{20}$  einführen will, ist bei der geringen Veränderlichkeit gleichgültig. Es ist für Zuckerlsgg., deren Konz. annähernd  $c = 26$  ist, bei Temperaturen  $t$  zwischen 10 und  $32^\circ$ :

$$[\alpha]_t^D = \frac{100 \cdot \alpha_t^D}{l_t \cdot d_t} = \frac{100 \cdot \alpha_t^D}{l_t c_t} = [\alpha]_{20}^D - [\alpha]_{20}^D \cdot 0,000217 \cdot (t - 20). \quad Tr.$$

J. Katz. Vereinfachung der quantitativen Zuckerbestimmung nach Allihn<sup>1)</sup>. — Es handelt sich hierbei um die von Pflüger, sowie auch von Freyer empfohlene Vereinfachung, direkt das  $\text{Cu}_2\text{O}$  zur Wägung zu bringen. Vf. teilt eine Tabelle mit, bei der man aus der  $\text{Cu}_2\text{O}$ -Menge sofort die Zuckermenge ablesen kann. Tr.

Utz. Quantitative Zuckerbestimmung der Zuckerarten mittels Fehlingscher Lösung<sup>2)</sup>. — Vf. bespricht die verschiedenen zur Zuckerbestimmung benutzten Methoden. Die Titration mittels Fehlingscher Lsg. ist umständlich, läßt sich daher besser durch die Allihnsche gewichtsanalytische Methode ersetzen. Als eine zeitersparende Modifikation dieser Allihnschen Methode ist diejenige von Fahrnsteiner anzusehen, bei der das Kupferreduktionsprod. durch 3 bis 4 Minuten langes Erhitzen im Luftstrom in  $\text{CuO}$  verwandelt und als solches gewogen wird. Lehmann löst das  $\text{Cu}_2\text{O}$  in heißer  $\text{HNO}_3$ , beseitigt mittels Harnstoff  $\text{N}_2\text{O}_3$  und bestimmt  $\text{Cu}$  titrimetrisch. Nach de Haën wird die saure  $\text{Cu}$ -Lsg. mit JK versetzt und das ausgeschiedene Jod mit  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  titriert  $[\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 + 2\text{JK} = \text{CuJ} + \text{J} + 2\text{NO}_3\text{K}]$ . Bei reichlicher Zuckermenge bestimmt man den  $\text{Cu}$ -Gehalt nicht im ausgefällten  $\text{Cu}_2\text{O}$ , sondern das nicht red.  $\text{Cu}$  in einem aliquoten Teile des Filtrats von  $\text{Cu}_2\text{O}$ . Zu dieser letztgenannten Methode gibt Vf. eine Modifikation. Er sammelt das  $\text{Cu}_2\text{O}$ , löst es in  $\text{HNO}_3$  und behandelt dann die  $\text{Cu}$ -Lsg. wie oben. Tr.

P. Portier. Über die Glycolyse verschiedener Zucker<sup>3)</sup>. — Die Glucose wird von aseptisch aufgesammeltem Blute vermindert und verschwindet vollständig mehr oder weniger rasch gemäß der Temperatur, bei der das Blut aufbewahrt wird. Vf. hat nun weiter geprüft, welches Schicksal andere Zuckerarten, die man dem Blut zufügt, erleiden. Es ergab sich, daß in Ggw. von Hunde- und Kaninchenblut *Galactose*, *Lävulose* und *Maltose* der Glycolyse unterliegen. *Saccharose*, *Lactose* und *Xylose* blieben unverändert. Tr.

E. Hédon. Über die Darmresorption von Zuckern<sup>4)</sup>. — Vf. hat früher gezeigt, daß zwischen der diuretischen Wirksamkeit verschiedener Zuckerarten und ihren Mol.-Geww. eine Beziehung besteht. Vf. hat nun die Resorption verschiedener Zucker in 52%iger Lsg. studiert, um die Beziehung zwischen Resorption und Mol.-Gew. der Zuckerarten festzustellen. Die genannten Lsgg. wirken auf das Blut stark hypertonisch. Die geprüften Zuckerarten wurden bei Kaninchen in Darmschlingen eingeführt, und nach einer gewissen Zeit wurde die Menge des resorbierten Zuckers ermittelt. Die Intensität der Resorption wächst im umgekehrten Verhältnis zum Mol.-Gew. Tr.

<sup>1)</sup> Pharm. Zeitg. 45, 84—85. — <sup>2)</sup> Daselbst, S. 998—999. — <sup>3)</sup> Compt. rend. 131, 1217—1218. — <sup>4)</sup> Daselbst 130, 265—267.



F. Stolle. Zusammensetzung der finnischen Moosbeere <sup>1)</sup>. — V hat den aus dem Saft (D. 1,0373) der Moosbeere (*Vaccinium oxycoccus*) erhaltenen Zucker untersucht. Der von den Beeren abgepreßte Saft wurde mit ammoniakalischem Bleiessig behandelt, überschüssiges Blei durch  $H_2S$  entfernt und die Zuckerlsg. nach Entfärbung mit Tierkohle im Vakuum eingeengt. Der so erhaltene Zucker erwies sich als *Invertzucker*. Der mit  $H_2S$  zerlegte Bleiniederschlag gab eine Lsg., die nach dem Entfärben mit Tierkohle und Eindicken einen sauren öligen Rückstand lieferte, der sich als *Glyoxylsäure* erwies. Tr.

C. Istrati und G. Oettinger. Über den reduzierenden und unververtierbaren Zucker, welcher in den Maisstengeln enthalten ist <sup>2)</sup>. Vf. haben als Fortsetzung ihrer früheren Arbeiten ähnlichen Inhalt. Neue Versuche angestellt über den Gehalt des reduzierenden und unververtierbaren Zuckers in den Stengeln von 16 verschiedenen, im Jahre 1898 in Bukarest angebauten Maisarten, wobei nicht allein die Quantität des Zuckers festgestellt wurde, sondern auch geprüft wurde, in welchem Stadium des Wachstums sich die größte Menge des gebildeten Zuckers vorfindet und welche Maissorte sich am besten dazu eignen würde, als Ersatz für die Zuckerrübe zu dienen. Es wurde festgestellt, daß der Maissaft vor dem 70. Tage der Vegetation der Pflanze fast immer linksdrehend ist, und daß er von diesem Zeitabschnitt ab allmählich rechtsdrehend wird. Der Abhandlung sind ausführliche Tabellen über den Zuckergehalt des Maissaftes beigegeben. Bsrh.

Ph. Chapelle. Eine neue Methode zur Bestimmung reduzierenden Zuckers unter Anwendung einer Centrifuge <sup>3)</sup>. — Vf. benutzt eine Fehlingsche Lsg., die im Liter 35 g  $CuSO_4$ , 115 g  $NaOH$ , 70 g  $KOH$  und 92 g Weinsäure enthält. 25 ccm dieser Lsg. werden in einem gewogenen Reagenzrohr von etwa 55 ccm Fassungsraum in der Kälte mit einer zehnfachen Reduktion des Kupfers nicht ausreichenden Menge Zuckerlösung versetzt, zu genau 37,5 ccm aufgefüllt und in ein bei 108 bis 110° S.  $CaCl_2$ -Bad eingestellt. Bis zum Kochen vergehen 3 bis 4 Minuten. Man hält danach bei *Dextrose* und *Invertzucker* 2 Minuten, bei *Milchzucker* 6 Minuten im Sieden. Das Rohr wird heiß zentrifugiert, wobei sich das  $Cu_2O$  so fest an die Glaswand legt, daß die Fl. ohne Verlust abgegossen werden kann. Man läßt gut abtropfen, wäscht mit heißem destilliertem W. nach, indem man mit diesem nochmals zentrifugiert. Dann gießt man das W. ab und trocknet das Rohr im Luftbade bei 150 bis 180° S. was 3 Minuten in Anspruch nimmt. Parallelbestimmungen stimmen selten schlechter als auf 0,5 mg  $Cu_2O$ . Da die Röhrchen durch das starke Alkali angegriffen werden, sind sie stets neu zu tarieren. Zwischen der Menge des red. Zuckers ( $x$ ) und dem gewogenen  $Cu_2O$  ( $y$ ) besteht folgende Gleichung:  $y = Ax^2 + Bx + C$ . Für *Dextrose* wurde gefunden  $y = -0,0025x^2 + 2,35x + 3,5$ ; für *Invertzucker* auf Rohzucker berechnet  $y = -0,0025x^2 + 2,40x + 2,5$ ; für *Milchzucker*  $y = -0,0025x^2 + 1,435x + 6,8$ . Eine Tabelle gibt die dem gefundenen Gew.  $Cu_2O$  entsprechenden Mengen *Dextrose*, *Invertzucker*

<sup>1)</sup> Zeitschr. Ver. Rüb.-Ind. 1900, S. 609—610; Ref. Chem. Centr. 71, 343. — <sup>2)</sup> Bull. Roumaine 8, 325—351; Ref. Chem. Centr. 71, I, 43. — <sup>3)</sup> Arch. Chim. anal. appl. 5, 41—45, 86—88 u. 140—145; Ref. Chem. Centr. 71, I, 68 u. 1108.

Rohrzucker und Milhzucker von 5 zu 5 mg an. — Bei Anwendung seiner Methode klärt Vf. die zu fällenden Fll., wie Milch, Magensaft, Wein, Harn usw., dadurch, daß er eine genügende Menge Bleiessig und unmittelbar darauf, ohne zu filtrieren, eine entsprechende Menge Natriumsulfat zugibt, zu einem bestimmten Vol. auffüllt, schüttelt und filtriert. — Bei Ggw. mehrerer reduzierender Zuckerarten ist die Gesamtmenge des ausgeschiedenen  $\text{Cu}_2\text{O}$  nicht gleich der Summe der Mengen, welche jeder Zucker für sich allein reduzieren würde. Die auf jede Zuckerart kommende Menge  $\text{Cu}_2\text{O}$  ermittelt man mit Hilfe eines Faktors  $\frac{\text{Cu}_2\text{O}}{\text{Zucker}}$ .

Dieser mit  $k$  bezeichnete Faktor hängt ab von der Zuckerart und der Menge des ausgeschiedenen  $\text{Cu}_2\text{O}$ . Eine Tabelle gibt die Werte für  $k$  von 20 bis 250 mg  $\text{Cu}_2\text{O}$  und für Traubenzucker, Invertzucker, invertierten Rohrzucker und Milhzucker an. Vf. führt an je einem Beispiele die Bestimmung je zweier dieser Zucker nebeneinander durch. Trauben-, Rohr- und Milhzucker konnten noch nicht nebeneinander quantitativ bestimmt werden. Auch die Bestimmung der Zuckerarten mit Hilfe von Quecksilberlsgg. ist bei Gebrauch der Centrifuge einfach durchführbar. Beim Trocknen ist aber genau auf die Temperatur zu achten, da oberhalb  $150^\circ$  merklich Hg flüchtig ist. Vf. benutzt eine Lsg. von 22,7 g  $\text{HgJ}_2$ , 40 g KJ und 100 g reinem KOH im Liter. 25 ccm dieser Lsg. und die nötige Zuckermenge werden auf 37,5 ccm gebracht und im  $\text{CaCl}_2$ -Bade schnell zum Sieden erhitzt, 2 Minuten im Sieden erhalten, sofort zentrifugiert, durch Dekantieren gewaschen und getrocknet. Als Werte für die Gleichung  $y = Ax^2 + Bx + C$  hat Vf. gefunden für Invertzucker  $y = 0,0085x^2 + 3,75x + 4,3$ ; für Traubenzucker  $y = 0,005x^2 + 2,8x + 8$ . Rohrzucker red. diese abgeänderte Sachsse'sche Lsg. an und für sich sehr merklich. Bsch.

Carl Neuberg. Über Löslichkeitsverhältnisse von Osazonen<sup>1)</sup>. — Vf. wies darauf hin, daß die Isolierung von Kohlehydraten aus den verschiedensten Organen des Tierkörpers oft auf Schwierigkeiten stößt, da bei ihrer Fällung in Form ihrer Osazone die Ausbeuten auffallend gering sind. Er fand die Ursache dieser Verminderung der Osazonausbeute in dem Gehalt der aus dem Organismus stammenden Fll. an osazonlösenden Stickstoffderivaten. Er zeigte, daß, während  $\text{NH}_3$  und  $\text{H}_2\text{N}-\text{NH}_2(\text{OH})$  nur geringe Lösungsfähigkeit besitzen, diese sofort bei der Substitution eines H-Atoms der Stickstoffbase durch organische Radikale steigt. In der aliphatischen Reihe wächst das Lösungsvermögen mit der Zahl der Substituenten. Trimethylamin l. mehr Osazon als Dimethylamin und dieses wieder mehr als Monomethylamin. Ebenso verhalten sich Äthylhydrazin und Hydrazinhydrat zueinander. In der aromatischen Reihe macht sich dieser Einfluß der Zahl der eingetretenen Radikale nicht geltend, wohl aber ist hier die Lösungsfähigkeit im Vergleich zur aliphatischen Reihe sehr vergrößert. Anilin, Methylanilin und Dimethylanilin einerseits und Phenylhydrazin und Methylphenylhydrazin andererseits nehmen annähernd gleich große Mengen Osazon auf. In beiden Reihen, der aliphatischen wie aromatischen, verhalten

<sup>1)</sup> Zeitschr. physiol. Chem. 29, 274—280.



sich die Homologen so wie die niedrigsten Glieder. Auch die Derivate des fünfwertigen N verhalten sich durchaus den genannten Verbb. ähnlich. Eine besonders große Aufnahmefähigkeit für Osazone besitzen die cyclischen Amine und ihre Derivate. Auch die Amidosäuren, wie Glucocoll, Alanin, Leucin, Tyrosin und die Hippursäure, ferner Säureamide wie Formamid und Acetamid, sowie Senföle und Nitrile (Acetonitril, Milchsäurenitril, Benzonitril, Benzylcyanid, Allylsenföle und Phenylsenföle) nehmen sämtlich nicht unerhebliche Mengen Osazon auf. Schließlich verhalten sich ebenso wie die erwähnten Stickstoffderivate auch alkalische Lsgg. ihnen nahestehender Verbb. So nehmen alkoh. Lsgg. von Diphenylamin, Benzidin,  $\alpha$ - und  $\beta$ -Naphthylamin, p-Bromphenylhydrazin usw. mehr Osazon auf, als ihrem Alkoholgehalt entspricht. Wt.

Gabriel Bertrand. Über die Oxydation des Erythrits durch Sorbosebakterie, Bildung eines neuen Zuckers, der Erythrulose<sup>1)</sup>. Wie Vf. früher<sup>2)</sup> gezeigt, entwickelt sich Sorbosebakterie auf Kosten des in einer Hefeabkochung gelösten Erythrits, der O aus der Luft bindet. Infolgedessen bildet sich in der Fl. ein neuer reduzierender Zucker,  $\text{CH}_2\text{OH}(\text{CHOH})_2 \cdot \text{CH}_2\text{OH} + \text{O} = \text{H}_2\text{O} + \text{CH}_2\text{OH} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CH}_2\text{OH}$ . Für diesen Zucker schlägt Vf. die Bezeichnung *Erythrulose* vor. Ist die Umwandlung des Erythrits erfolgt, wozu einige Wochen Zeit erforderlich sind, so sättigt man die Fl. mit Barytwasser, dampft im Vakuum ab, nimmt den Rückstand in absolutem A. auf, fügt 2 Vol. trockenen Ä. hinzu; die Fällung behandelt man von neuem mit A. und Ä. und verdampft schließlich die vereinigten und filtrierten Lsgg. im Vakuum. Hierbei resultiert die Erythrulose als strohgelber, nicht kristallisierender Sirup, der in der Kälte Fehlingsche Lsg. red., sich in absolutem A. löst und sich mit  $\text{NaHSO}_3$  verbindet. In wäss. Lsg. ist dieser Zucker rechtsdrehend, das Drehungsvermögen erhöht sich beim Stehen, rascher beim Erhitzen der Lsg. Erythrulose ist nicht vergärblich. In sehr wenig W. gelöst, verbindet sich der Zucker mit Hydrazinhydrat besser in verd. Essigsäure als in der Wärme. *Phenylerythrulosazon*,  $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{O}_2\text{N}_4$ , l. in Bzl., ll. in Aceton, A. kristallisiert aus wäss. Aceton. Smp.  $174^\circ$ ; *p*-Bromphenylerythrulosazon,  $\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{O}_2\text{N}_4\text{Br}_2$ , Smp.  $194^\circ$  (1950). Gegen Br in Ggw. von W. ist Erythrulose sehr beständig.

Gabriel Bertrand. Über die Wasserstoffanlagerung an Erythritulose und Bereitung eines neuen Erythrits, d-Erythrit<sup>3)</sup>. — Die bei Einwirkung von Sorbosebakterie auf Erythrit entstehende *Erythrulose*,  $\text{CH}_2\text{OH} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CH}_2\text{OH}$ , mußte durch Anlagerung von 2 H Veranlassung zur Entstehung von zwei stereoisomeren Erythriten geben, von denen einer inaktiv und mit dem natürlichen Erythrit identisch sein mußte, der andere müßte optisch-aktiv sein und würde einen bisher noch unbekannten Erythrit darstellen. Behufs der Überführung der Erythrulose in Erythrit reduzierte Vf. die sirupöse, aus der  $\text{NaHSO}_3$ -Verb. isolierte Erythrulose in wäss. Lsg. mit  $2\frac{1}{2}\%$  igem Na-Amalgam, indem er von Zeit zu Zeit mit  $\text{H}_2\text{SO}_4$  die Fl. neutralisierte und durch Kühlen des Gefäßes dafür sorgte, daß die Temperatur  $30^\circ$  nicht überschritten wurde. Nach vollendeter Reduktion dekantiert man die Fl. vom Hg, neutralisiert genau, fä-

<sup>1)</sup> Compt. rend. 130, 1330—1333. — <sup>2)</sup> Daselbst 126, 762; vgl. JB. f. 1893. S. 930. — <sup>3)</sup> Compt. rend. 130, 1472—1475.

$\text{Na}_2\text{SO}_4$  mit A., filtriert und destilliert das Filtrat im Vakuum. Man erhält so einen Sirup, der die beiden Erythrite enthält, von denen der eine durch Impfen mit gewöhnlichem Erythrit zur Abscheidung gebracht wird und in seinen Eigenschaften dem *i-Erythrit* (Smp.  $120^\circ$ ) entspricht. Der zweite, leichter lösliche *Erythrit* kann nur als Acetal abgeschieden werden. Zu diesem Zwecke gibt man zu den konz. Mutterlaugen vom *i-Erythrit* Benzaldehyd und verd.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , saugt das kristallinisch abgeschiedene Acetal ab und zers. es durch Erhitzen mit Wasserdampf in Ggw. von  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , die 5 Proz.  $\text{C}_6\text{H}_5\text{COH}$  enthält. Geht bei der Dest. kein Aldehyd mehr über, so fällt man  $\text{H}_2\text{SO}_4$  mit Baryt und verdampft die filtrierte Fl. Der neue *d-Erythrit* ist erst sirupös und erstarrt zu einer seideglänzenden, strahligen Masse. Feine Nadeln (aus A.), Smp.  $88$  bis  $89^\circ$ ,  $[\alpha]_D - 4^\circ 46'$ . Große rhomboëdrische Prismen (aus W.). Die aus dem Erythrit durch Sorbosebakterie entstehende Erythrulose ist demnach eine d-Verb.

Tr.

Gabriel Bertrand. Über die Oxydation des Erythrits durch Sorbosebakterie, Bildung zweier neuer Zucker, der d-Erythrulose und des d-Erythrits<sup>1)</sup>. — Der Inhalt dieser Arbeit ist an anderer Stelle<sup>2)</sup> schon besprochen.

Tr.

P. Bergell und F. Blumenthal. Über die Isolierung der Pentose und Methylpentose<sup>3)</sup>. — Um *Pentosen* im Harn nachzuweisen, dampft man mehrere Liter nach schwachem Ansäuern mit  $\text{H}_2\text{SO}_4$  auf dem Wasserbade stark ein (auf etwa 300 ccm), entfärbt den Rückstand möglichst mit Tierkohle und setzt Barytwasser bis zur schwach alkalischen Rk. hinzu. Durch Vermischen des Filtrats mit dem doppelten Vol. A. fällt ein Niederschlag aus, welcher *Baryumdipentosat*,  $(\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_5)_2\text{BaO}$ , ist (Ba berechnet 30,24 Proz.). Die so aus Harn dargestellte Pentose erwies sich als optisch inaktiv. Die Darst. der Ba-Verb. der Pentose ermöglicht zugleich die Trennung von der *Methylpentose*, welche keine in A. schwer l. Ba-Verb. liefert. Die Abscheidung der Pentose auf obige Weise gelingt nur, wenn im Harn mindestens 1,5 Proz. Pentose vorhanden ist. Bei geringerem Gehalt setzt man Traubenzucker hinzu, dessen Ba-Verb. die Pentose mit niederschlägt.

Bsch.

E. Votoček. Über die Rhodeose, einen neuen Zucker aus der Reihe der Methylpentosen<sup>4)</sup>. — Vf. erhielt aus Convulvin neben Glucose eine neue *Methylpentose*, und zwar im mol. Verhältnis 1:2, welche er *Rhodeose* nannte. Da dieselbe nicht vergärbbar ist, so kann sie durch Gärung von der Glucose getrennt werden. Sie kristallisiert, aus dem *Methylphenylhydrazon* frei gemacht, in Nadeln, ll. in W.  $[\alpha]_D =$  etwa  $+ 36^\circ$ . *Phenylsazon*, gelbe Nadeln, Smp.  $170^\circ$ . *Diphenylhydrazon*,  $\text{C}_{13}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}_4$ , weiße Nadeln aus A., Smp.  $199^\circ$ . Versuche, eine dem Chinovit entsprechende *Äthylverb.* der *Methylpentose* darzustellen, lieferten nur geringe Ausbeuten.  $[\alpha]_D =$  etwa  $+ 30^\circ$ , während beim Chinovit  $[\alpha]_D + 78,1$  beträgt.

Bsch.

<sup>1)</sup> Bull. soc. chim. [3] 23, 681—686. — <sup>2)</sup> Compt. rend. 130, 1330—1333 u. 1472—1475; vgl. die vorstehenden Referate. — <sup>3)</sup> Arch. Anat. Phys. (His-Engelmann), physiol. Abt., 1900, S. 155—158; Ref. Chem. Centr. 71, I, 518. — <sup>4)</sup> Zeitschr. Zucker-Ind. Böhm. 24, 248—257; Ref. Chem. Centr. 71, I, 803.

Carl Neuberg. Über die Harnpentose, ein optisch inaktive natürlich vorkommendes Kohlehydrat<sup>1)</sup>. — Vf. stellte verschiedene Derivate der von E. Salkowski<sup>2)</sup> aufgefundenen *Harnpentose* dar und wies nach, daß dieselbe die *inaktive, racemische Arabinose* darstellt. *Harnpentose*,  $C_5H_{10}O_5$ , feine, weiße Prismen und Nadeln oder zu harten Drusen vereinigte Kristallaggregate von rein süßem Geschmack, Smp. 163 bis 164° (korr.). Sie wird durch Hefe nicht vergoren, liefert bei Erhitzen über den Smp. oder beim Erwärmen mit HCl Furfurol, gibt die Tollenssche Phloroglucin- und Orcinrk., wird von fixen Alkalien in der Wärme schnell zers. und red. Fehlingsche Lsg., alkalische Hg- und ammoniakalische Ag-Lsg. *Diphenylhydrazon*,  $C_{17}H_{20}N_4O_4$ , aus langgestreckten Nadelchen bestehende, blendend weiße Kristallmasse, unl. in kaltem W. und A., Ä. und  $CS_2$ , etwas l. in sd. Bzl., Chlf., ll. in Eisessig und Pyridin, Smp. 206°. *Osazon*,  $C_{17}H_{20}N_4O_3$ , voluminöse gelbe Masse, Smp. 166 bis 168°. *Amylmercaptal*,  $C_5H_{10}O_4(S C_5H_{11})$ , sehr glänzende, verfilzte, weiße Nadeln, ziemlich l. in w. W. und A., w. in Ä., Smp. zwischen 125 und 130°. *p-Bromphenylhydrazon*,  $C_{11}H_{15}BrN_2O_4$ , feine weiße Nadeln, ll. in Pyridin, schwer l. in W., A., Chlf., Bzl., Ä. und  $CS_2$ , Smp. 160°. *p-Bromphenylosazon*,  $C_{17}H_{15}Br_2N_4O_3$ , hellgelbes Kristallpulver, Smp. 200 bis 202°. *Benzylphenylhydrazon*,  $C_{18}H_{22}N_2O_4$ , schwach gelb gefärbte Nadeln, sl. in Pyridin, l. in sd. A., Chlf., W., schwer l. in Bzl., kaum l. in Ä., Smp. 185°. *Methylphenylhydrazon*, glänzende Nadeln oder sechseckige Plättchen, ll. in W., Pyridin und w. A., schwer l. in kaltem A., etwas l. in Chlf., kaum l. in  $CS_2$ , Bzl., Smp. 173°. Alle hier beschriebenen Verb. sind optisch inaktiv. Zum Vergleich mit den hier beschriebenen Verb. der r-Arabinose wurden noch folgende Verb. der l-Arabinose dargestellt: *l-Arabinoseamylmercaptal*,  $C_{15}H_{32}S_2O_4$ , gleich ganz dem Amylmercaptal der r-Arabinose, Smp. 132 bis 134°. *l-Arabinosidiphenylhydrazon*,  $C_{17}H_{20}N_4O_4$ , kristallisiert in etwas kleineren Formen wie das oben beschriebene r-Diphenylhydrazon, Smp. 218°. Wt.

E. Salkowski. Über die Gärung der Pentosen<sup>3)</sup>. — Vf. wiederholte durch mit *l-Arabinose* und *l-Xylose* angestellte Versuche nach, daß die bei der Gärung derselben sich bildende flüchtige fette Säure *Essigsäure* ist. Daneben wurde noch die Bildung von *Bernsteinsäure* nachgewiesen. Im weiteren zog Vf. aus seinen Versuchen den Schluß, daß die *Arabinose* unter geeigneten Bedingungen durch Gärung *Äthylalkohol* liefern kann. Ob der *Xylose* diese Fähigkeit unter allen Umständen abgeht, ist dagegen noch nicht sicher erwiesen. Wt.

C. F. Cross, E. J. Bevan und J. S. Remington. Über die Verdauung und Assimilation von Pentosen und Furfuroiden<sup>4)</sup>. — Die Arbeit enthält eine Zusammenstellung der Untersuchungen über Pentosen. Vf. wiederholt seine an früherer Stelle<sup>5)</sup> bereits ausgesprochenen Ansichten betreffs der *Furfuroide*, das sind Furfurol gebende Substanzen, welche im hydrolysierten Zustande nahezu vollständig assimiliert und verdaut werden sollen. Bsch.

<sup>1)</sup> Ber. 33, 2243—2254. — <sup>2)</sup> Centralbl. f. med. Wissensch. 1892, Nr. 1 u. 35; JB. f. 1892, S. 2228. — <sup>3)</sup> Zeitschr. physiol. Chem. 30, 478—494. — <sup>4)</sup> Amer. Chem. Soc. J. 22, 630—634. — <sup>5)</sup> Chem. Soc. Ind. J. 10, 307—310.

S. Bey. Zur physiologischen Chemie der Pentosen und Methylpentosen<sup>1)</sup>. — Vf. beschreibt die Verbb. der *Xylose* und *Arabinose* mit den alkalischen Erden. Aus alkoh. Lsgg. von Xylose entsteht bei geeigneter Konz. durch heiß gesättigte Lsg. von  $\text{Ba}(\text{OH})_2$  ein amorpher, weißer Niederschlag, dessen Zus. annähernd  $(\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_5)_2\text{BaO}$  ist. Versuche, baryumreichere bzw. -ärmere Verbb. von Xylose herzustellen, waren ohne Resultat. Die *Xylose* nimmt also der *Glycose*, *Fructose*, *Saccharose* und dem Milchzucker gegenüber in dieser Hinsicht eine Ausnahmestellung ein. Auf gleiche Weise wie das *Baryumdixylosat* wurde das *Strontiumdixylosat* gewonnen. Die Sr-Verb. wird beim Aufbewahren rötlichgelb, während die Ba-Verb. sich kanariengelb färbt. Das *Calciumdixylosat* ist durch A. in verd. Lsgg. (bis 30 Proz.) nicht fällbar. Beide Pentosen, *Arabinose* und *Xylose*, verhalten sich in diesem Falle wie die *Glycose* und *Saccharose*. *Baryumdiarabinosat* und *Strontiumdiarabinosat* wurden nach dem gleichen Verfahren hergestellt, sind aber leicht zersetzlich. Die Baryumpentosate werden durch  $\text{CO}_2$  völlig zers., während die entsprechenden Saccharate bis auf 3 bis 5 Proz. unzers. bleiben. Eine weitere Frage war, ob es möglich ist, die Pentosen im Harn durch Überführung in Baryumdipentosate auszuschcheiden bzw. zu bestimmen. Die Abscheidung und Identifizierung derselben gelingt zwar, dagegen eignet sich das Verfahren nicht zur quantitativen Bestimmung der Pentosen, wenn man den Harn uneingedampft verwendet. Engt man jedoch denselben so weit ein, daß sein Pentosegehalt 2 bis 3 Proz. beträgt, so erhält man Baryumdipentosat beim Fällen mit dem doppelten Vol. A., und zwar über 92 Proz. der Theorie. Vf. empfiehlt trotzdem die Methode zur quantitativen Bestimmung nicht. *Rhamnose* gibt unter keinen Verhältnissen eine durch A. fällbare Ba-Verb. Infolgedessen kann man auf diese Weise die Pentosen von der Methylpentose trennen. Unmöglich ist es, mit der Orcin- oder Phloroglucinrk. *Rhamnose* in Ggw. von auch verhältnismäßig wenig *Xylose* nachzuweisen. Handelt es sich um Bestimmung von *Xylose* neben *Rhamnose*, so ermittelt man den Reduktionswert beider Zuckerarten, fällt die Pentose mit  $\text{Ba}(\text{OH})_2$  und bestimmt im Filtrat nach Fällung des Ba und Entfernung des A. die nur durch *Rhamnose* bedingte Reduktion. Der so erhaltene Wert ist für *Rhamnose* 1 bis 2 Proz. zu hoch. Bsch.

A. Münch. Über das Verhalten einiger künstlicher Hexosen im Tierkörper<sup>2)</sup>. — Vf. hat das Schicksal einiger künstlich dargestellter Hexosen, der *Formose*, *Methose* und des  $\beta$ -*Methylglycosids*, im Organismus zu erforschen gesucht, indem er klarzulegen suchte, in welchem Maße die *Formose*, *Methose* und das  $\beta$ -*Methylglycosid* vom Organismus utilized werden, d. h. ob sie in demselben, ebenso wie die natürlichen Kohlehydrate, verbrennen und in welchem Maße diese künstlich erhaltenen Kohlehydrate Glycogenbildner sein können. Die an Kaninchen mit *Formose* angestellten Versuche ergaben, daß etwa 71,5 Proz. von der gesamten injizierten *Formose*menge sich unverändert im Harn wiederfinden, wenn dieselbe in die V. jugularis des Kaninchens injiziert wird. Die Einführung der *Formose* in die V. mesenterica ruft bei dem

<sup>1)</sup> Zeitschr. klin. Med. 39, 305—312; Ref. Chem. Centr. 71, I, 803. —

<sup>2)</sup> Zeitschr. physiol. Chem. 29, 493—516.

Kaninchen eine zeitweilige Glycosurie hervor; die Menge der dabei im Harn gefundenen Glycose entspricht der Menge der eingeführten Formose. Bei Einführung der *Formose* in den Magen des Kaninchens erscheint dieselbe im Harn im unveränderten Zustande. Die *Formose* kann als Material für die Bildung und Anhäufung des Glycogens in der Leber dienen. Die Verdauungsfermente verändern die *Formose* nicht. Die *Formose* kann im Organismus mittelst des Glycogens in Glycose übergehen. Die *Methose* und das  $\beta$ -*Methylglycosid* verhielten sich der *Formose* ganz analog. Wt.

H. Jackson. Bildung von  $\alpha$ - und  $\beta$ -Acrose aus Glycolaldehyd<sup>1)</sup>. — Läßt man eine 3%ige wäss. Lsg. von Glycolaldehyd mit einer 1%igen  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ -Lsg. 15 Stunden bei 0° stehen, so hat die reduzierende Kraft, welche die Aldehydlsg. eingangs auf kalte Fehlingsche Lsg. ausübte, abgenommen. Neutralisiert man nun die Lsg. mit Essigsäure und erhitzt auf dem Wasserbade mit Phenylhydrazinacetat, so erhält man ein Osazonprod., aus dem sich *Tetrosazon* und  $\alpha$ - und  $\beta$ -*Acrosazon* vom Smp. 208 bzw. 158° isolieren lassen. Läßt man das obige Gemisch 6 Tage bei 0° stehen, so ist das Reduktionsvermögen gegen kalte Fehlingsche Lsg. so gut wie verschwunden, und man erhält neben Spuren von *Tetrosazon* fast ausschließlich  $\alpha$ - und  $\beta$ -*Acrosazon*. Bach.

G. B. Frankforter. Chemische Untersuchung von *Astragalus caryocarpus*<sup>2)</sup>. — Die unreife Frucht von *Astragalus caryocarpus* besitzt einen bitteren, wahrscheinlich von einem Alkaloid herrührenden Geschmack. Die reife Frucht hingegen hat einen süßen Geschmack, der durch ein Kohlehydrat veranlaßt wird. Als Vf. das Kohlehydrat aus dem ausgepreßten Saft mittels Natriumsulfit und Bleiessig in reinem Zustande zu isolieren versuchte, zers. sich die gewonnene wäss. Lsg. schon beim Eindampfen auf dem Wasserbade. Als die Versuche mit größeren Mengen Fruchtsaft wiederholt wurden, statt Bleiessig aber  $\text{Al}(\text{OH})_3$  angewandt wurde, resultierte ein graues, hygroskopisches Pulver, das Fehlingsche Lsg. red., Smp. 95 bis 98°,  $[\alpha]_D + 38,5^\circ$ . Nach der Analyse scheint eine Disaccharose, für welche Vf. den Namen „*Astragalose*“ wählt, vorzuliegen. Die Analyse des bei 186 bis 188° schm. Phenylhydrazons spricht für das Hydrazon einer Hexose. Das Drehungsvermögen des Zuckers ändert sich leicht. Chlf. entzieht dem Pflanzenextrakt eine N-haltige, Alkaloidrkk. gebende Substanz. Die Menge des kristallisierten Alkaloids, dem noch etwas amorphe Verunreinigung anhaftete, war für eine Analyse zu gering. Tr.

J. Šebor. Über die Kohlehydrate des Caragheenmooses<sup>3)</sup>. — Die Alge *Chondrus crispus* gab bei der Oxydation 23,4 Proz. Schleimsäure. entsprechend 29,6 Proz. *Galactose*, und beim Destillieren mit 12%iger  $\text{HCl}$  1,2 Proz. Furol, entsprechend 2,5 Proz. Pentosen. Wird das Moos 1 Stunde mit W. erwärmt und die gelatinöse Masse ausgepreßt, so fällt A. den Schleim als amorphes, gelblichbraunes Pulver, das mit W. gelatinös aufquillt, durch Jod braun gefärbt wird und neben Eiweißstoffen und Salzen den Zellinhalt der Alge ausmacht. Der Schleim gibt, auf

<sup>1)</sup> Chem. Soc. J. 77, 129—133. — <sup>2)</sup> Amer. J. Pharm. 72, 320—325; Ref. Chem. Centr. 71, II, 484. — <sup>3)</sup> Österr. Chemikerzeit. 3, 441—444; Ref. Chem. Centr. 71, II, 846—847.

aschefreie Trockensubstanz berechnet, etwa 41,9 Proz. Galactose (= 37,8 Proz. Galactan) und 4,1 Proz. Pentose (= 3,6 Proz. Pentosane). Bei der Hydrolyse der Alge mit  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (0,5%ig) resultierten *Galactose*, *d-Glucose* und *Fructose*, während *Arabinose* und *Xylose* weder isoliert noch nachgewiesen werden konnten. Der Schleim scheint somit ein kompliziertes, aus den drei genannten Zuckern gebildetes Kohlehydrat zu sein, das vermutlich durch etwas Xylan verunreinigt ist. Möglicherweise liegt ein der Stärke ähnlicher pflanzlicher Reservestoff von hohem Mol.-Gew. vor.

Tr.

E. Votoček und V. Frič. Die Zuckerbestandteile des *Xanthorhamnins* und *Quercitrins*<sup>1)</sup>. — Gleichzeitig mit Charles und Georges Tanret<sup>2)</sup>, aber unabhängig von diesen, haben Vff. erkannt, daß *Xanthorhamnins* neben *Rhamnose* noch *Galactose* enthält. Der Gehalt an Methylpentose (*Rhamnose*) wurde durch Dest. mit 12%iger  $\text{HCl}$  bestimmt. Das mit  $\text{H}_2\text{SO}_4$  hydrolysierte Glycosid gab die oben genannten Zuckerarten, von denen die *Galactose* durch ihr bei 196 bis 197° schm. Osazon identifiziert wurde, *Quercitrin* enthält neben *Rhamnose* keinen zweiten Zucker.

Tr.

F. Dienert. Über die Gärung der *Galactose* und über die Anpassung der Hefe an diese Zuckerart<sup>3)</sup>. — Vf. stellte reine *Galactose* nach Baus Vorschrift dar, nur nahm er zur Vergärung der *Glucose* in der Handelsgalactose nicht *Saccharomyces apiculatus*, sondern *Sacc. Ludwigii*. Der zu reinigende Zucker wurde in einem Extrakt von Malzkeimlingen, dem 1 Proz. Pepton und 1 Proz. Ammoniumphosphat zugesetzt war, mit der genannten Hefe zusammengebracht. *Sacc. Ludwigii* wurde in einer Extraktlg. von Malzkeimlingen mit 1 Proz. *Glucose* gezüchtet. Die Resultate des Vfs. lassen sich dahin zusammenfassen: *Galactose* ist vergärbar, wie schon von Fischer, Thierfelder u. Bau konstatiert; die Gärung ist aber nur möglich, wenn die Hefe diesem Zucker angepaßt ist. Die Dauer der Anpassung ist bei den verschiedenen Hefen nicht gleich; sie ist lange bei den *Lactosehefen*. Von „angepaßter“ Hefe wird *Glucose* etwa 1,6 mal so schnell vergoren als *Galactose*. Bei Darreichung anderer Zuckerarten verliert die angepaßte Hefe die Fähigkeit, wieder *Galactose* zu vergären. Die morphologischen Eigenschaften der Hefen haben keinen Einfluß auf die Anpassung. Gewisse wachstumshemmende Stoffe, wie *Borsäure*, *Toluol*, verhindern wohl die Anpassung, nicht aber die Vergärung der *Glucose*. Der A. ist der Gärung der *Galactose* schädlicher als der anderer Zuckerarten. Man kann bei einer Hefe den Verlust ihrer Zymase herbeiführen, sobald man sie in einem peptonreichen Medium züchtet. Eine solche Hefe verliert dann ihre Fähigkeit, sich der *Galactose* anzupassen, wenn man sie nicht in Ggw. von *Glucose* verjüngt. Vf. nimmt an, daß es nur eine einzige Zymase gibt, die sich während der Anpassung bilden kann und die die Zers. der *Galactose* bewirkt.

Bsch.

Alexander Classen in Aachen. Verfahren zur Überführung der Holzfaser in Dextrose. [D. R.-P. Nr. 111 868]<sup>4)</sup>. — Zerkleinertes Holz,

<sup>1)</sup> Zeitschr. Zucker-Ind. Böhm. 25, 1—7; Ref. Chem. Centr. 71, II, 1180.

— <sup>2)</sup> Compt. rend. 129, 725; vgl. JB. f. 1899, 8. 1267. — <sup>3)</sup> Ann. Inst. Pasteur 14, 139—189; Ref. Chem. Centr. 71, I, 1033. — <sup>4)</sup> Patentbl. 21, 954.



Sägespäne usw. werden mit  $\text{H}_2\text{SO}_4$  von  $57^\circ$  Bé unter Druck behandelt und dann in heißem W. ausgekocht. Die Ausbeute an Dextrose beträgt 40 Proz. des angewandten Holzes. Oett.

I. Lindet. Über die Anwesenheit von Dextrose und Lävulose in den Rübenblättern <sup>1)</sup>. — Um den Mechanismus, der sich bei der Veränderung der reduzierenden Zucker in den Pflanzen abspielt, zu untersuchen, hat Vf. an Rübenblättern zu verschiedenen Zeiten und unter verschiedenen Vegetationsbedingungen die *Saccharose*, *Dextrose* und *Lävulose* bestimmt. Blattflächen und Blattstiele der Blätter wurden getrennt zerschnitten, zerrieben, der Saft wurde mit  $\text{HgSO}_4$  geklärt und die verschiedenen Zucker nach den bekannten Methoden bestimmt. In den Fällen, wo man am Blatt oder einem seiner Teile eine aktive Bildung von Geweben annehmen muß, herrschte die Menge der Dextrose gegenüber derjenigen der Lävulose vor. Da, wo die Neubildung geringer ist oder wo das Blatt energischer atmet, verschwindet im Gegenteil die Dextrose rascher als die Lävulose. Wenn ein Rübenblatt im Dunkeln nachwächst, so geht die Saccharose allmählich in die Stengel, die Stiele, hierauf in die Blätter und wird da invertiert. Die Atmung der an der Luft befindlichen Organe ist dann schwach, Cellulosebildung tritt ein, und die Lävulosemenge ist geringer als diejenige der Dextrose. Analoge Resultate beobachtet man an jungen, im Lichte nachgewachsenen Blättern einer entblätterten Rübe, sowie bei kleinen Blättern am Samenträger. Hier scheint Lävulose speziell verbraucht zu werden. Die Blattflächen der Herzblätter enthalten im Verhältnis zur Dextrose weniger Lävulose als diejenigen der äußeren Blätter, gelbe Stiele zeigen weniger Lävulose als entwickeltere Stiele. Die Pflanzenzelle scheint jede der Zuckerarten zu verschiedenen Funktionen zu verwerten und ähnlich wie Hefe, mit der sie viel Analogie zeigt, zu wirken. Tr.

F. H. Storer. Sind in den Produkten der Hydrolyse des Holzes von Baumstämmen noch andere Zuckerarten vorhanden als Xylose und Dextrose? <sup>2)</sup>. — Nach Vf. dürfte der Hauptreservestoff, aus dem im Frühjahr der Zucker im Saft der Bäume entsteht, Cellulose oder Hemicellulose sein. Zur Entscheidung dieser Frage hat Vf. Stammholz von *Acer saccharum*, *Betula populifolia*, sowie Baumwolle mit Säuren behandelt und die Lsgg. polarimetrisch, sowie gegen Fehlingsche Lsg. geprüft. Es ergab sich, daß bei Einw. von starker  $\text{H}_2\text{SO}_4$  auf Cellulose und nachherigem Kochen mit verd. Säure neben *Dextrose* Zwischenprodd. entstehen, die anscheinend  $\text{H}_2\text{SO}_4$ -Verbb. darstellen, die nur durch wiederholtes Kochen mit Ca- oder Ba-Salzen zers. werden. Die in der hydrolysierten Fl. enthaltenen anorganischen Salze werden durch A. kristallinisch abgeschieden. Die Annahme, daß bei der Hydrolyse von Cellulose hauptsächlich Dextrose gebildet werde, ist nicht richtig, denn die Lsg. enthält noch andere reduzierende Zuckerarten, die mit Dextrose nicht identisch sind. Der in A. unl. Teil, den man für gewöhnlich für Dextrin hält, scheint eine Art Isomaltose zu sein, möglicherweise wird auch ein Teil der Dextrose in Dextroseanhydrid, das in A. unl. ist, verwandelt. Hierfür spricht wenigstens der Umstand, daß Dextrose bei

<sup>1)</sup> Bull. soc. chim. [3] 23, 544—549; Ann. agronom. 1900, 8. 103. —

<sup>2)</sup> Bull. of the Bussey. Inst. 2, 437—467; Ref. Chem. Centr. 71, II, 1068—1069.

analoger Behandlung mit 90%iger und 3,5%iger  $\text{H}_2\text{SO}_4$  einen in A. unl. Teil liefert, der sich wie Dextrin aus Holz verhält. Tr.

Yukichi Osaka. Über die Birotation der d-Glucose<sup>1)</sup>. — Nach Vf. läßt sich der Verlauf der Drehungsveränderung der folgenden Zuckerarten durch die Geschwindigkeitsformel für die Rk. erster Ordnung ausdrücken. Die bei etwa 20° ermittelten Geschwindigkeitskonstanten ergaben folgende Werte: *d-Fructose* 0,096, *Rhamnose* 0,039, *l-Arabinose* 0,031, *Fucose* 0,022, *l-Xylose* 0,022, *d-Galactose* 0,0102, *Maltose* 0,0072, *Milchzucker* 0,0046. Vf. hat nun den quantitativen Zusammenhang zwischen der Konz. der OH- und H-Ionen und der Geschwindigkeit des Rückganges des Drehungsvermögens von *d-Glucose* bestimmt. Nach E. Cohen ist d-Glucose eine schwache Säure, für die in der Lsg. das folgende Gleichgewicht stattfindet:  $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{O}_6\text{Na} + \text{HOH} \rightleftharpoons \text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 + \text{HONa}$ . Für die Dissoziationskonstante von d-Glucose fand Vf.  $5,9 \times 10^{-13}$ . Nach Trey wird durch d-Glucose die Leitfähigkeit der NaOH-Lsg. bedeutend verkleinert und diejenige von  $\text{NH}_3$  vergrößert. Diese Erscheinung findet ihre Ursache in der sauren Natur der d-Glucose. Diese experimentellen Befunde von Trey bestätigt Vf. durch Berechnungen. Zur Ermittlung der Hydroxylionenkatalyse wurde das Verhalten von d-Glucose gegen  $\text{NH}_3$  und  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , sowie gegen Pyridin, Anilin,  $\alpha$ -Picolin, Äthylendiamin, Trimethyldiamin, Tetramethyldiamin und Pentamethyldiamin studiert. Bei den Versuchen mit  $\text{NH}_3$  und  $\text{NH}_4\text{Cl}$  war, abgesehen von Versuchen, bei denen  $\text{NH}_4\text{Cl}$  in relativ großer Menge zugegen war, die Geschwindigkeitskonstante innerhalb der Fehlergrenze der Konz. der OH-Ionen proportional. Bei den oben genannten schwachen Basen läßt sich die Dissoziationskonstante annähernd bestimmen. Bei den Diaminen steigt die zweite Affinitätsgröße mit zunehmender Entfernung der beiden Amidogruppen. Um den Einfluß der Säuren auf die Geschwindigkeit des Rückganges des Drehungsvermögens zu prüfen und hierdurch die Beziehung zwischen den Geschwindigkeitskonstanten und der Konz. der Wasserstoffionen zu finden, hat Vf. Versuche mit HCl und HBr angestellt und gefunden, daß die Geschwindigkeitskonstante nicht der Konz. der H-Ionen, sondern deren Quadratwurzel proportional ist. Auch das Verhalten gegen Essigsäure und Propionsäure wurde untersucht, doch ließ sich nicht mit Sicherheit erkennen, ob eine wirkliche Verzögerung durch die beiden Säuren stattfindet. Im Gegensatz zu den OH-Ionen ist die katalytische Wirkung der H-Ionen viel kleiner. Ferner scheinen bei der katalytischen Wirkung der OH-Ionen Neutralsalze einen beschleunigenden Einfluß auszuüben, während ein solcher Einfluß der Neutralsalze bei der katalytischen Wirkung der H-Ionen sehr gering ist. Tr.

A. Bianchi. Bestimmung der Zuckerarten bei Gegenwart von Dextrin<sup>2)</sup>. — Vf. hat mehrere Methoden zur Bestimmung von *Invert- und Traubenzucker* in Ggw. von *Dextrin* geprüft. Bei der Wileyschen Methode, bei der die Änderung des Drehungsvermögens der Lävulose bei verschiedenen Temperaturen verwertet wird, ist ein Gehalt der Handelsglucose an Maltose von ungünstigem Einfluß auf das Resultat.

<sup>1)</sup> Zeitschr. physik. Chem. 35, 661—701. — <sup>2)</sup> Österr.-ung. Zeitschr. Zuck.-Ind. u. Landw. 29, 515—520; Ref. Chem. Centr. 71, II, 822.



Die Methode von Sachsse, bei der man nach Soxhlet die verschiedenen Reduktionskoeffizienten von Lävulose und Glucose gegen Fehlingsche Lsg. und Sachssesche  $\text{HgJ}_2$ -Lsg. benutzt, ließ bei näherer Prüfung erkennen, daß die genannten Koeffizienten gegen Sachssesche Lsg. bei verschiedenen Konz. sich für Glucose wenig, für Lävulose stark ändern. Das Verfahren von Lieben, bei dem Lävulose mit  $\text{HCl}$  zerstört und der reduzierende Zucker vor und nach der Behandlung bestimmt wird, ist unbrauchbar, da Dextrin reduzierende Stoffe bildet. Dextrin durch A. oder Baryt zu entfernen, gelang nicht. Tr.

Wilhelm Koenigs und Eduard Knorr. Über einige Derivate des Traubenzuckers<sup>1)</sup>. — Aus  $\text{CH}_3\text{COBr}$  und Traubenzucker erhält man *Acetobromglucose*,  $\text{C}_6\text{H}_7\text{Br} \cdot (\text{OC}_2\text{H}_3\text{O})_4\text{O}$ , gut kristallisierend, l. in Ligroin und Ä., Smp. 88 bis 89°, rechtsdrehend, red. sd. Fehlingsche Lsg. Methylalkoh. Lsg. gibt beim längeren Stehen  $\beta$ -Methylglucosid, analog gewinnt man die Äthylverb. Einw. von  $\text{Ag}_2\text{CO}_3$  oder  $\text{AgNO}_3$  liefert *Tetraacetyl- $\beta$ -methylglucosid*, prächtige, bei 104 bis 105° schm. Kristalle, linksdrehend, red. Fehlingsche Lsg. nicht. *Tetraacetyläthylglucosid*, Smp. 105 bis 106°. Die beiden Tetraacetylverb. werden durch  $\text{NaOH}$  verseift. Schüttelt man die Eisessiglsg. von Acetobromglucose mit Silberacetat, so entsteht *Pentaacetylglucose*, Smp. 130 bis 131°. Über die Einw. von  $\text{Ag}_2\text{O}$ ,  $\text{Ag}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{AgCN}$ ,  $\text{AgNO}_3$  soll später berichtet werden. Tr.

Robert H. Smith und B. Tollens. Über Verbindungen der Fructose (Lävulose) mit den Haloidsalzen der Erdalkalimetalle, sowie über die Oxydation der Fructose<sup>2)</sup>. — Vff. stellten Verb. der *d-Fructose* (Lävulose) mit  $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{CaBr}_2$ ,  $\text{CaJ}_2$ ,  $\text{SrCl}_2$ ,  $\text{SrBr}_2$ ,  $\text{SrJ}_2$  und  $\text{BaJ}_2$  dar. Die Art der Bindung der Fructose in diesen Salzen scheint der Bindung von Kristallwasser durch Salze nahe zu stehen. Beim Auflösen in W. scheinen diese Verb. in die betreffenden Salze und Fructose zu zerfallen. Bei der Oxydation der Fructose mit  $\text{HNO}_3$ , D. 1,2, nach dem Vorgange von Kiliani<sup>3)</sup> wurde neben Oxalsäure und i-Weinsäure auch Glycolsäure erhalten. *Fructose-Bromcalcium*,  $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 \cdot \text{CaBr}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , schön weiße, kristallinische Masse, all. in W., l. in Ä., unl. in Ä., zerfließt an der Luft,  $[\alpha]_D = -36,54^\circ$ . *Fructose-Chlorcalcium*,  $(\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6)_2\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $[\alpha]_D = -64,5^\circ$ . *Fructose-Jodcalcium*,  $(\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6)_2\text{CaJ}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , harte, an der Luft zerfließliche Masse,  $[\alpha]_D = -47,4^\circ$ . *Fructose-Chlorstrontium*,  $(\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6)_2\text{SrCl}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ , an der Luft beständige Kristallmasse.  $[\alpha]_D = -57,6^\circ$ . *Fructose-Bromstrontium*,  $(\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6)_2 \cdot \text{SrBr}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ , schöne durchsichtige, tafelförmige, an der Luft beständige Kristalle.  $[\alpha]_D = -49,9^\circ$ . *Fructose-Jodstrontium*,  $(\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6)_3 \cdot (\text{SrJ}_2)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , harte Masse. *Fructose-Jodbaryum*,  $(\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6)_2\text{BaJ}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , hübsche, an der Luft zerfließliche Kristalle. Mit  $\text{BaBr}_2$  scheint die Fructose ebenfalls eine Verb. zu bilden. dagegen gelang es nicht, mit  $\text{BaCl}_2$  eine Fructose-Verb. zu erhalten. Wt.

Otto Ruff und Gerhard Ollendorff. Abbau von d-Galactose und von Milchzucker (d-Lyxose und Galactoarabinose<sup>4)</sup>). — Vff.

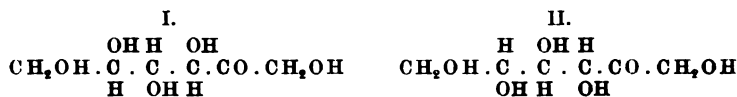
<sup>1)</sup> Sitzungsber. Bayer. Akad. d. Wiss. 1900, S. 103—105; Ref. Chem. Centr. 71, II, 179—180. — <sup>2)</sup> Ber. 33, 1277—1285. — <sup>3)</sup> Ann. Chem. 205, 163; vgl. JB. f. 1880, S. 1007. — <sup>4)</sup> Ber. 33, 1798—1810.

studierten die bei der Oxydation von *d*-Galactose und von Milchzucker entstehenden Prodd. Beide Zucker wurden zunächst in die entsprechenden Säuren, die *Galactonsäure* und *Lactobionsäure*, bzw. in deren Cd-Salze übergeführt und danach mit  $H_2O_2$  und Eisensalz oxydiert. Aus der *d*-Galactose wurde auf solche Weise *d*-Lyxose erhalten, welche bei der Reduktion mit Na-Amalgam in möglichst neutral gehaltener Lsg. *d*-Arabinose lieferte. Ein *Methyllyxosid* zu erhalten gelang nicht. Bei der Oxydation des Milchzuckers wurde *Galactoarabinose* gewonnen, die bei der Hydrolyse *d*-Arabinose und *d*-Galactose lieferte. Die *Lactobionsäure* erwies sich als nicht identisch mit der *Galactosidogluconsäure* von Fischer und Beensch<sup>1)</sup>. Schließlich ist noch zu erwähnen, daß sowohl bei der *Galactonsäure*, wie bei der *Lactobionsäure* stets *Glyoxalbenzylphenylosazon* als Nebenprod. bei der Darst. der *Benzylphenylhydrazone* der beiden Zucker erhalten wurde. *d*-Lyxose,  $C_5H_{10}O_6$ , wasserhelle, farblose, äußerst hygroskopische Kristalle, welche nach Messungen von A. Sachs dem monoklinen Kristallsystem angehören. 1 Tl. Lyxose löst sich in 37,97 Tln. absolutem A. *d*-Lyxosebenzylphenylhydrazon,  $C_{18}H_{22}N_2O_4 \cdot H_2O$ , feine, weiße Nadeln, Smp.  $116^\circ$  aus 30%igem A., oder wasserfreie, harte Prismen, Smp.  $128^\circ$  (korr.) aus absolutem A.,  $[\alpha]_D = +26,39^\circ$ . *Osazon*, Smp.  $160^\circ$ . *Lyxonsäurelacton*, Smp.  $113^\circ$ . *d*-Arabitol, harte Kristalle, Smp.  $103^\circ$  (korr.). *Galactoarabinose* wurde nicht kristallisiert erhalten. *Osazon der Galactoarabinose*,  $C_{23}H_{30}N_4O_8$ , ll. in A., l. in kaltem W., unl. in Ä., Smp. 236 bis  $238^\circ$ . *Benzylphenylhydrazon der Galactoarabinose*,  $C_{24}H_{32}N_2O_9$ , weißes Kristallpulver, l. in W., A., schwer l. in Aceton, Essigäther, unl. in Bzl., Toluol, P. Ä., Smp.  $223^\circ$  (korr.),  $[\alpha]_D = -23,7^\circ$ . *Glyoxalbenzylphenylosazon*,  $C_{28}H_{36}N_4$ , hellgelbe Nadeln, Smp.  $197,5^\circ$ .  
Wt.

C. A. Lobry de Bruyn und W. Alberda van Ekenstein. *d*- und *l*-Sorbose ( $\psi$ -Tagatose) und ihre Konfiguration<sup>2)</sup>. — Vff. haben nach dem Verfahren von Bertrand durch Einw. von *Bact. xylinum* auf Sorbit die Sorbose in größerer Menge dargestellt. 200 g Sorbit gaben etwa 50 bis 60 g Sorbose. Für *d*-, *l*- und racemische Sorbose ergab sich derselbe Smp.  $154^\circ$ . Die D. wurde nach der Suspensionsmethode in einer Mischung von  $CHCl_3$  und  $CHBr_3$  bestimmt, betrug 1,612 bei  $17^\circ$ , bei der racemischen Verb. 1,638. *d*- und *l*-Sorbose zeigen gleiche Löslichkeit. 10 ccm der bei  $17^\circ$  gesättigten Lsg. enthalten in W. 5,5 g, in  $CH_3OH$  0,13 g, in A. 0,025 g *d*-Sorbose,  $[\alpha]_D = 42,7^\circ$  in 4%iger Lsg.,  $-40,3^\circ$  in 1%iger Lsg. *l*-Sorbose  $+42,3^\circ$  in 4%iger Lsg.,  $+40,1^\circ$  in 1%iger Lsg. *d*-Sorbose und *l*-Sorbose kristallisieren im rhombischen System, 1,57 und 1,56 Maximalbrechungsindex, der optische Charakter ist positiv, optisch sind die beiden Sorbosen identisch. Die Dispersion der roten Strahlen ist geringer als diejenige der violetten. Die beiden *Sorbosazone*, die durch Umkristallisieren aus sd. W. gereinigt sind, zeigen denselben Smp., dieselbe Löslichkeit und ein gleiches, aber entgegengesetztes Rotationsvermögen. Das aus *l*-Gulose bereitete *l*-Gul-osazon ist mit *l*-Sorbosazon identisch. *Methyl-l-sorbosid* erhält man, wenn man *l*-Sorbose mit  $CH_3OH$  behandelt, der 1 bis 2 Proz. HCl-Gas

<sup>1)</sup> Ber. 27, 2484; JB. f. 1894, S. 1809 ff. — <sup>2)</sup> Rec. trav. chim. Pays-Bas 19, 1—11.

enthält, Smp.  $119^{\circ}$ ,  $[\alpha]_D + 88,5^{\circ}$ . Vff. haben die beiden Sorbosen mittels NaHg in wäss., schwach alkalisch gehaltener, stark abgekühlter Lsg. red. Die aus gewöhnlicher Sorbose nach vollendeter Reduktion entstandenen Hexite wurden von  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  durch A. getrennt, die gemischten Hexite mit  $\text{C}_6\text{H}_5\text{COH}$  und  $\text{H}_2\text{SO}_4$  oder HCl behandelt und die Dibenzalsorbite durch Aceton getrennt. *Dibenzal-d-sorbit* ist ll., *Tribenzal-d-idit* ist viel weniger l. Letztere Verb. entspricht in ihren Eigenschaften dem aus l-Idonsäure bereiteten *Tribenzal-d-idit*. Von den genannten Hexiten wurden mit Formalin und HCl die folgenden Verbb. dargestellt: *Triformal-d-sorbit*, Smp.  $202^{\circ}$ ,  $[\alpha]_D - 30^{\circ}$  in 0,4%iger alkoh. Lsg. *Triformal-d-idit*, Smp.  $262^{\circ}$ ,  $[\alpha]_D - 8^{\circ}$  in 0,2%iger Chlf.-Lsg. Die l-Sorbose gab bei der Reduktion und Umwandlung der entstandenen Hexite in Benzal- und Formalverbb. *Dibenzal-l-sorbit*, Smp.  $160^{\circ}$ ,  $[\alpha]_D - 28^{\circ}$ , und *Tribenzal-d-idit* (identisch mit der aus l-Idonsäure dargestellten Verb.). Die Formalverbb. von l-Sorbit und l-Idit sind Antipoden der analogen erwähnten Verbb. Für d-Sorbose nehmen Vff. die Formel I, für  $\psi$ -Tagatose ebenso wie l-Sorbose die Formel II an:



Die d-Tagatose fassen Vff. als ein Zwischenprod. von d-Galactose und d-Sorbose auf. Unter dem Einfluß von Alkali geht l-Sorbose ( $\psi$ -Tagatose) in d-Galactose zum Teil über, umgekehrt gewöhnliche Sorbose in l-Galactose. Zum Schluß der Arbeit verweisen Vff. darauf, daß man jetzt folgende Reihen von 3 Hexosen (2 Aldosen und 1 Ketose) kennt, die dasselbe Osazon geben: d-, l-Glucose, Fructose, Mannose; d-, l-Gulose. Sorbose, Idose; d-Galactose, Tagatose, Talose. Tr.

J. H. Adriani. Über die Natur der inaktiven Sorbose<sup>1)</sup>. — Um festzustellen, ob die i-Sorbose eine racemische Verb. ist und nicht etwa Mischkristalle darstellt, hat Vf. die Löslichkeitsverhältnisse und die optischen Eigenschaften von d- und i-Sorbose ermittelt. Eine gesättigte Lsg. von d-Sorbose in 85%igem A. bei  $12,8^{\circ}$  ergab eine Ablenkung. der  $[\alpha]_D + 41,8^{\circ}$  entspricht. 10 ccm von gesättigten Lsgg. enthielten 0,1713 g d-Sorbose, bzw. 0,1223 g i-Sorbose. Das optische Verhalten von Gemengen solcher Lsgg. spricht nach Versuchen des Vfs. dafür, daß i-Sorbose eine wahre racemische Verb. darstellt. Tr.

Robert H. Smith und B. Tollens. Untersuchungen über die Polarisation und die Reduktionskraft der Sorbose<sup>2)</sup>. — Die von den Vffn. aus Vogelbeersaft durch Infizierung mit *Bacterium xylinum* Brown dargestellte Sorbose wurde entweder als Kristallpulver oder aber auch in schön weißen, großen Kristallen erhalten. Dieselbe zeigt sehr schön die für Fructose (Lävulose) charakteristische, rote Rk. mit Resorcin und HCl, dagegen bildet sie keine Kalkverb. wie die Fructose und auch keine den Verbb. der Fructose mit den Haloidsalzen der Metalle der alkalischen Erden analoge Verbb. Die schon von Tollens u. Wehmer<sup>3)</sup>

<sup>1)</sup> Rec. trav. chim. Pays-Bas 19, 183—185. — <sup>2)</sup> Ber. 33, 1285—1293. —

<sup>3)</sup> Ann. Chem. 243, 320; JB. f. 1887, S. 2234 f.

erwähnte Überführung der *Sorbose* in Lävulinsäure durch Erhitzen mit HCl wurde von den Vffn. bestätigt gefunden. Die in bezug auf die Polarisation der *Sorbose* angestellten Versuche ergaben, daß die spez. Drehung der *Sorbose* mit dem Steigen der Temperatur abnimmt und mit dem Steigen der Konz. zunimmt. Für 10%ige *Sorbose*-Lsgg. wurde die spez. Drehung bei 20° zu  $-43,13^\circ$  und bei 30° zu  $-42,93^\circ$  bestimmt. Die Untersuchung des Reduktionsvermögens der *Sorbose* Fehlingscher Lsg. gegenüber ergab, daß die *Sorbose* eine erheblich geringere Reduktionskraft besitzt wie die Glucose. Wt.

Th. R. Offer und S. Fränkel. Über das Verhalten des salzsauren Chitosamins im Tierkörper<sup>1)</sup>. — Nach Verabreichung von salzsaurem Chitosamin zeigte der Harn des Hundes reduzierende Eigenschaften und war rechtsdrehend. Aus der Drehung wurde berechnet, daß nach Gaben von 10 bis 20 g per os etwa 20 Proz. des Chitosamins innerhalb der ersten 7 Stunden ausgeschieden werden. Nach Verlauf dieser Zeit war der Harn optisch-inaktiv. Ein ähnliches Resultat wurde nach subcutaner Injektion von Chitosaminchlorhydrat erzielt. Aus dem Harne des Versuchstieres ließ sich Chitosamin als Benzoat gewinnen. Auch der menschliche Harn red. und war rechtsdrehend nach Verabreichung von Chitosamin. Bsch.

### Polysaccharide.

J. L. Baker und Th. H. Pope. Mannogalactan und Lävulomannan, zwei neue Polysaccharide<sup>2)</sup>. — Die Vff. isolierten zwei neue Kohlehydrate, und zwar *Mannogalactan* aus *Strychnos potatorum* und *Lävulomannan* aus *Phytelephas macrocarpa*. Diese Kohlehydrate sind ziemlich beständig; bei ihrer Hydrolyse bildet sich aus ersterem *Galactose* und *Mannose*, aus letzterem *Mannose* und eine Zuckerart, die noch nicht rein erhalten werden konnte, aber aller Wahrscheinlichkeit nach *Lävulose* sein dürfte. Die Kohlehydrate geben keine J-Rk., auch konnten weder Acetylprodd., noch Phenylhydrazinverb. erhalten werden. Zur Gewinnung des *Mannogalactans* werden die gepulverten Strychnosnüsse mit heißer verd. Alkalilauge extrahiert und die filtrierte Lsg. mit Fehlingscher Lsg. gefällt. Es entsteht ein Niederschlag von einem blauen Kupfersalz, das durch Säuren zerlegt wird. Aus der sauren Lsg. wird das Kohlehydrat durch A. niedergeschlagen. Schneeweißes, amorphes Pulver, ll. in kaltem W., sl. in heißem. Zus.:  $C_6H_{10}O_5$ . Spez. Drehung in W.  $[\alpha]_D = +58,8^\circ$ , was dem Verhältnis *Galactose*:*Mannose* = 2:1 entspricht. Auf das gleiche Verhältnis deutet die Oxydation mittels  $HNO_3$  zu Schleimsäure hin. *Dibenzoylverb.*,  $C_6H_5O_2(COC_6H_5)_2$ . Amorph, l. in Bzl., A. und Eisessig. Ohne Smp.  $[\alpha]_D$  in Eisessig =  $+23^\circ$ . Bei der Gewinnung von *Lävulomannan* wird wie oben verfahren, nur muß man, um Zers. zu vermeiden, mit kalter Alkalilauge die *Phytelephas*-nüsse extrahieren. Die bei der Zers. des Kupfersalzes durch Säuren erhaltene Fl. setzt beim Stehen einen dicken, weißen Niederschlag ab,

<sup>1)</sup> Centralbl. f. Physiol. 13, 489—491; Ref. Chem. Centr. 71, I, 211. —

<sup>2)</sup> Chem. Soc. J. 77, 896—705.

der sich in heißem W. löst. Beim Kochen der Fl. scheidet sich dann das Lävulomannan unl. aus. Weißes amorphes Pulver, Zus.:  $C_6H_{12}O_5$ .  $[\alpha]_D$  in verd. Alkali =  $-44,1^\circ$ . Nach Hydrolyse mit HCl ist die spez. Drehung =  $+9,5^\circ$ , was dem Verhältnis von Mannose : Lävulose = 20 : 1 entspricht. Nach der Hydrazinmethode wurde bestimmt, daß mindestens 90 Proz. des Zuckergemisches Mannose ist. *Dibenzoylverb.*:  $C_6H_5O_5$  ( $CO_2C_6H_5$ )<sub>2</sub>,  $[\alpha]_D$  =  $-74^\circ$  in Eisessig. Amorph, l. in Bzl. A. und Eisessig.

Bsch.

Em. Bourquelot und J. Laurent. Über die Zusammensetzung des Eiweißes der Sankt Ignatius-Bohne und der Nux vomica<sup>1)</sup>. — Die Samen der Pflanze aus der Familie der Strychnen, insbesondere die Samen von Strychnos Ignatii, Bergino und von Strychnos nux vomica, besitzen ein Eiweiß, dessen Konsistenz an das Albumin der Leguminosen erinnert<sup>2)</sup>. — Aus der Untersuchung dieser Samen ergibt sich, daß ihre *Eiweißkörper* dieselben Kohlehydrate wie die der Leguminosen enthalten, d. h. ein Mannogalactan, oder vielmehr ein Gemisch von *Mannan* und *Galactan*. Hier ist aber die Menge des Galactans größer. Aus den beiden Samen kann man sehr leicht kristallisierte *Galactose* darstellen; sie liefern davon mehr als der Milchzucker, aus dem sie gewöhnlich dargestellt wurde.

P. R.

Em. Bourquelot und J. Laurent. Über die Natur der Kohlehydrate der Ignatiusbohne und von Nux vomica<sup>3)</sup>. — Aus einer früheren Untersuchung der Vff.<sup>4)</sup> geht hervor, daß die Reservekohlehydrate, welche den Hauptteil des Albumens der Ignatiusbohne und von Nux vomica ausmachen, bei der Hydrolyse *Mannose* und *Galactose* liefern. Diese Tatsache läßt sich in verschiedener Weise erklären: entweder entstehen diese Zuckerarten durch Hydrolyse eines Anhydrids (Mannogalactan) oder aus zwei gemischten Anhydriden (Mannan und Galactan) oder es liegen mehrere Mannane und Galactane mit verschiedenem Mol.-Gew. vor; in derselben Weise, wie Stärkekörner aus mehreren in verschiedener Weise kondensierten Kohlehydraten bestehen können. Die von den Vffn. ausgeführten Untersuchungen an der Ignatiusbohne scheinen mehr für die letztere Annahme zu sprechen. Bei den mit der Ignatiusbohne unternommenen Versuchen ließen Vff. in gleicher Zeit und bei gleicher Temperatur auf ein und dieselbe Menge gepulvertes und vorher mit A. erschöpftes und getrocknetes Albumin 1-, 2- und 3%ige  $H_2SO_4$  im Autoklaven bei  $110^\circ$   $1\frac{1}{2}$  Stunden einwirken, bestimmten, nachdem das ursprüngliche Vol. wiederhergestellt war, die Gesamtzuckermenge, dann Mannose und Galactose. Das Verhältnis nun von Mannose zu Galactose vermehrt sich mit der Konz. der  $H_2SO_4$  und ist nicht konstant. Noch auffallender zeigt sich diese Nichtkonstanz bei analogen mit Nux vomica angestellten Versuchen. Diese Versuche sprechen nicht für Homogenität der Stoffe, welche die Kohlehydrate liefern. Bei Einw. 3%iger  $H_2SO_4$  bleibt ein nicht mehr hydrolysierbarer Rückstand, der nach der Methode von Braconnot Flehsig behandelt, keine Galactose, wohl aber noch Mannose gibt.

Tr.

<sup>1)</sup> Compt. rend. 130, 1411—1413. — <sup>2)</sup> Dasselbst 129, 228, 391; vgl. JB. f. 1899, S. 1250—1251 u. Compt. rend. 130, 731; vgl. diesen JB., S. 817. — <sup>3)</sup> Compt. rend. 131, 276—278; J. Pharm. Chim. [6] 12, 313—320. — <sup>4)</sup> Vgl. Compt. rend. 130, 1411; vgl. vorstehendes Referat.

H. Hérissé. Über das Reservekohlehydrat des Samens von *Trifolium repens*<sup>1)</sup>. — Vf. hatte mit Bourquelot<sup>2)</sup> gefunden, daß die Reservekohlehydrate gewisser Leguminosen aus Mannogalactanen bestehen, d. h. bei der Hydrolyse Mannose und Galactose liefern und daß diese Hydrolyse unter der Einw. von Seminase erfolgt. Vf. hat auch den Samen von *Trifolium repens* nach dem früher schon beschriebenen Verfahren untersucht. Diese Samen sind sehr klein, ihre Menge ist zu einer chemischen Untersuchung nicht ausreichend, so daß eine Isolierung des in denselben enthaltenen Albumins nicht gelingt. Die Samen (800 g) wurden mit W. (8000 ccm), das 80 g Bleiacetat enthielt, 3 Tage bei gewöhnlicher Temperatur maceriert. Die filtrierte Fl. wird mit Oxalsäure versetzt, nach dem Absitzen filtriert, mit dem 1½fachen Vol. A. versetzt, das gefällte Kohlehydrat gesammelt, mit A. gewaschen und getrocknet. Infolge der Viskosität der Fl. und des langsamen Filtrierens entstehen große Verluste. Das gewonnene rein weiße Prod. ist sehr leicht und gibt farblose, viskose, leicht opaleszierende Lsgg. Das Drehungsvermögen solcher Lsgg. läßt sich nach Zusatz von etwas Alkali ermitteln. Hydrolyse mit 2,5%iger  $H_2SO_4$  im Autoklaven gibt zwei reduzierende Zucker (*Mannose* und *Galactose*), die beide erkannt wurden. Das Reservekohlehydrat ist deshalb *Mannogalactan* und ist durch Seminase zu reduzierenden Zuckern hydrolysisierbar. Tr.

Em. Bourquelot und A. Hérissé. Die Reservekohlehydrate der Samen von Luzerne und Foenum graecum<sup>3)</sup>. — Das zum Nachweise der Kohlehydrate, die in dem Albumen genannter Stoffe enthalten sind, von den Vfn. benutzte Verfahren besteht darin, daß die pulverisierten Samen mit einer Bleiacetatlsg. maceriert werden. Die beim Stehen geklärte Fl. dekantiert man, gibt Oxalsäure zu, um den Pb-Überschuß zu fällen, filtriert und fällt das Kohlehydrat mit A. aus. Das aus Luzerne erhaltene Prod. ist ein leichtes weißes Pulver, das mit W. eine farblose, viskose, leicht opalisierende Lsg. gibt. Mit 2,5%iger  $H_2SO_4$  wird es bei 110° im Autoklaven in *Mannose* und *Galactose* gespalten, so daß also ursprünglich *Mannogalactan* vorliegt. Das aus Foenum graecum isolierte Mannogalactan ist von dem aus der Luzerne isolierten Prod. ein wenig verschieden. Seminase hydrolysiert beide, indem hierbei reduzierende Zucker entstehen. Tr.

Maurice Goret. Über die Zusammensetzung des Sameneiweißes des amerikanischen Bohnenbaumes (*Gleditsia triacanthos* L., Leguminosen<sup>4)</sup>). — Das mechanisch von der Schale und den Kotedonen getrennte Eiweiß, bei 35° getrocknet, enthält noch etwa 10 Proz. W., das erst bei längerem Erhitzen auf 100° verschwindet. — Das bei 35° getrocknete Eiweiß (20 g) wurde mit der 10fachen Menge 3%iger  $H_2SO_4$ , 1½ Stunden auf 110° im Autoklaven erhitzt, wobei 90,99 Proz. reduzierender Zucker gebildet wurden; 3,05 Proz. Eiweiß blieben unhydrolysiert. — Ein zweites Mal wurden 2 g bei 100° getrocknetes Eiweiß mit der 20fachen Menge 3%iger  $H_2SO_4$  hydrolysiert; dabei entstanden

<sup>1)</sup> Compt. rend. 130, 1719—1721. — <sup>2)</sup> Daselbst 129, 228; vgl. JB. f. 1899, S. 1250; Compt. rend. 130, 731; vgl. das folgende Referat. — <sup>3)</sup> Compt. rend. 130, 731—733; J. Pharm. Chim. [6] 11, 589—595. — <sup>4)</sup> Compt. rend. 131, 60—63.

94,2 Proz. reduzierender\*Zucker. Diese Zucker bestanden aus *Mannose* (zu 70,21, 66,79, 67,82 Proz.) und aus *Galactose* (zu 23,01, 22,91, 22,97 Proz.). Einw. von *Seminase* auf das Eiweiß lieferte einen reduzierenden Zucker, *Mannose* und *Galactose*. Das Reservekohlehydrat, das fast das gesamte Albumen der Samen des amerikanischen Bohnenbaumes ausmacht, ist also wie das Sameneiweiß der Röhrencassie und des Johannisbrotbaumes ein Mannogalactan oder ein Gemisch von Mannan und Galactan.

P. R.

Em. Bourquelot und H. Hérissé. Über die löslichen Fermente, die während der Keimung der Samen mit Horneiweiß entstehen<sup>1)</sup>. — Aus früheren Versuchen der Vff. über die Johannisbrotsamen<sup>2)</sup> ergab sich 1., daß das Eiweiß dieser Samen zum größten Teil aus *Mannan* und *Galactan* besteht, d. h. aus Kohlehydraten, die beim Behandeln mit verd.  $H_2SO_4$  *Mannose* und *Galactose* liefern; 2. daß während der Keimung der Embryo dieses Samens ein Ferment ausscheidet, das auf das Eiweiß wie verd.  $H_2SO_4$  unter Bildung von *Galactose* und *Mannose* einwirkt. Vff. haben nun untersucht, ob andere Horneiweiße eine ähnliche Zus. haben und ob andere Samen mit Horneiweiß während der Keimung ebenfalls das Ferment, das im Johannisbrotsamen nachgewiesen wurde, sezernieren. Die zu diesem Behufe an *Trigonella Foenum graecum* L. und an *Medicago sativa* L. angestellten Untersuchungen ergaben, daß auch diese, wie wahrscheinlich viele andere Samen, während der Keimung ein l. Ferment ausscheiden, das die Reservekohlehydrate des Horneiweißes zu hydrolysieren befähigt ist.

P. R.

O. Šulc. Hydrolyse der Polysaccharide und Esterzersetzung unter der katalytischen Wirkung einiger Metalle<sup>3)</sup>. — Frühere Versuche<sup>4)</sup> des Vfs. über die Inversion der Saccharose durch ganz reines W. bewiesen den katalytischen Einfluß gewisser, in Pulverform angewandter Metalle der Pt-Gruppe. Pt, Rh, Os, Pd wirkten beschleunigend, Ir hingegen wirkte verzögernd auf die Inversion. Vf. hat nunmehr die Hydrolyse der *Saccharose*, *Maltose* und *Raffinose* durch W. und sehr verd. Säuren ( $HCl$ ,  $H_2SO_4$ ) in An- und Abwesenheit von Pd geprüft. Die Versuche wurden in der Kälte, sowie in der Wärme ausgeführt, sie sind auch graphisch dargestellt, indem die Kochdauer als Abscisse, die Drehung als Ordinate eingetragen ist, und zeigen, daß dem Pd eine hemmende Wirkung auf die Hydrolyse der Polysaccharide durch verd. Säuren zukommt. Ferner wurde die Zers. von *Amylacetat* und *Isobutylacetat* beim Kochen mit W. unter eventueller Anwesenheit von Pd, Os, Rh, Ir, Cu, Ag, Hg geprüft. Die katalytische Wirkung dieser Metalle ist gleichfalls graphisch veranschaulicht und zeigt die stark hemmende Wirkung der Metalle auf Esterzers.

Tr.

A. L. Stern. Das Verhältnis der Volumina von Zuckerlösungen vor und nach der Gärung<sup>5)</sup>. — Wird *Maltoselsg.* vergoren, so ist die Volumkontraktion etwas größer als bei Zuckerlsg., der Wert ist aber verschwindend klein, nämlich 0,38 Proz. in maximo.

Bsch.

<sup>1)</sup> Compt. rend. 130, 42—44. — <sup>2)</sup> Dasselbst 129, 228, 391, 614; vgl. JB. f. 1899, S. 1250 u. 1251. — <sup>3)</sup> Zeitschr. physik. Chem. 33, 47—56. — <sup>4)</sup> Dasselbst 21, 481; vgl. JB. f. 1896, S. 134. — <sup>5)</sup> Chem. Soc. Ind. J. 19, 127—128.

Justus Anderssen. Zur Kenntnis der Verbreitung des Rohrzuckers in den Pflanzen <sup>1)</sup>. — Vf. konnte in verschiedenen *Farnrhizomen*, so von *Aspidium Filix mas.* Sw., *Aspidium spinulosum* Sw., *Aspidium angulare* Kit., *Asplenium Filix femina* L., *Struthiopteris germanica* Wild., *Pteris aquilina* L. und *Polypodium vulgare* L., das Vorhandensein von Rohrzucker nachweisen. Dagegen fand er, entgegen den Angaben von Patterson <sup>2)</sup>, in *Aspidium marginale* Sw. keinen Rohrzucker. Wf.

Em. Bourquelot und H. Hérissé. Über die gleichzeitige Anwesenheit von Saccharose und Gentianose in der frischen Enzianwurzel <sup>3)</sup>. — Vff. zeigen, daß in den Mutterlaugen, die von der Gewinnung des Glycosids (Gentiopicroin) herrühren, zwei Zuckerarten enthalten sind, Saccharose und Gentianose. Gibt man zu einer solchen Mutterlauge 95%igen A., so trennt sich das Gemisch in 2 Tle., von denen der eine Tl. stark gefärbt und dick ist, der andere Tl. ist weniger gefärbt und schwimmt oben auf. Letzteren dampft man auf dem Wasserbade bis zur Extraktstärke ein, zieht den Rückstand wiederholt in der Hitze mit der 3fachen Menge A. (95%ig) im Kolben mit Rückflußkühler aus und läßt die alkoh. Auszüge nach dem Filtrieren einige Zeit stehen. Aus dieser alkoh. Lsg. scheiden sich beim Stehen Kristalle von Gentianose aus. Der nicht gelöste Anteil wird hierauf verschiedene Male mit Methylalkohol behandelt und der filtrierte Auszug mit dem gleichen Vol. Ä. versetzt. Die hierbei ausgeschiedenen Kristalle reinigt man durch Umkristallisieren aus Methylalkohol. Sie erwiesen sich als Rohrzucker. Nach Vffn. scheint die Gentianose, deren Konstitution noch aufgeklärt werden muß, die Elemente des Rohrzuckers zu enthalten, und es könnte daher der in der frischen Enzianwurzel enthaltene Rohrzucker von einem besonderen Zerfall der Gentianose herrühren. Tr.

Oechsner de Coninck. Über die Stabilität von Saccharoselösungen <sup>4)</sup>. — Die Versuche des Vfs. lehren, daß Saccharose in wäss. Lsg., sofern die Lsg. vor Sonnenlicht und Schimmelpilzen geschützt ist, eine relativ große Beständigkeit zeigt, selbst in Ggw. von leicht oxydierenden Einflüssen. Treten Schimmelpilze in Tätigkeit, so kann die Veränderung in zweierlei Weise eintreten, erst beobachtet man Inversion, dann Gärung unter Bildung von A. und CO<sub>2</sub>. Tr.

Ferdinand G. Wiechmann. Einfluß der Temperatur auf die spezifische Drehung der Saccharose <sup>5)</sup>. — Nach Vf. ist kein Beweis dafür erbracht worden, daß die Temperatur das spezifische Drehungsvermögen der Saccharose beeinflusst. Das Gegenteil aber bewiesen die experimentellen Prüfungen, welche Vf. mit einem Farben-, einem Halbschattenapp., und einem Doppeltkeilkompensationssaccharimeter für Temperaturen von 23 bis 33° bzw. 21,5 bis 32,5° anstellte. Unter den Bedingungen, die bei der technischen Zuckeranalyse in Betracht kommen, erwies sich das spezifische Drehungsvermögen der Saccharose als konstant. Tr.

J. Weisberg. Neuer Beitrag über die Löslichkeit von Kalk in Zuckerlösungen <sup>6)</sup>. — In einer früheren Mitteilung <sup>7)</sup> hatte Vf. gezeigt,

<sup>1)</sup> Zeitschr. physiol. Chem. 29, 423—428. — <sup>2)</sup> Amer. J. Pharm. [4] 4, 292; Arch. Pharm. 8, 566. — <sup>3)</sup> Compt. rend. 131, 750—752. — <sup>4)</sup> Dasselbst 130, 1261—1263. — <sup>5)</sup> Zeitschr. Ver. Rüb.-Ind. 1900, S. 902—936; Ref. Chem. Centr. 71, II, 1151. — <sup>6)</sup> Bull. soc. chim. [3] 23, 740—745. — <sup>7)</sup> Dasselbst 21, 773; vgl. JB. f. 1899, S. 614.



daß die Löslichkeit von  $\text{CaO}$ -Pulver in Zuckerlsgg. bei 15 bis 16° viel beträchtlicher ist, als man in der Literatur angegeben findet. Vf. ergänzt diese früheren Untersuchungen, indem er nicht nur die Löslichkeit von  $\text{CaO}$ , sondern auch von  $\text{Ca(OH)}_2$  und von Kalkmilch in Zuckerlsg. bestimmt. Der Kalk wurde in den drei genannten Formen im gleichen Überschuß bei den Versuchen angewandt und blieb mit der Zuckerlsg. bei 15 bis 16° stehen. Die Lsg. wurde im geschlossenen Gefäße von Zeit zu Zeit umgeschwenkt und nach einer gewissen Zeit die Zuckeralklsg. filtriert. Bei allen drei Proben erwies sich die in Lsg. gegangene Kalkmenge größer als man bisher angenommen. Unter gleichen Bedingungen ist  $\text{CaO}$  am meisten l., dann folgt  $\text{Ca(OH)}_2$ , schließlich Kalkmilch. Zuckerlsgg. mittlerer Konz. vermögen 28 Tle.  $\text{CaO}$  auf 100 Tle. Lsg. aufzunehmen, doch ließen sich sogar bis 30,5 Tle.  $\text{CaO}$  in Lsg. bringen. Solche höher konz. Lsgg. bleiben aber beim Abkühlen nicht klar und setzen einen Niederschlag ab. Alle Zuckeralklsgg. werden beim Erhitzen auf dem Wasserbade trüb, gelatinös, doch löst sich diese Abscheidung beim Abkühlen wieder auf, und die Fl. wird klar. Unter gleichen Bedingungen trübt sich beim Erwärmen eine mit  $\text{Ca(OH)}_2$  bereitete Zuckeralklsg. später als eine solche, die mit  $\text{CaO}$  hergestellt war. Zuckeralklsgg., die 10 bis 16 Proz. Zucker und 27 bis 28 Tle. Kalk auf 100 Tle. Zuckerlsg. enthalten, trüben sich beim Erhitzen im Reagenzrohr bei Wasserbadtemperatur und liefern eine weiße, dicke Paste, so daß man das Rohr umkehren kann. Beim Erkalten erhält man wieder eine klare Lsg. Vf. hat schließlich noch die Löslichkeit von  $\text{CaO}$  in Zuckerlsg. bei 30, 50, 70 und 100° bestimmt. Diese Resultate sind tabellarisch zusammengestellt; die gefundenen Werte fielen höher aus, als sie Lamy angibt. Tr.

Edmund O. v. Lippmann. Zur Frage der Inversion des Rohrzuckers<sup>1)</sup>. — Vf. bespricht die von Arrhenius<sup>2)</sup>, Rothmund<sup>3)</sup>, Sigmond<sup>4)</sup> und H. Euler<sup>5)</sup> aufgestellten Hypothesen über die *Inversion des Rohrzuckers* und zeigt, daß keine derselben eine vollständige Erklärung des Tatbestandes gibt. Wt.

Leopold Jesser. Bestimmung der Inversionsfähigkeit der Rohrzucker<sup>6)</sup>. — Reine wäss. alkalische oder neutrale Rohrzuckerlsgg. erleiden beim Kochen Zersetzung. Vf. hat nun bei einigen Rohrzuckern die Inversionsfähigkeit bestimmt. Vor und nach dem Kochen (2 Stunden) wurde die konstante Alkalität bestimmt. Der Unterschied der auf 100 g Zucker red. Alkalität zeigt die Alkalimenge an, welche die Säuren neutralisiert, die beim Kochen aus dem Zucker entstehen und durch Kochen mit Alkali zerstörten Invertzucker gebildet haben. Die beim Kochen der Zuckerlsg. eintretende Zuckerzerstörung stand in keiner Beziehung zur Alkalität. Tr.

H. Gillot. Über den Gang der Inversion der Saccharose durch Mineralsäuren in bezug auf die Natur und die Intensität der Licht-

<sup>1)</sup> Ber. 33, 3560—3564. — <sup>2)</sup> Zeitschr. physik. Chem. 4, 227; JB. f. 1889, S. 93 ff. — <sup>3)</sup> Zeitschr. physik. Chem. 20, 168; JB. f. 1897, S. 339 ff. — <sup>4)</sup> Zeitschr. physik. Chem. 27, 386; JB. f. 1898, S. 239 f. — <sup>5)</sup> Ber. 33, 3202; siehe diesen JB., S. 139. — <sup>6)</sup> Österr.-ung. Zeitschr. Zuck.-Ind. u. Landw. 28, 626—628; Ref. Chem. Centr. 71, I, 106—107.

strahlen<sup>1)</sup>. — Duclaux hat erkannt, daß eine saure Lsg. von *Saccharose* schneller im Lichte als im Dunkeln invertiert wird. Vf. hat nun den Einfluß der verschiedenen Teile des Spektrums auf den Gang der Rk. untersucht, indem er verschiedene gefärbte Fll. zur Absorption der einzelnen Lichtstrahlen benutzte. Vergleicht man die Resultate, die im Dunkeln erzielt sind, mit denjenigen, die man erhält, wenn das Licht z. B. eine Lsg. von  $K_2Cr_2O_7$  passiert hat, so bemerkt man, daß die Intensität der Inversion größer ist im letzteren Falle als im Dunkeln. Rote und gelbe Lichtstrahlen sind, obwohl sie weniger energisch wirken als blaue und violette, nicht unwirksam. Alle Strahlen des Lichtes begünstigen die Inversion der *Saccharose*, aber sie wirken nicht alle mit gleicher Energie. *Tr.*

F. Stolle. Ist die Verminderung der Inversionsgeschwindigkeit bei Gegenwart der neutralen Salze der invertierenden Säuren einer Esterbildung zuzuschreiben?<sup>2)</sup>. — Behrs Wahrnehmung, daß das Inversionsvermögen der Oxalsäure bei 40° plötzlich und wider Erwarten stark hervortritt, ist nicht zutreffend. Bei der *Inversion des Rohrzuckers* durch Oxalsäure tritt von 5 zu 5 Graden bis zu 50° aufwärts eine Verdoppelung des sich bildenden Invertzuckers ein. Über 50° hinaus ist die Zunahme geringer. Die Inversionskraft und die Geschwindigkeit des Äquivalentgewichtes der Oxalsäure ist gleich oder fast gleich der des mol. Gewichtes des sauren oxalsauren Kalis. Während der Inversion des Rohrzuckers durch ein Gemisch äquivalenter Mengen von Oxalsäure und neutralem oxalsauren Kali bildet sich nicht das saure oxalsaure Kali, sondern es entsteht vermutlich ein Ester, worauf die stark verminderte Inversionsgeschwindigkeit zurückzuführen ist. *Bsch.*

A. H. Woltersdorf und W. O. Richtmann. Die Inversion von Rohrzucker in verschiedenen pharmazeutischen Präparaten<sup>3)</sup>. — Vf. bestimmten, in welcher Menge bei Sirupen eine Invertierung des Zuckers durch Temperatur oder Darstellungsweise des Präparates veranlaßt werden kann. *Einfacher Zuckersirup* mit 64,54 Proz. Rohrzucker, heiß oder kalt bereitet, zeigte beim mehrere Monate langen Stehen nur geringe Mengen Invertzucker, der Gehalt an letzterem war beim Aufbewahren bei 6,3 bis 14,1° am geringsten, am höchsten bei 33,4 bis 39,0°. *Orangesirup* zeigte keine Veränderung. Bei gewöhnlicher Temperatur zeigte *Ferrojodidsirup* starke Invertierung, desgleichen ein Sirup, der 1 Proz. HJ enthielt. Geringer war die Veränderung bei Sirup, der 4,5 Proz. Calciumhypophosphit, 1,5 Proz. Kaliumhypophosphit, 1,5 Proz. Natriumhypophosphit und 0,2 Proz. freie Hypophosphorsäure enthielt. Ein gleiches Präparat, das noch 1 Proz. Ferrolactat und Kaliumcitrat enthielt, wurde sehr wenig verändert. Schnell invertiert wurde der Zucker bei Sirup, der 2 Proz. Eisenphosphat, 3 Proz. Chininsulfat, 0,02 Proz. Strychninsulfat und 4,8 Proz. freie  $H_3PO_4$  enthielt. Rohrzuckerabnahme in einem *Mandelsirup* rührt teilweise von Invertierung, teilweise von Fermentation her. Bei *Ingwersirup* betrug die *Saccharose*abnahme etwa 50 Proz. *Meerzwiebelsirup* hält sich besser

<sup>1)</sup> Belg. Acad. Bull. 1900, S. 863—874. — <sup>2)</sup> Zeitschr. Ver. Rüben.-Ind. 1899, S. 941—951; Ref. Chem. Centr. 71, I, 439. — <sup>3)</sup> Pharm. Arch. 3, 81—94; Ref. Chem. Centr. 71, II, 589—590.

bei niedriger Temperatur. Syrupus Ipecacuanhae ist bei niedriger Temperatur haltbar. *Calciumlactophosphatsirup*, sowie ein Sirup mit 1 Proz. Citronensäure invertierte schnell. Tr.

O. Molenda. Über eine neue Bestimmungsart des Wassers in Sirupen und ähnlichen Produkten <sup>1)</sup>. — Als Grundlage dieser *Bestimmungsmethode* dient die Wasserzers. durch Calciumcarbid, wobei das gebildete Acetylen als Maßstab für die Menge des W. gilt. Das Vol. Acetylen wurde nicht gewogen, sondern gemessen. Am einfachsten bedient man sich des Scheiblerschen App. Zur Zers. können nur Lagg. bis zu 30 Proz. herangezogen werden, am besten solche von 20 bis 27 Saccharometergraden. Es empfiehlt sich, 0,09 bis 0,12 g der Substanz von oben erwähnter Konz. zu benutzen. Versuche mit destilliertem W. ergaben infolge von sekundären Prozessen nicht das Resultat 100 Proz. W., sondern durchschnittlich 98,83 Proz. Ebenso fiel auch das Resultat mit Lagg. von abgewogenen Zuckermengen nicht völlig genau aus, sondern differierte im Mittel um 2,56 Proz. Der App. muß vollständig trocken sein. Das Calciumcarbid wird in besonderen Wägeläschen abgewogen und in den App. gebracht. Den Proz.-Gehalt berechnet man nach der Formel  $\frac{A \cdot 0,612}{\text{Subst. in g}}$ , wobei *A* die Proz. CaCO<sub>3</sub>

ausdrücken, welche den abgelesenen Gasvoll. entsprechen, wenn 1,70 g Knochenkohle mit HCl behandelt worden wäre. Da die Bestimmungen in verd. Substanzen erfolgen, so müssen die gefundenen Proz. W. auf die ursprüngliche Substanz umgerechnet werden. Am einfachsten geschieht dies, indem man analog der gewöhnlichen Verdünnungsmethode sowohl in der verdünnten Lösung, als auch in der Originalsubstanz die Polarisation bestimmt, den Reinheitsgrad berechnet und mittels der Polarisation der ursprünglichen Substanz die Trockensubstanz bzw. den Wassergehalt der ursprünglichen Substanz ermittelt. Bsch.

H. Claassen. Formel zur Berechnung der Zusammensetzung von Sirupen in verschiedenen Sättigungszuständen bei verschiedenen Temperaturen <sup>2)</sup>. — Es sei die Reinheit eines Sirups *q*, die Temperatur, bei der die Sättigung berechnet werden soll, *t*, die Löslichkeitszahl für Zucker in reinen Lagg. (auf 1 Tl. W. berechnet) bei dieser Temperatur *l<sub>t</sub>* und der Sättigungskoeffizient des Sirups von der Reinheit *q* = *c* (d. i. die Zahl, welche angibt, wieviel Zucker auf 1 Tl. W. im gesättigten Sirup mehr gelöst ist als in reiner Lagg. bei gleicher Temperatur). Auf 100 Tle. Trockensubstanz enthält dieser Sirup *q* Tle. Zucker. Auf *q* Tle. Zucker müßten in reiner Lagg., welche bei *t*<sup>0</sup> gesättigt sein sollte, *q/l<sub>t</sub>* Tle. W. kommen. Für den Sirup ist aber die Zahl *l<sub>t</sub>* noch mit *c* zu multiplizieren, so daß also auf *q* Tle. Zucker, entsprechend  $100 \frac{q}{l_t \cdot c}$  Tln. Trockensubstanz,  $\frac{q}{l_t \cdot c}$  Teile W. zugesetzt werden müssen, um einen bei *t*<sup>0</sup> gesättigten Sirup zu erhalten. Durch den Zusatz des W.

<sup>1)</sup> Österr.-ungar. Zeitschr. Zucker-Ind. u. Landw. 28, 621—625; Ref. Chem. Centr. 71, I, 71. — <sup>2)</sup> Zeitschr. Ver. Rüb.-Ind. 1900, 8. 290—291; Ref. Chem. Centr. 71, I, 1250.



zur Trockensubstanz erhöht sich das Gew. auf  $100 + \frac{q}{l_t \cdot c}$  und der Wassergehalt des Sirups  $W$ , ausgedrückt in Proz., ist:

$$W = \frac{q}{l_t \cdot c + 0,01 q}.$$

Der prozentuale Zuckergehalt ist dann  $Z = (100 - W)q$ . Soll der Sirup statt gesättigt in bestimmter Weise übersättigt sein, so ist der Übersättigungskoeffizient  $c_1$  noch in die Formel einzusetzen, indem der Koeffizient  $c$  damit multipliziert wird. Der Wassergehalt eines gesättigten Sirups ist demnach:

$$W = \frac{q}{l_t \cdot c_1 + 0,01 q}.$$

Die Höhe des Koeffizienten  $c$  hat Vf. für Sirupe verschiedener Reinheit angegeben. Bsch.

J. König. Zur Frage der unbeschränkten Zulässigkeit des Stärkesirups für die Bereitung von Nahrungsmitteln<sup>1)</sup>. — Da Fresenius und Mayrhofer der Verwendung des Stärkesirups zur Bereitung von Nahrungsmitteln, sei es mit oder ohne Angabezwang, das Wort geredet, so führt Vf. die Gründe an, warum er einen Angabezwang für gerechtfertigt erscheinen läßt. Die Arbeit enthält ferner Angaben über die Zähflüssigkeit von Rohrzucker- und Stärkesirupslsgg. von gleichem Gehalt, die sowohl mit dem Englerschen Viscosimeter als auch mit dem Konsistenzmesser von Weiss ausgeführt wurden. Tr.

E. Rupp. Eine volumetrische Gehaltsbestimmung des Jodeisensirups<sup>2)</sup>. — Dieselbe beruht auf der Abscheidung des Jods aus Jodiden mittels  $\text{KMnO}_4$ . Die Ausführung der Titration ist folgende: Man wägt in eine etwa 100 ccm fassende Glasstöpselflasche 5 g Jodeisensirup ab, verd. mit 5 bis 10 ccm W., fügt 10 ccm verd.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  hinzu und läßt so lange  $\text{KMnO}_4$ -Lsg. 0,5 : 50 zutropfen, bis eine 2 bis 3 Sekunden lang andauernde Violettfärbung entsteht. Bei annähernd normalem Präparat sind dazu 7 bis 8 ccm  $\text{KMnO}_4$ -Lsg. erforderlich. Man stellt die Flasche dann, von Zeit zu Zeit sie umschüttelnd, etwa 3 Stunden beiseite, versetzt mit 1 bis 2 g KJ, läßt abermals 1 Stunde (im Dunkeln) stehen und titriert hierauf das ausgeschiedene Jod mit  $\frac{1}{10} \text{ n-Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Lsg. unter Anwendung von Stärkelsg. als Indicator. Hierzu sollen auf 5 Proz.  $\text{FeJ}_2$  rund 24 ccm  $\frac{1}{10} \text{ n-Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Lsg. verbraucht werden. Wl.

J. Weissberg. Über eine neue Klärmethode der Zuckerprodukte bei der Analyse<sup>3)</sup>. — K. Koperski hat den Vorschlag gemacht, zuckerhaltige Fl. für die Analyse mit  $\text{KMnO}_4$  bei Ggw. von  $\text{HCl}$  zu entfärben. Bei der direkten Polarisation sollen 65,120 g, also das 5 fache deutschen Normalgewichts, der Substanz abgewogen und mit luftfreiem W. zu 250 ccm aufgefüllt werden. 50 ccm dieser Lsg. werden in einem 100 ccm-Kolben mit  $\text{HCl}$  versetzt, und zwar mit 2 bis 10 ccm, je nach Färbung der zu untersuchenden Fl. Danach fügt man in kleinen Portionen so

<sup>1)</sup> Zeitschr. Unters. Nahrungs- u. Genußm. 3, 217—221. — <sup>2)</sup> Arch. Pharm. 238, 159—160. — <sup>3)</sup> Bull. de l'assoc. des Chimistes 1899, S. 308; Ref. Chem. Centr. 71, I, 633.

viel  $\text{KMnO}_4$ -Lsg. hinzu, bis völlige Entfärbung eingetreten ist. Bildet sich ein Niederschlag oder bleibt die Fl. gefärbt, so setzt man noch bis zu 1 ccm Säure hinzu. Die Zugabe von  $\text{HCl}$  und  $\text{KMnO}_4$  muß in der Kälte erfolgen. Endlich wird auf 100 ccm aufgefüllt und polarisiert. Bei der Inversionspolarisation bringt man 50 ccm obiger Lsg. in einen 100 ccm-Kolben, fügt 10 ccm  $\text{HCl}$  hinzu und erhitzt unter beständigem Umschwenken auf dem Wasserbade 5 Minuten lang auf 69 bis 71°. Man kühlt schnell ab, fügt  $\text{KMnO}_4$ -Lsg. bis zur Entfärbung hinzu, füllt zur Marke auf und polarisiert. Vf. ist der Ansicht, daß diese Methode bei schnellem und vorsichtigem Arbeiten wohl befriedigende Resultate geben kann, daß aber die Polarisationsröhren von den so geklärten Lsgg. stark angegriffen werden und daher die übliche Klärung mit Bleiessig unter allen Umständen vorzuziehen ist. *Bsch.*

Hermann Schulze in Bernburg. Verfahren der Zurückführung des Zuckers der Abläufe in den Hauptsaft. [D. R.-P. Nr. 108343] <sup>1)</sup>. — Man fällt die Abläufe des 1., 2. oder 3. Prod. der Rohzuckerfabriken oder die Abläufe der Raffinerien mit Baryt, zers. das Baryumsaccharat mit  $\text{CO}_2$  und setzt den hierbei erhaltenen reinen Zuckersaft in der Verdampfstation dem einzudickenden Hauptsaft zu, wodurch die Ausbeute an erstem Prod. bedeutend erhöht wird. *Oett.*

Alfred Wohl in Charlottenburg. Neuerung bei der Abscheidung von Zucker als Bleisaccharat. [D. R.-P. Nr. 111791] <sup>2)</sup>. — Man erhält *Bleisaccharat* in reiner kristallisierter Form, indem man das Bleioxyd bzw. Bleicarbonat, die Alkalilauge und die Melasselsg. allmählich zusammenbringt, nachdem bereits durch längeres Stehenlassen oder Anregung mittels Kristallen von einer früheren Operation die Kristallisation der alkalischen Bleisaccharatlsg. eingeleitet ist. Zur Vorreinigung wird die zuckerhaltige Lsg. mit Bleisaccharat mit oder ohne Zusatz von wenig Alkali auf 80 bis 90° erwärmt, wodurch Raffinose und Nichtzuckerstoffe gefällt werden, und filtriert. Die Entzuckerung bei diesem Verfahren, das auf der vorübergehenden Bildung von Kalibleidoppelsaccharaten beruht, ist derart, daß die Polarisierung der Lauge Null beträgt. *Oett.*

Johannes C. Boot in Klatten, Insel Java, Holländisch-Indien. Neuerung beim Entfärben von Zuckerlösungen durch Zink und schweflige Säure. [D. R.-P. Nr. 106121] <sup>3)</sup>. — Die in bekannter Weise durch Zink und schweflige Säure entfärbte *Zuckerlsg.* wird zur Entfernung des schädlichen Zinks mit einem löslichen Ferrocyanür, z. B. Ferrocyankalium, wobei auch Spuren Eisen und gewisse organische Verbb. mit ausfallen, gefällt. *Oett.*

Nach einem weiteren Patent desselben, „Neuerung beim Entfärben von Zuckerlösungen durch schweflige Säure“ [D. R.-P. Nr. 106122] <sup>3)</sup>, wird derselbe Prozeß, jedoch ohne Zink durchgeführt. Das Ferrocyanür fällt die vorhandenen Spuren Eisen, wodurch der entfärbte Saft nicht mehr durch die Oxydation von Eisensalzen gefärbt wird. *Oett.*

Ranson's Sugar Prozess, Limited in London. Verfahren zum Entfärben von Zuckersaft durch schweflige Säure und Zinn. [D. R.-P.

<sup>1)</sup> Patentbl. 21, 352. — <sup>2)</sup> Dasselbst, S. 1008. — <sup>3)</sup> Dasselbst, S. 54.

Nr. 109 354<sup>1)</sup>. — In den Zuckersaft wird  $\text{SO}_2$  eingeleitet und dann elektrolytisch gefälltes, mikroskopisch fein verteiltes Zinn in Form einer Zinnpaste zugefügt.

*Oett.*

M. Dabrowski und E. Kaczmarkiewicz in Opole, Russ.-Polen. Verfahren zum Reinigen von Rüben-Diffusionssaft durch natürlichen kohlensauen Kalk neben Kalkmilch. [D. R.-P. Nr. 111 867<sup>2)</sup>. — Dem Diffusionssaft wird bei der Scheidung neben Kalkmilch 1 Proz. natürlich kohlensaurer Kalk in Pulverform zugesetzt.

*Oett.*

Gustav Schollmeyer in Dessau. Reinigung von Zuckersäften durch Elektrodialyse und mit Ozon. [D. R.-P. Nr. 109 589<sup>3)</sup>. — Man unterwirft den Zuckersaft der Elektrolyse mit löslichen Elektroden (Eisen oder Zn) und leitet dabei Ozon ein. Das sich an den Fe-Elektroden bildende  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  soll als O-Überträger und dadurch reinigend und bleichend wirken.

*Oett.*

Jules Henry Lavollay und Gustave Eugène Bourgoin in Paris. Verfahren der Reinigung von Zuckersäften mit Hilfe der Manganate alkalischer Erden und des elektrischen Stromes. [D. R.-P. Nr. 112 120<sup>4)</sup>. — Der Zuckersaft wird beim Verlassen der Filterpressen nach der ersten Saturation mit 0,5 bis 1 Proz. Calciummanganat auf 60 bis 80° erwärmt und unter Umrühren der Einw. des elektrischen Stromes ausgesetzt. Hierauf wird der Saft mit 1 Proz. frisch gefälltem Baryum- oder Calciumcarbonat versetzt, umgerührt und filtriert. Man erhält einen farblosen, sehr reinen Saft.

*Oett.*

M. Fayolle in Paris. Verfahren zum Reinigen von Zuckersäften durch übermangansaure Salze. [D. R.-P. Nr. 112 660<sup>5)</sup>. — Dem zweimal saturierten und filtrierten Saft wird eine Lsg. von übermangansaurem Kalk (0,1 bis 0,3 Proz.) zugeführt und die Saturation in gewöhnlicher Weise in 25 bis 30 Minuten beendet. Der Saft wird hierauf mit einer Säure ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ , Oxalsäure, Phosphorsäure oder  $\text{SO}_2$ ) neutralisiert. Bei dem Verfahren sollen bloß die Verunreinigungen und die Glucose, nicht aber der Rohrzucker angegriffen werden. Statt des übermangansauen Kalkes werden allgemein auch übermangansäure Salze der Erden und alkalischen Erden genannt.

*Oett.*

Wilhelm Keller. Das Maischen von Kartoffeln und Melasse<sup>6)</sup>. — Um den wirklichen Gehalt der Melasse an Zucker zu finden, koche man die gegorene Fl., verjage dadurch den vorhandenen A., ersetze darauf den entstandenen Verlust mit W. und wäge nochmals. Die Proz., die dann der Saccharometer zeigt, entsprechen der wirklich unvergorenen Substanz. Die alkalischen Erden, wie die salpetersauren Salze in der Melasse sind der Gärung hinderlich. Die Melasse, die der Kartoffelmaische zugeteilt wird, richtet sich in ihrer Quantität ganz nach dem Stärkemehl bzw. der Trockensubstanz der angewandten Kartoffeln. Bei 3428 Liter Maischraum wurde in einer Brauerei pro Liter Maischraum  $9\frac{1}{2}$  Proz. gezogen und man wandte auf 37 Scheffel Kartoffeln von 25 Proz. Zucker  $5\frac{1}{2}$  Zentner Sirup an. Nimm man

<sup>1)</sup> Patentbl. 21, 562. — <sup>2)</sup> Daselbst, S. 1008. — <sup>3)</sup> Daselbst, S. 562. —

<sup>4)</sup> Daselbst, S. 1008. — <sup>5)</sup> Daselbst, S. 1276. — <sup>6)</sup> Deutsche Chemikerzeit. 15, 294.



nur 30 Scheffel Kartoffeln und 6 Zentner Sirup, so fiel der Ertrag auf 9 Proz., bei 26 Scheffel Kartoffeln und  $7\frac{1}{2}$  Zentner Sirup auf  $8\frac{1}{2}$  Proz. P. R.

Iwan Schukow. Optisch-aktive Substanzen der Dessauer Melasseschlempe <sup>1)</sup>. — Das letzte melasseähnliche Prod. der Dessauer Strontian-entzuckerungsanstalt, sog. Melasseschlempe, gab + 4,0° direkte und + 8,2 Proz. Inversionspolarisation. Vf. suchte den Grund der Rechtsdrehung, die wahrscheinlich nicht von Saccharose, sondern von anderen Substanzen bedingt war, zu ermitteln. Eine mit  $\text{Sr}(\text{OH})_2$  und A. versuchte Trennung führte zu einer kristallinen Substanz (*Glutaminsäure*) und einem langsam erstarrenden Sirup. Letzterer scheint außer Saccharose und Glutaminsäure noch andere optisch-aktive Stoffe zu enthalten. Tr.

Moritz Fuhrmann in Brünn. Verfahren zur Reinigung von Melasse zum Zweck ihrer Verwendung bei der Preßhefeerzeugung. [D. R.-P. Nr. 108334] <sup>2)</sup>. — Die *Melasse* wird zweckmäßig bei einer Temperatur von 70° mit Alaun behandelt, wodurch alle in der Melasse enthaltenen organischen Fremdstoffe und insbesondere die Eiweißstoffe gefällt werden und die Melasse gleichzeitig geruchfrei wird. Oett.

Adolf Marbach in Wien und Emil Kafka in Olmütz. Verfahren zur Reinigung von Melasse zum Zwecke der Preßhefe- und Spiritusfabrikation. [D. R.-P. Nr. 113977] <sup>3)</sup>. — Die mit  $\text{H}_2\text{SO}_4$  bei 70° invertierte *Melasselsg.* wird mit  $\text{H}_2\text{SO}_4$  und Zn-Staub versetzt, zum Kochen erhitzt, hierauf mittels Kalk neutralisiert und filtriert oder geklärt. Vor der Anstellung der Hefe wird die so erhaltene Masse in üblicher Weise angesäuert und mit peptonierten Eiweißstoffen vermischt. Oett.

Wilhelm Schwartz in Hannover. Futtermittel aus Torf, Melasse und Magermilch. [D. R.-P. Nr. 112617] <sup>4)</sup>. — Magermilch wird mit Torf und *Melasse* gemischt. Durch die antiseptische Wirkung des Torfes wird die Magermilch haltbar. Oett.

John Landin. Nachweis von Rohrzucker in Milchkucker <sup>5)</sup>. — Zum qualitativen Nachweise eines Gehaltes von *Rohrzucker* im *Milchkucker* untersucht man das Verhalten der Probe gegen konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Während reiner *Milchkucker* durch konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  nur schwach gelb gefärbt wird, welche Färbung mit der Zeit in helles Braunrot übergeht, wird die Probe bei einem Gehalte von nur sehr kleinen Mengen *Rohrzucker* schnell dunkelbraun bis braunschwarz gefärbt. Zur Bestimmung eines Zusatzes von *Rohrzucker* zum *Milchkucker* kann das verschiedene Verhalten der beiden Zuckerarten gegen alkalische Cu-Lsg. dienen. Diese Lsg. wird bekanntlich von *Milchkucker* direkt, von *Rohrzucker* aber erst nach Invertierung red. Bestimmt man so die ausgeschiedene Cu-Menge vor und nach der Invertierung, so läßt sich daraus der Gehalt einer Probe an *Milchkucker* und *Rohrzucker* berechnen. Wt.

H. Gillot. Experimentaluntersuchungen über die Hydrolyse und Nutzbarmachung der Raffinose <sup>6)</sup>. — In dieser Arbeit wird die Um-

<sup>1)</sup> Zeitschr. Ver. Rüb.-Ind. 1900, S. 814—817; Ref. Chem. Centr. 71, II, 948. — <sup>2)</sup> Patentbl. 21, 353. — <sup>3)</sup> Dasselbst, S. 1344. — <sup>4)</sup> Dasselbst, S. 1127. — <sup>5)</sup> Chemikerzeit. 24, 211. — <sup>6)</sup> Belg. Akad. Bull. 1900, S. 99—127.

ndlung der *Raffinose* unter der Einw. von *Penicillium glaucum*, der saurer Lsg. kultiviert ist, und die Natur der Zwischenprodd. studiert, e bei Einw. des Pilzes auf die *Raffinose* entstehen. Ferner wird die Hydrolyse der *Raffinose* durch die Zymase von *Penicillium*, der in vollständig neutraler Lsg. kultiviert ist, behandelt, weiterhin der Gang der Inversion der *Raffinose* durch Zymase von *Penicillium*, die entweder durch Stehenlassen von sterilem W. unter einer Kultur dieser zur Reife gelangten Pflanze oder durch Fällen mit A. von 94° erhalten ist. Die Einw. von *Penicillium* auf *Raffinose* in W. und die Veränderung des Siedepunkts durch diesen Pilz wird in einem weiteren Kapitel besprochen. Das Schlußkapitel behandelt die Frage, ob in einer *Raffinose*slsg. *Penicillium* eine invertierende Zymase dieses Zuckers erzeugt. Es zieht aus seinen Versuchen folgende Schlüsse: In mineralisaaurer Lsg. sondert *Penicillium glaucum* eine Zymase ab, die *Raffinose* invertiert. Vollständige Neutralisation des Milieus ist kein Hindernis für die Abscheidung der Zymase. Der Pilz bedingt, wenn er auf *Raffinose* einwirkt, eine Vermehrung der Acidität des Milieus. (Oxalsäure und Ammoniumsteinsäure werden gebildet.) Läßt man auf eine Lsg. von reiner *Raffinose* Zymase von *Penicillium*, die entweder unter dem Einflusse des reifen Pilzes oder durch Fällung mit A. erhalten ist, unter solchen Bedingungen einwirken, daß die Entw. fremder Mikroorganismen verhindert wird, so vermindert sich die Intensität der Inversion in dem Maße, wie die Dauer der Einw. fortschreitet. In 2%iger *Raffinose*slsg. findet die Inversion dieses Zuckers durch den Pilz noch statt, trotzdem derselbe äußerlich sich ändert. Die Alkalisierung einer mineralischen Nährslg. verzögert den Punkt der Keimung der Sporen. Ist die Pflanze in einem gewissen Entwicklungsstadium, so verhindert Alkalisieren des Milieus die Absonderung der Zymase nicht. Die Alkalität wird in der Entw. von *Penicillium* vermindert, die Fl. wird am Ende sauer. Die Entw. des Pilzes und damit die Schnelligkeit, mit der die Einw. der Zymase auf *Raffinose* erfolgt, hängt von der Natur des Alkalis ab. Von Soda, Pottasche und  $\text{NH}_3$  ist die erstere am wenigsten schädlich.

Tr.

Ponsot. Bemerkungen über die Kryoskopie der Rhamninose und der Rhamninotriionsäure von Tanret<sup>1)</sup>. — Nach Vf. gibt es eine Anzahl Körper, die in Lösungsmitteln einen wechselnden Erniedrigungskoeffizienten zeigen, je nachdem man das Mol.-Gew. derselben in größerer oder geringerer Konz. bestimmt. Hierfür liefern die von Tanret<sup>2)</sup> ausgeführten Bestimmungen der *Rhamninose* und *Rhamninotriionsäure* zwei neue Belege. Der Erniedrigungskoeffizient ist bei diesen Verbb. sehr wechselnd, entsprechend der angewandten Konz., entspricht aber bei einer 1%igen Lsg. dem berechneten Mol.-Gew. Vf. ist nun der Ansicht, daß die Bestimmungen hätten auch mit geringerer Konz. ausgeführt werden müssen, da man sonst glauben könnte, daß bei 1%iger Lsg. die kleinsten mol. Erniedrigungen sich ergeben hätten. Nach Vf. sollte man sich bei Mol.-Gew.-Bestimmungen nicht mit einer Bestimmung begnügen.

Tr.

<sup>1)</sup> Bull. soc. chim. [3] 23, 145—147. — <sup>2)</sup> Dasselbst 21, 1065; vgl. JB. f. 1899, S. 1267.



Iwan Schukow. Verbindungen und Eigenschaften der Trehalose<sup>1)</sup>. — Vf. hat, um in Melasse auf *Trehalose* prüfen zu können, die aus Manna Trehala durch A. entzogene Trehalose näher untersucht. Dieselbe bildet farblose, durchsichtige Kristalle, die,  $H_2O$ -haltig, bei  $94^\circ$  zu schm. beginnen und bei  $96,5$  bis  $97,5^\circ$  vollständig geschmolzen sind.  $[\alpha]_D^{20}$   $178,3^\circ$  für das Hydrat,  $197,1^\circ$  für das Anhydrid berechnet. Inversion ist schwierig und unvollständig. Gegen Alkalien und Erdalkalien ist die Trehalose sehr widerstandsfähig, mit Kalk, Strontian und Baryt entstehen in Ggw. von A. schwer zu reinigende Niederschläge, die annähernd der Zus.  $3RO \cdot (C_{12}H_{22}O_{11})_2$  entsprechen und vielleicht Saccharate darstellen.  $HNO_3$  oxydiert zu Zuckersäure, Br ist ohne Rk. Nach Schotten-Baumann entstehen aus Bzl.-P.Ä. gut kristallisierende Benzoylverb., wahrscheinlich ein Gemisch von Tri- und Tetrabenzoyltrehalose, das bei  $81$  bis  $83^\circ$  schm. und durch alkoh. KOH leicht verseift wird. Ein schwer verseifbares, bei  $168$  bis  $170^\circ$  schm. kristallisierendes Estergemisch (Hepta- und Octobenzoyltrehalose) erhält man nach Baumann-Panormoff. Tr.

### Stärke. Dextrin. Gummi.

G. Baumert. Über das J. Keilsche Verfahren zur gleichzeitigen Gewinnung von Stärke und Klebteig für Bäckereizwecke u. dgl. [D. R.-P. Nr. 102 465]<sup>2)</sup>. — Das in Rede stehende Verfahren nimmt einen alten Gedanken von Fesca auf, welcher die Stärkefabrikation in engste Beziehung zum Bäckereigewerbe bringt, derart, daß bei der Stärkefabrikation aus Weizenmehl ein für die Bäckerei direkt verwertbarer Klebteig erhalten wird. Das Verfahren ist folgendes: Man verrührt Mehl mit W., das  $0,2$  Proz.  $Ca(OH)_2$  enthält, in einem Rührapp.  $45$  Min. lang, zentrifugiert darauf, wobei die Stärke sich vom Klebteig trennt. Die Rohstärke wird in üblicher Weise durch Fluten und Sedimentieren weiter gereinigt. Der Klebteig ist sofort zur Bereitung von Gebäck verwendbar oder wird durch Trocknen konserviert.  $50$  kg Mehl lieferten nach diesem Verfahren  $62,5$  kg Klebteig und  $25$  bis  $27,5$  kg reine Stärke. Analyse des Mehls, der Rohstärke und des Klebteigs:

	Weizenmehl	Rohstärke	Klebteig	
			frisch	trocken
N-Substanz . . . . .	11,69 Proz.	1,9 Proz.	8,22 Proz.	26,26 Proz.
Fett . . . . .	1,5 "	0,2 "	1,08 "	3,45 "
N-freie Extraktstoffe .	71,62 "	59,34 "	21,7 "	69,33 "
Mineralstoffe . . . . .	0,59 "	0,28 "	0,3 "	0,96 "
Wasser . . . . .	14,58 "	38,28 "	68,7 "	—

Durch Zugabe von Klebteig wird der N-Gehalt des Gebäckes demnach erheblich gesteigert. Stlm.

<sup>1)</sup> Zeitschr. Ver. Rüb.-Ind. 1900, S. 818—823; Ref. Chem. Centr. **71**, II, 948.  
<sup>2)</sup> Zeitschr. angew. Chem. 1900, S. 805—809.

Charles Frederik Cross in New-Court und John Steward-mington in Meadowside. Verfahren zur Gewinnung von Stärke aus den Früchten der Roßkastanie. [D. R.-P. 114 283]<sup>1)</sup>. — Die zerkleinerten Kastanien werden in W., welchem eine geringe Menge  $\text{SO}_2$  zugesetzt wird (um eine Gärung zu verhindern), eingeweicht. Dieses W., welches 1. Kohlehydrate enthält, wird mit dem Ueber der ausgezogenen Kastanien vermischt und 2 bis 3 Stdn. mit 1%iger  $\text{H}_2\text{SO}_4$  gekocht. Die erhaltene Zuckerlsg. wird in üblicher Weise verarbeitet.

Oett.

H. Rodewald und A. Kattein. Über natürliche und künstliche Stärkeköerner<sup>2)</sup>. — Zu künstlichen Stärkeköernern, die sich im wesentlichen wie die natürlichen verhalten, gelangt man, wenn man Weizenstärke durch Erhitzen mit Jod auf  $130^\circ$  in Lsg. bringt und durch Minimierung des Jods aus der Stärkelsg. die Stärke wieder zur Abcheidung bringt. Vf. haben nun an verschiedenen natürlichen Stärken, sowie an künstlicher Stärke die Quellungswärme bestimmt, die in dem  $\text{H}_2\text{O}$ -Gehalt der Stärke abhängig ist. Die Konstanten der Gleichung  $cw = \log(r_0 + i) = \log(r + i)$ , worin  $r_0$  die Quellungswärme der völlig trockenen Stärke,  $r$  diejenige einer Stärke mit  $\text{H}_2\text{O}$ -Gehalt  $e$  bedeutet und  $e$  und  $i$  Konstanten sind, zeigten, daß künstliche Stärke in der natürlichen Stärke sich nur wenig unterscheidet. Weizen-, Reis- und Marantastärke unterscheiden sich in ihrem Verhalten gegen W. voneinander mehr als künstliche und Kartoffelstärke. Da Arthur Meyer die blaue Lsg. von Jodstärke als eine sehr feintröpfige Emulsion in amyloser Wasserlsg., die Jod in feinen Tröpfchen gelöst enthält, ansieht, während sie nach Vf. alle wesentlichen Eigenschaften einer Lsg. zeigt, so hat Vf. den osmotischen Druck derselben bestimmt. Zu diesem Zwecke hat Vf. den durch  $\text{NaCl}$  aus der blauen Lsg. auszufällten blauen, flockigen Niederschlag nach dem Absitzen in W. gelöst und die  $\text{NaCl}$ -Fällung zur Entfernung beigemengter Zuckerarten wieder entfernt. Auf Pergamentmembranen in destilliertes W. gestellt, wird die Lsg.  $\text{NaCl}$ -frei. Mittels Kollodium- sowie Pergamentosmometer wurde nun an der gereinigten Lsg. der osmotische Druck vermittelt der Quecksilberhöhe bestimmt. Es ergab sich hieraus als Mol.-Gew. der Jodstärke 37 40 bis 39 680 und für das Mol.-Gew. der gelösten Stärke nach Spaltung des Jods (14,01 Proz.) die Zahl 32 700. Die künstlichen Stärkeköerner unterscheiden sich aber auch von den natürlichen durch ihr Verhalten gegen Alkali. Dünne  $\text{NaOH}$  quellt die künstlichen Stärkeköerner zu Kleister, konz.  $\text{NaOH}$  löst sie klar. Eine Lsg. in 3,18%iger  $\text{NaOH}$  ist wasserhell, filtriert klar, dreht die Polarisationssebene des Lichtes stark rechts,  $[\alpha]_D = 154,5^\circ$  in 7,017%iger Lsg. Zusatz von Wasser mindert die Drehung herab. In  $\text{NaOH}$  gelöste Stärke red. Fehlingsche Lsg. zunächst nicht, geht aber durch Kochen mit stärkeren Alkalien unter Gelbfärbung in eine reduzierende Substanz über. Lösliche Stärke verhält sich gegen Fehlingschg Lsg. wie künstliche Stärke, zeigt aber einen höheren Drehungswinkel,  $[\alpha]_D = 167,5^\circ$  in 7,004%iger Lsg. Künstliche Stärke verkleistert ferner schwerer als natürliche. D. der natürlichen Stärke, unter W. bestimmt, 1,661, Weizenstärke D. 1,6427. Tr.

<sup>1)</sup> Patentbl. 21, 1554. — <sup>2)</sup> Zeitschr. physik. Chem. 33, 579—592.

H. Rodewald. Über Quellungs- und Benetzungserscheinungen — Bezeichnet man die Quellungswärme für  $w_0$  mit  $r_0$ , für  $w_1$  mit  $r_1$ , gilt die Gleichung  $c(w_1 - w_0) = \log(r_0 + i) - \log(r_1 + i)$ . In dieser Gleichung sind  $c$  und  $i$  nicht direkt bestimmbar. Die Quellungswärme der Stärke, die von ihrem  $H_2O$ -Gehalt abhängig ist, hat Vf. früher gemessen. Aus den erhaltenen Werten berechnet er  $i$  und  $c$ , setzt diese Werte in obige Gleichung ein und kommt so zur Gleichung  $0,04231 \log(r + 1,39) = 1,4796 - \log(r + 1,39)$ , aus der man die Quellungswärme  $r$  für irgend einen  $H_2O$ -Gehalt  $w$  berechnen kann. Die Quellung der Stärke geht aber nicht bis ins Unendliche, denn wird dieselbe gleich 0, so ist  $w$  nach obiger Gleichung 31,6 Proz., d. h. wenn Weizenstärke 31,6 Proz. W. von 0° aufgenommen hat, so hört die Quellung auf. In der Nähe des für die Quellungswärme 0 berechneten  $H_2O$ -Gehaltes liefert ein Versuch aber noch eine kleine Wärmemenge. Diese Abweichung von der Gleichung erklärt sich aber bei Beantwortung der Frage: Ist die Adhäsionskonstante  $\alpha$  genau proportional der Fläche zu setzen? Diese bleibt aber nur so lange exakt konstant, als die Fläche nicht mit mehr als einer einzigen Mol.-Schicht W. benetzt ist, bei der zweiten muß schon beträchtlich abnehmen. Vf. berechnet dann weiterhin die Oberfläche der Stärkemoll. der Weizenstärke unter Zugrundelegung des Gewichts eines H-Mol zu  $8,3 \cdot 18 \cdot 10^{-22}$  mg. Unter der Annahme, daß die Form der Moll. würfelförmig, ergibt sich für das Mol.-Gew. der Wert  $M = 45450$ , in der Annahme, daß sie kugelförmig  $M_0 = 62820$ . Auf diese Weise für andere Stärkearten werden die entsprechenden Werte berechnet.

H. Rodewald und A. Kattein. Die spezifische Wärme der Weizenstärke als Funktion ihres Wassergehaltes und der Temperatur<sup>1)</sup>. Vf. haben bei 6 Proben Stärke, deren Wassergehalt, auf 100 Tle. Trockensubstanz bezogen, von 0 bis 33,66 schwankte, die spez. Wärme ermittelt und als mittlere Werte zwischen 0 und  $t^0$  folgende Zahlen gefunden: 0 Proz. W.  $0,2697 + (0,00061 \pm 0,00003) t$ , 9,38 Proz. W.  $0,2580 + (0,00084 \pm 0,000028) t$ , 15,79 Proz. W.  $0,2603 + (0,0010 \pm 0,000015) t$ , 18,52 Proz. W.  $0,2580 + (0,00121 \pm 0,000032) t$ , 29,26 Proz. W.  $0,3081 + (0,000974 \pm 0,000126) t$ , 33,66 Proz. W.  $0,3054 + (0,00118 \pm 0,000097) t$ . Die spez. Wärme nimmt also mit zunehmendem  $H_2O$ -Gehalt ab und steigt dann wieder. Eine proportionale Änderung, wie sie Volbehr für die Holzfaser fand, findet nicht statt.

G. Baumert und H. Bode. Zur Bestimmung des wahren Stärkegehaltes der Kartoffel (Unter Mitwirkung von A. Fest<sup>2)</sup>). — Die Bestimmung des Stärkegehaltes der Kartoffel durch Ermittlung der Dichte hat als technische Qualitätsprobe eine gewisse praktische Bedeutung, liefert aber keine wissenschaftlich exakten Resultate. Für die exakte Bestimmung des Stärkemehls sind bisher verschiedene Methoden [mechanische oder chemische Isolierung des Stärkemehls, Umwandlung der Stärke in Dextrose, Titrierverfahren nach Asboth<sup>3)</sup> und das gewichtsanalytische Verfahren von Mayerhofer<sup>4)</sup>] im Gebrauch, die jedoch

<sup>1)</sup> Zeitschr. physik. Chem. 33, 593—604. — <sup>2)</sup> Daselbst, S. 540—544. — <sup>3)</sup> Zeitschr. angew. Chem. 1900, S. 1074—1078, 1111—1113. — <sup>4)</sup> Repert. anal. Chem. 7, 299. — <sup>5)</sup> Forschungsber. über Lebensmittel usw. 3, 1 und 429.



sämtlich an Ungenauigkeit und Umständlichkeit leiden. Die Versuche der Vff. bezweckten, die seitherige Beurteilung der Kartoffel nach der D. durch eine verlässliche und einfache wahre Stärkegehaltsbest. zu ersetzen, und geben Vff. dafür folgende Methode an: 3 g der feinst gemahleneu aufgetrockneten Kartoffelsubstanz rührt man zweimal mit 50 ccm kaltem W. an und erhitzt darauf  $3\frac{1}{2}$  Stdn. im Soxhlet'schen Autoklaven auf annähernd 3 atm. Nach dem Abkühlen wird mit etwa 200 ccm W. aufgekocht und nach dem Erkalten filtriert. Vom Filtrat wird ein aliquoter Teil mit NaOH versetzt und 25 ccm der Lsg. mit 10 ccm A. (94 bis 96%ig) vermischt, worauf man, noch ehe der Niederschlag sich zusammenballt, 1 g Asbest zufügt und so lange rührt, bis der Niederschlag rasch zu Boden setzt. Darauf wird filtriert, mit 80%igem A. nachgewaschen und bei 120 bis 130° getrocknet, gewogen, verascht und wieder gewogen. Die Differenz wird als Stärke in Rechnung gesetzt. Durch Versuche mit reiner Stärke erwies sich die Zuverlässigkeit obiger Methode.

Stlm.

W. Fahrion. Notiz über Stärkebestimmung<sup>1)</sup>. — Vff. macht Prioritätsansprüche geltend betreffend der auf der Unlöslichkeit der Stärke in alkoh. NaOH oder KOH beruhenden Methode<sup>2)</sup> zur Bestimmung der Stärke in der Kartoffel.

Stlm.

B. Bellmas in Berlin. Verfahren zur Aufschließung von Stärke. [D. R.-P. Nr. 110957]<sup>3)</sup>. — Mit 1 bis 3%iger Säure zu einer ziemlich dicken Milch verrührte Stärke wird durch 12 bis 14 Stdn. auf 50 bis 55,5° erwärmt, mit W. ausgewaschen, zentrifugiert und getrocknet. Die erhaltene Stärke ist in kochendem W. und kalter verd. Alkalilauge l.

Oett.

Brueder u. Co. in Arches Vosges in Frankreich. Verfahren zur Herstellung eines Ersatzes für Leim aus Stärke. [D. R.-P. Nr. 114978]<sup>4)</sup>. — Stärke wird mit einer kalten Lsg. von Kalium- oder Natriumhypochlorit angerührt, die Fl. absitzen gelassen und die über dem Niederschlag befindliche Fl. abgegossen, der Rückstand aber durch Erwärmen auf 50 bis 100° getrocknet.

Oett.

Hans Kreis und Charles Arragon. Versuche über die Säurebestimmung in Mehlen<sup>5)</sup>. — Vff. haben bereits bekannte Methoden auf ihre Brauchbarkeit geprüft und sind schließlich auf Grund ihrer Versuche zu folgender Methode gelangt: 10 g Mehl werden mit 100 ccm W. angerührt und im bedeckten Becherglase 30 Min. in kochendes W. gestellt. Hierauf fügt man 0,5 ccm einer 2%igen Phenolphthaleinslg. zu und titriert mit  $\frac{1}{10}$  n-NaOH bis zur Rotfärbung. Der Säuregrad wird durch die Anzahl ccm n-NaOH ausgedrückt, die für 100 g Mehl erforderlich sind. In einer Tabelle sind die Resultate nach der Methode der Vff. mit und ohne Verkleisterung angegeben. Vff. haben auch bei einer Anzahl Mehlen die Menge derjenigen sauren Bestandteile zu ermitteln versucht, die mit Wasserdampf flüchtig sind. Bei acht verschiedenen Mehlen wurden für 10 g Mehl 0,2 bis 0,7 ccm  $\frac{1}{10}$  n-NaOH bei der Titration des Destillates verbraucht.

Tr.

<sup>1)</sup> Zeitschr. angew. Chem. 1900, S. 1184. — <sup>2)</sup> Vgl. vorstehendes Referat. — <sup>3)</sup> Patentbl. 21, 924. — <sup>4)</sup> Daselbst, S. 1567. — <sup>5)</sup> Schweiz. Wochenschr. Pharm. Chem. 38, 64—67.

E. Frichot in Dreux, Frankreich. Verfahren zum Sterilisieren und Bleichen von Getreide und Hülsenfrüchten oder deren Mehl. [D. R.-Nr. 112587]<sup>1)</sup>. — Getreide oder Hülsenfrüchte werden mit kaltem oder warmem Ozonwasser behandelt und getrocknet. Mehl hingegen wird in feinstaubförmiger Zerteilung in einer geschlossenen bzw. evakuierten Kammer der Einw. von ozonisierter Luft ausgesetzt. *Oett.*

Joseph Nerking. Beiträge zur Physiologie des Glycogens<sup>2)</sup>. Die Mengen von *Glycogen*, welche man nach der Vorschrift von Brücke Kälz (Kochen von 100 g der Organe mit 400 g W. und 4 g KOH erhält, sind nicht nur von der Konz. der KOH-Lauge, sondern auch von der Dauer des Kochens wesentlich und unregelmäßig abhängig. Das spricht dafür, daß durch das Kochen mit KOH einestheils *Glycogen* zerfällt, anderenteils aus irgend welchen Organteilen gebildet wird. *Silm.*

Ernst Weinland. Über die Bildung von *Glycogen* nach Galactosefütterung<sup>3)</sup>. — Der Hund, welcher Milchzucker durch ein von der Pankreasdrüse und von der Darmschleimhaut produziertes Ferment in Dextrose und Galactose spaltet, bildet aus verfüttertem Milchzucker *Glycogen*. Beim erwachsenen Kaninchen, das bei milchfreier Nahrung keine Lactose im Dünndarm besitzt, wird kein *Glycogen* nach Verfütterung von Milchzucker gebildet. Die Frage, ob die Galactose ebenso wie die Dextrose *Glycogen*bildner ist, konnte bejaht werden, da Versuche ergaben, daß aus Galactose von Kaninchen in der Leber *Glycogen* entsteht, wenn auch nicht in dem Grade wie aus Dextrose und Lävulose. *Silm.*

Bernhard Schöndorf. Über die Entstehung von *Glycogen* aus Eiweiß. (Unter Mitwirkung von Heinrich Offergeld<sup>4)</sup>). — Die *Glycogen*bildung aus Eiweiß ist bisher nicht einwandfrei nachgewiesen. Zur Klärung dieser Frage wurde Kasein, das frei von Kohlehydraten ist, als Fütterungsmaterial verwandt. Diese Versuche führten zu dem Schluß, daß aus einem Eiweißkörper kein *Glycogen* entsteht. *Silm.*

A. Charrin und A. Guillemonat. Das Leberglycogen während der Schwangerschaft<sup>5)</sup>. — Die Versuche der Vff. lassen erkennen, daß *Glycogen* während der Schwangerschaft sich vermehrt. Führt man dem Organismus Zucker zu, so ist diese Vermehrung besonders auffallend. *Th.*

Ch. Bouchard und A. Desgrez. Über die Umwandlung von Fett in *Glycogen* im Organismus<sup>6)</sup>. — Bouchard<sup>7)</sup> hat gezeigt, daß Menschen besonders nach reichlicher Fettnahrung in 1 Stde. 20 bis 40 g an Gewicht zunehmen, ohne etwas anderes als Luft zu sich zu nehmen. Die Ursache dieser Erscheinung scheint in einer unvollständigen Oxydation von Stoffen des Körpers, etwa in der Oxydation der Fette zu *Glycogen* zu beruhen. Zur Klärung dieser Frage angestellte Tierversuche hatten folgende Ergebnisse: Wenn infolge Hunger der *Glycogen*gehalt der Leber sehr gering war, fiel bei starker Fettnahrung der *Glycogen*gehalt der Leber weiter, während der *Glycogen*gehalt der Muskeln anstieg. Da

<sup>1)</sup> Patentbl. 21, 1053. — <sup>2)</sup> Pflügers Arch. 81, 8—41; Ref. Chem. Centr. 71, II, 291. — <sup>3)</sup> Zeitschr. Biolog. 40, 374—385; Ref. Chem. Centr. 71, II, 1126. — <sup>4)</sup> Pflügers Arch. 82, 60—85; Ref. Chem. Centr. 71, II, 921. — <sup>5)</sup> Compt. rend. 130, 673—675. — <sup>6)</sup> Daselbst, S. 816—822. — <sup>7)</sup> Daselbst 127, 464; JB. f. 1898, S. 2714.

ist demnach eine Quelle des Muskelglycogens. Während das Leberglycogen in Zucker übergeht und dieses zum Teil wieder Muskelglycogen bildet, wandelt sich das Muskelglycogen in Milchsäure um oder oxydiert. Es liefert keinen Zucker und bildet kein Leberglycogen. Infolgedessen wird bei gemischter Nahrung am meisten Muskelglycogen geteilt, weil dabei neben Muskelglycogen auch Leberglycogen gebildet wird, welches letzteres ebenfalls in Muskelglycogen übergehen kann. *Stlm.*

Ernst Bendix und Julius Wohlgemuth. Über Reindarstellung von Glycogen<sup>1)</sup>. — Nach Beobachtungen der Vf. gibt das nach der Vorschrift von Pflüger-Külz dargestellte Glycogen die Phloroglucinreaktion. Diese Rk. tritt nicht mehr ein, wenn das Glycogen wiederholt in W. gelöst und mit A. gefällt wird. Nach Inversion des Glycogens durch HCl und Vergärung des Zuckers durch Hefe ließ sich ein Osazon, Smp. 153 bis 155°, darstellen, das die für Pentosazone charakteristischen spektroskopischen Erscheinungen bei der Darstellung der Orcin-Salzsäurek. gab. Möglicherweise stammt die Pentose aus mitgerissenen Nucleoproteinen. *Stlm.*

Richard Meissner. Über das Auftreten und Verschwinden des Glycogens in der Hefezelle<sup>2)</sup>. — Die Erscheinung, daß bei der Vergärung durch Most durch gewisse Heferassen eine größere Menge CO<sub>2</sub> gebildet wird, als nach der Theorie hätte entstehen sollen, hat Wortmann mit dem Glycogengehalt der Hefe in Verbindung gebracht. Vf. hat nun durch seine Versuche festzustellen, wann die ersten Spuren von Glycogen in den Hefezellen wahrnehmbar sind, ferner, wann der Maximalgehalt eintritt und wann schließlich dasselbe zu verschwinden beginnt. Die Versuche lehrten, daß Glycogen bereits in den jungen Massen der Hefezelle auftritt, wenn dieselben etwa  $\frac{1}{5}$  Längendurchmesser der Mutterzelle erreicht haben. Das Glycogen wird dann in den Massen aufgespeichert, bis sich am Schluß der Hauptgärung ein Maximalgehalt an Glycogen nachweisen läßt. Nachdem die Hauptgärung des Mostes vorüber, läßt sich mikrochemisch eine Abnahme an Glycogen in den Hefezellen konstatieren, und zwar zu einer Zeit, in welcher noch geringe Mengen Zucker in der gärenden Fl. vorhanden sind. Das Verschwinden vollzieht sich bei den verschiedenen Heferassen verschieden schnell. In stark hungernden Trübs findet man immer noch eine Anzahl Hefezellen, deren Glycogengehalt unter Umständen noch ein beachtlicher ist. Neubildung und Vergärung des Glycogens sind zweifelsfrei gleichzeitig nebeneinander verlaufende Prozesse. Das Plasma der Hefezelle enthält Stoffe, welche aus vergärbarem Zucker Glycogen bilden, andere Stoffe, die wie Diastase wirken und Glycogen in vergärbaren Zucker überführen, und schließlich Stoffe (Zymase), die den Zucker in Alkohol und CO<sub>2</sub> zerlegen. *Tr.*

J. K. Haywood. Die Bestimmung von Glycogen und dessen relativen Mengen in den verschiedenen Teilen des Pferdefleisches<sup>3)</sup>. — Vf. spricht die bisherigen Methoden zur Bestimmung des Glycogens kritisch und empfiehlt folgende als die geeignetste: 50 bis 60 g zer-

<sup>1)</sup> Pflügers Arch. 80, 238—240; Ref. Chem. Centr. 71, I, 1207. — Zentralbl. Bakter. u. Parasitenk. 6, II, 517—525, 545—554. — <sup>2)</sup> Amer. Chem. Soc. J. 22, 85—93.

Jahresber. f. Chemie für 1900.

hacktes Fleisch werden mit 300 ccm 0,1%iger KOH etwa 6 Stdn. auf dem Wasserbade erhitzt, wobei das Vol. der Fl. am Schlusse auf 150 ccm gebracht werden soll. Man säuert mit HCl schwach an, setzt dann abwechselnd etwa 2 ccm HCl (1:5) und 10 ccm einer Kaliumquecksilberjodidlsg. hinzu, bis alle Proteinsubstanz gefällt ist, und füllt auf 500 ccm auf. Man filtriert diese Lsg. durch ein Faltenfilter und titriert einen aliquoten Teil derselben mittels KOH genau auf neutral. Hiervon nimmt man die 2,5 g Ausgangsmaterial entsprechende Menge, versetzt sie mit 3 bis 4 Tropfen konz. HCl und fällt das Glycogen mit dem doppelten Vol. A. aus. Dieses wird auf einem Filter mit 60%igem A., dann mit 95%igem A. und zuletzt mit Ä. gewaschen und anfangs bei 80 bis 100, zum Schluß bei 115° getrocknet. Darauf wägt man das Filter, wäscht es mit sd. W. zur Entfernung des Glycogens aus und trocknet es wieder bei 115°. Es wird gewogen, und die Gewichts Differenz gibt das Glycogen an. Vf. gibt zum Schluß noch den Glycogengehalt von sieben verschiedenen Körperteilen des Pferdes tabellarisch an. *Bsch.*

Georg Lebbin. Über ein neues Verfahren zur quantitativen Bestimmung von Glycogen<sup>1)</sup>. — Veranlaßt durch eine Mitteilung von Pflüger und Nerking<sup>2)</sup> macht Vf. zu seinen früheren Angaben folgende Ergänzung. 20 g des zerkleinerten Fleisches werden mit 90 ccm W. und 10 ccm 15%iger KOH bis zur vollständigen Lsg. erhitzt. Die bis auf 30 bis 35 ccm eingedampfte Fl. füllt man in einem Meßcylinder auf 50 ccm auf, schüttelt kräftig durch, filtriert durch Glaswolle und gibt 25 ccm des Filtrats in 50 ccm einer alkoh. KOH (90 Gew.-Tle. 98 bis 100%igen A. und 10 Gew.-Tle. 40%iger KOH). Das ausfallende Rohglycogen filtriert man nach längerem Stehen, wäscht mit alkalischem A. aus, spritzt es dann mit heißem W. in einen Meßcylinder und bringt es durch Schütteln in Lsg. Nach dem Erkalten gibt man zu der Fl. in Ggw. von 2 Tropfen Lackmualsg. 3 bis 4 Tropfen 10%iger HCl mehr zu, als zur Rotfärbung nötig ist, versetzt mit 5 bis 10 ccm Brückeschem Reagens, füllt mit W. auf 100 ccm auf und filtriert. 50 ccm des Filtrats werden alsdann mit 75 ccm 95%igem A. gemischt, den Niederschlag sammelt man nach längerem Stehen auf einem tarierten Filter, wäscht mit A. und Ä. nach und bestimmt die Menge des Glycogens, von der man einen eventuellen Aschengehalt in Abzug bringt. Vf. will mittels dieser Methode die Durchschnittswerte verschiedener Fleischarten ermitteln, um durch den Glycogengehalt einen Pferdefleischzusatz feststellen zu können. Pferdefleisch enthält im Mittel 0,70 Proz., Rindfleisch 0,05 Proz., bei einem Zusatz von 10 Proz. Pferdefleisch zu Rindfleisch würde der Glycogengehalt schon auf 0,115 Proz. steigen. *Tr.*

E. Pflüger. Die Bestimmung des Glycogens nach A. E. Austin<sup>3)</sup>. — Zur Bestimmung des *Glycogens* wird nach Austin<sup>4)</sup> der Organbrei zunächst mit W. ausgekocht, mit Pepsin verdaut und das Glycogen aus dem Auszug der durch Verdauung erhaltenen Lsg. und dem Rückstande, der nach Kälz mit KOH-Lauge gekocht ist, mit dem Brückeschen Reagens ausgefällt. Das von Austin verwendete Finzelbergsche

<sup>1)</sup> Zeitschr. öffentl. Chem. 6, 325—327. — <sup>2)</sup> Pflügers Arch. 1899, S. 531—542; vgl. JB. f. 1899, S. 1282. — <sup>3)</sup> Pflügers Arch. 80, 351—369; Ref. Chem. Centr. 71, II, 68. — <sup>4)</sup> Virchows Arch. 150, 185.

psin enthält jedoch sehr wechselnde Mengen von Glycogen oder einem ihm verwandten Polysaccharid und nach der Methode von Austin werden zu niedrige Resultate erhalten. Ferner wurde das nach Austin dargestellte Glycogen stets N-haltig gefunden. Die Methode ist deshalb für vergleichende Bestimmungen und bei Benutzung desselben osinderivates anwendbar.

*Stlm.*

E. Pflüger. Die quantitative Bestimmung des Glycogens nach Külz und Pflüger hat Prof. E. Salkowski in seinem soeben erschienenen Lehrbuch der physiologischen und pathologischen Chemie dargestellt. Eine Verwahrung<sup>1)</sup>. — Vf. verwahrt sich gegen die Angabe Salkowskis<sup>2)</sup>, daß ein viermaliges Auswaschen des nach Külz erhaltenen Eiweißniederschlags mit dem Brückeschen Reagens genüge. — mitgefällte Glycogen auszuwaschen, und daß diese Methode der Glycogenbestimmung als nach Külz und Pflüger bezeichnet wird. Vf. hat mehr nachgewiesen, daß aus diesen Niederschlägen mit dem Brückeschen Reagens das Glycogen nicht zu entfernen ist, sondern daß diese Niederschläge in KOH zu lösen und wieder zu fällen sind.

*Stlm.*

E. Pflüger. Die quantitative Bestimmung des Glycogens nach der Methode von Pflüger und Nerking im Lichte der Lehre von Salkowski. Eine Verwahrung<sup>3)</sup>. — Vf. berichtigt die Angabe Salkowskis Praktikum der physiologischen und pathologischen Chemie. 1897, über die Vorschriften der Glycogenbestimmung nach Pflüger und Nerking. Nach dieser wird zu 100 ccm der nach Külz erhaltenen Fleischlsg. so viel KOH zugegeben, daß die Lsg. 3 Proz. H enthält, während nach den Angaben Salkowskis eine verdünntere H verwendet wird. Ferner ist es nötig, zu dem zum Auswaschen des Glycogens verwendeten A. etwas NaCl zuzusetzen, um ein teilweises Wiederauflösen des Glycogens zu vermeiden.

*Stlm.*

E. Salkowski. Erwiderung<sup>4)</sup>. — Vf. verwahrt sich gegen den Vorwurf Pflügers<sup>5)</sup>, indem er ausführt, daß er die Glycogenbestimmung nach Külz wiedergegeben habe und nur in Paranthese „nach Pflüger“ hinzugefügt habe, weil er einige Ausführungen von Pflüger mit hinein genommen habe.

*Stlm.*

E. Pflüger. Die Methode der quantitativen Glycogenbestimmung nach Pflüger-Nerking ist im Virchowschen Jahresbericht für 1899 dargestellt<sup>6)</sup>. — Vf. berichtigt einige Unrichtigkeiten der Referate von

E. Salkowski und A. Loewy über die Methode von Pflüger-Nerking im Virchowschen Jahresbericht für 1899.

*Stlm.*

E. Salkowski. Erwiderung<sup>7)</sup>. — Erwiderung auf Pflügers<sup>8)</sup> Erwiderung.

*Stlm.*

E. Pflüger. Antwort auf die Erwiderung des Herrn E. Salkowski auf die Glycogenanalyse nach Pflüger-Nerking betreffend<sup>9)</sup>. — Entgegnung auf die Erwiderung von E. Salkowski<sup>10)</sup>.

*Stlm.*

<sup>1)</sup> Pflügers Arch. 80, 527—532; Ref. Chem. Centr. 71, II, 214. — <sup>2)</sup> Praktikum der physiol. u. path. Chem., 2. Aufl., Berlin 1900, S. 295. — <sup>3)</sup> Pflügers Arch. 81, 1—7; Ref. Chem. Centr. 71, II, 291. — <sup>4)</sup> Pflügers Arch. 81, 369—372; Ref. Chem. Centr. 71, II, 647. — <sup>5)</sup> Vgl. vorstehendes Referat. — <sup>6)</sup> Pflügers Arch. 81, 373—374; Ref. Chem. Centr. 71, II, 647. — <sup>7)</sup> Pflügers Arch. 82, 521—527; Ref. Chem. Centr. 71, II, 1296. — <sup>8)</sup> Vgl. vorstehendes Referat. — <sup>9)</sup> Pflügers Arch. 82, 528—537; Chem. Centr. 71, 1296. — <sup>10)</sup> Vgl. vorstehendes Referat.



W. Niebel. Über das Oxydationsprodukt des Glycogens mit Brom — Nach Angabe Chittendens<sup>2)</sup> entsteht bei der Oxydation von *Glycogen* mit Brom eine von der Gluconsäure verschiedene Säure,  $C_6H_{12}O_7$ . Versuche des Vf. bestätigten jedoch die schon wiederholt ausgesprochene Ansicht, daß die Säure mit Gluconsäure identisch ist. Zur Darst. der Säure werden 5 g Glycogen in 30 g W. mit 5 g Br unter Einleiten von Wasserdampf 2 Stdn. geschüttelt, darauf wird nochmals 5 g Br hinzugefügt und wieder  $\frac{1}{2}$  Stde. geschüttelt. Alsdann wurde das Rk.-Prod. mit PbO versetzt und nach dem Abfiltrieren des  $PbBr_2$  in Lsg. gegangenes mit  $H_2S$  ausgefällt und das Filtrat im Vakuum bei 40 bis 45° eingedampft. Aus dem sirupartigen Rückstande wurde mittels Phenylhydrazin das *Gluconsäurephenylhydrazid*,  $C_{12}H_{18}N_2O_6$ , Smp. 198 bis 202°, erhalten. Die schlechte Ausbeute an *Gluconsäure* (1,2 g Hydrazid aus 5 g Glycogen) erklärt sich daraus, daß HBr bei 100° die Gluconsäure zerstört. — Vf. ist der Ansicht, daß die bei Pferden häufig beobachtete Hämoglobinämie auf Oxydation des Glycogens zu Gluconsäure zurückzuführen ist.

P. Petit. Über die Saccharifizierungsdextrine<sup>3)</sup>. — Es wurden *Dextrine* dargestellt, die sich bei der Saccharifikation von Stärkekügelchen (100 g) mittels Diastase (1,5 g) bei 50, 60 und 70° bilden. Dabei wurden je nach der Temperatur verschiedene Substanzen erhalten ( $\Delta_{50}$ ,  $\Delta_{60}$ ,  $\Delta_{70}$ ).

	$\Delta_{50}$	$\Delta_{60}$	$\Delta_{70}$
Reduktionsvermögen in Maltose . .	16,4 Proz.	16,7 Proz.	15,5 Proz.
Glycoseäquivalent . . . . .	98,8	99,0	99,0
$[\alpha]_D$ . . . . .	162,5°	199,8°	190,5°

Beim Extrahieren im Soxhlet mit absolutem sd. A. verhält sich  $\Delta_{50}$  und  $\Delta_{60}$  gleich;  $\Delta_{70}$  abweichend. Die kryoskopische Bestimmung ergab für  $\Delta_{50}$  1078 bis 1113, für  $\Delta_{60}$  1309 bis 1311 und für  $\Delta_{70}$  692 bis 698. Diese Werte sind für Saccharifizierungsdextrine auffallend niedrig. Ferner wurde die Einw. gefällter Diastase auf diese Dextrine untersucht unter Anwendung derselben Diastase, die jedoch verschieden alt war. Dabei ergaben sich je nach dem Alter usw. der Diastase verschiedene Resultate. Infolgedessen ist die Einw. von Diastase auf Dextrine keine Wichtigkeit beizulegen, da die Diastase chemisch nicht genügend bestimmbar ist.

E. Prior und D. Wiegmann. Darstellung und Eigenschaften des Diastase-Achroodextrins III<sup>4)</sup>. — Vor einiger Zeit berichtete Prior über ein drittes *Diastase-Achroodextrin*. Da inzwischen von Ling und Baker<sup>5)</sup> die Existenz des Achroodextrins III bestätigt und ein weiteres, Maltodextrin, Achroodextrin IV, beschrieben worden ist, wurde früher erhaltenes Untersuchungsmaterial nochmals durchgemustert und geprüft, ob in dem zur Isolierung des Achroodextrins III dargestellten Rk.-Prod. sich auch das Achroodextrin IV nachweisen lasse. Zur Dar-

<sup>1)</sup> Zeitschr. physiol. Chem. 29, 482—485. — <sup>2)</sup> Ann. Chem. 182, 297. — <sup>3)</sup> vgl. JB. f. 1876, S. 1557. — <sup>4)</sup> Compt. rend. 131, 453—455. — <sup>5)</sup> Zeitschr. angew. Chem. 1900, S. 464—469. — <sup>6)</sup> Bayer, Brauerjourn. 6, 157; Centralblatt für Bakter. u. Parasitenk. 1896, II, 271. — <sup>7)</sup> Proc. Chem. Soc. 173, 3; J. Chem. Soc. 1897, S. 1528.

s Achroodextrins III wurde das durch Einw. von Luftmalz auf prima Kartoffelstärke nach Lintner und Düll bei 70° C erhaltene Rk.-Prod. zur schwachen Erythroextrinrk. verzuckert. Die gekochten und rierten Maischen wurden darauf mit Hefe Saaz bei 25° vergoren, um Maltose zu beseitigen, und die vergorene Fl. auf dem Wasserbade eindampft und nach H. Ost mit Alkohol-Wassermischungen verschiedener Konzentrationen ausgekocht. Die darauf folgende Isolierung des Achroodextrins III stützt sich auf seine Unlöslichkeit in 90%igem A. Das Achroodextrin III stellt ein amorphes, gelblich weißes Pulver von schwach süßlichem Geschmack dar; ll. in W. und verd. A., unl. in 90%igem A.; mit essigsaurem Phenylhydrazin bildet sich kein Osazon; in Mischungen von Achroodextrin III und Maltose wurde hingegen ein reines Maltosazon erhalten, das in Aussehen und Smp. mit dem sogenannten Isomaltosazon übereinstimmte. Das spez. Drehungsvermögen  $[\alpha]_D^{20} = 171,1$ ; das Reduktionsvermögen = 42,5 (Maltose = 100); Mol.-Gew. 2 (im Mittel); Zus. 2 (C<sub>12</sub>H<sub>20</sub>O<sub>10</sub>) oder 2 (C<sub>10</sub>H<sub>20</sub>O<sub>10</sub>) + H<sub>2</sub>O; Vff. entscheiden sich aus theoretischen Erwägungen für die letzte Formel. In Hefessigsäure vergärt Achroodextrin III durch Hefe Logos vollständig, in Wasser leicht und unvollständig durch die Hefen Saaz und Froberg, gar nicht durch *Sacharomyces apiculatus*. Die Bildung von Zucker konnte bei der Vergärung nicht nachgewiesen werden. Behandelt man Achroodextrin III mit wäss. Diastaseslg., so wird wahrscheinlich zunächst Achroodextrin IV und aus diesem durch Umlagerung Maltose gebildet. Das Achroodextrin IV bildet mit Maltose ebenfalls unreines Maltosazon, aber kein Isomaltosazon. Die Überführung des Achroodextrins III in Maltose gelingt nur nach Sachsse mit HCl. Die Einheitlichkeit der Substanz wurde hauptsächlich durch Vergärungsversuche dargetan. Beim Eindampfen der niederen Dextrine läßt sich mit Hefe Saaz viel Maltose und wahrscheinlich auch das Achroodextrin IV beseitigen, während man durch Maltose mittelst Hefe Logos Maltose sowie auch Achroodextrin III und IV entfernen kann. Die Eigenschaften des von den Vffn. rein dargestellten Erythroextrins und Achroodextrins II stimmen mit den Angaben Lintners gut überein. Das Achroodextrin II vergor mit Hefe Saaz nach 27 Tagen zu 3,01 Proz., mit Hefe Froberg nach 66 Tagen zu 9 Proz., mit Hefe Logos nach 18 Tagen zu 75,4 Proz. Die Hefen verhalten sich gegen dieses Achroodextrin somit wie gegen Achroodextrin III mit dem Unterschiede, daß von dieser noch schwieriger als Achroodextrin III diosmierende Substanz auch entsprechend weniger vergoren wurde. Die Untersuchung hat den Beweis dafür gebracht, daß es tatsächlich schwer und unvollständig vergärbare Körper gibt, so schwierig diosmieren, daß ihre in die Zelle eintretenden Mengen gering sind, um nachhaltige Gärung zu bewirken, oder die Zellmembran in ihrer Beschaffenheit derartig verändern, daß die Zelle ungenügend wird, weitere Mengen davon aufzunehmen. *Stlm.*

Raphael Eduard Liesegang in Düsseldorf. Verfahren zur Erleichterung der Löslichkeit von Dextrin. [D. R.-P. Nr. 113 636]<sup>1)</sup>. — Das Dextrin wird mit einem in W. l. Salze des Calciums versetzt, wodurch es selbst in kaltem W. leicht zur Auflösung gebracht werden kann. *Oett.*

<sup>1)</sup> Patentbl. 21, 1318.

A. Hilger und W. E. Dreyfus. Über Tragant. Ein Beitrag zur Kenntnis des Pflanzenschleimes<sup>1)</sup>. — Der *Tragant* bildet sich aus Astragalusarten wie andere Gummiarten durch rückschreitende Metamorphose der Zellmembran. Bei der Charakterisierung des Tragants handelt es sich weniger um die Farbe, da dieselbe wesentlich vom Wassergehalt bestimmt ist, sondern ausschlaggebend scheint die Entstehungsart zu sein. Die wesentlichsten Eigenschaften von 5 Tragantarten sind zusammengestellt:

	Wasser- gehalt Proz.	Asche Proz.	Schleim- säure aus 5 g g	Galac- tose Proz.	Furfurol Proz.	Arabi- nose Proz.
I. Fadentragant	15,4	3,1	0,785	19,53	18,07	42,0
II. Blättertragant	13,21	2,85	0,687	17,75	15,83	36,0
III. Blättertragant	11,26	2,75	0,583	15,06	15,25	35,0
IV. gelb bis dunkel	9,58	2,72	0,6681	22,43	14,19	32,0
V. gefärbte Stücke	9,42	2,68	0,8195	21,43	12,96	29,0

Sämtliche Sorten lieferten bei der Oxydation mit  $\text{HNO}_3$  reichliche Mengen *Schleimsäure*, Smp.  $213^\circ$ . Bei der Zers. der Pentosen mit Säuren entstand Furfurol; die Rk. auf Methylfurfurol fiel negativ aus. Zwecks hydrolytischen Spaltung des Fadentragants wurde  $\frac{1}{2}$  kg Material 31 2%iger  $\text{H}_2\text{SO}_4$  30 Stdn. gekocht; aus den entstandenen Zuckern ließ sich *Arabinose* kristallisiert abscheiden. Der Gehalt an *Galactose* wurde durch Oxydation zu Schleimsäure ermittelt. Für den untersuchten Tragant mit alkoh. HCl gereinigten Fadentragant wurden 4 Proz. *Cellulose* und 3 Proz. Stärke gefunden; der Hauptbestandteil, *Bassorin*, hat Zus.  $\text{C}_{11}\text{H}_{20}\text{O}_{10}$ , die v. Lippmann dem Galactoaraban zuschreibt, die größte Ähnlichkeit mit Tragant zu haben scheint. Die Gelbfärbung des Tragants mit Alkalilauge ist kein Charakteristikum, da fast Polysaccharide diese Färbung aufweisen. Sie rührt von *Oxybassorinkalium* her, das durch A. gefällt, in W. gelöst und wieder gefällt als reine,  $\text{MgO}$  ähnliche Masse erhalten werden kann. Seine Lsg. ist stark rechtsdrehend, red. Fehlingsche Lsg. und ammoniakalische Ag-Lsg.; fuchsschweflige Säure wird dagegen nicht gerötet; wird durch Jod-Jodkalium-Lsg. nicht gebläut. In alkalischer Lsg. gibt es jedoch damit wie *Bassorin* Jodoformrkr. Das *Oxybassorin* ist in feuchtem Zustande in W. l., vollständig trocken in W. unl. In Lsgg. zeigt das *Oxybassorin* das Verhalten eines echten Kolloids. Aus den wäss. Lsgg. des *Oxybassorins* kaliums werden durch fast alle Metallsalze schwer l. Verbb. gefällt. In diesen Verbb. gelingt der Nachweis der Metalle nach den üblichen Methoden nur in den seltensten Fällen. Bei  $100^\circ$  zers. sich die Niederschläge (wahrscheinlich durch Wasserabspaltung aus dem Araban) und liefern beim Kochen mit verd. Säuren Furfurol.  $\text{Cu-Salz}$ ,  $(\text{C}_{11}\text{H}_{19}\text{O}_9)_2\text{Cu}$ , blaugrüner, gallertartiger Niederschlag, wird bei  $70$  bis  $80^\circ$  rotgrün, l. in  $\text{HCl}$  und  $\text{HNO}_3$  mit kaum merkbarer Farbe, unl. in Essigsäure;  $\text{NH}_3$  löst mit tiefblauer Farbe,  $\text{H}_2\text{S}$  scheidet kein  $\text{CuS}$  ab, s.

<sup>1)</sup> Ber. 33, 1178—1191.

ern erzeugt nur eine blaugrüne Lsg. — Ag-Salz,  $(C_{11}H_{19}O_{10})_2OAg_2$ , häufig fluoreszierende Gallerte, in heißem W. etwas l., aus der alkalischen Lsg. fällt Formaldehyd schwammiges Ag; HCl; Chromate und Rhodanate geben keine Niederschläge. — Oxybassorin fällt aus der alkalischen Lsg. mit Eisessig als schwammige Masse aus, die nach dem Trocknen gelblich, hart und hornartig ist, wl. in kalter, ll. in heißer Menge, äußerst hygroskopisch; Zus.  $(C_{11}H_{20}O_{10})_2O$ ; bei der Reduktion mit Na-Amalgam entsteht eine optisch-inaktive, nicht reduzierende Verb., in A. *Stlm.*

J. A. Wieltsoe und B. Tollens. Über Arabinose, Xylose und Fucose aus Tragant<sup>1)</sup>. — v. Sandersleben hat aus Tragant durch Hydrolyse mit verd.  $H_2SO_4$  nur wenig Arabinose isolieren können. Da Tragant nach Untersuchungen von Flint und Tollens<sup>2)</sup> etwa 33 Proz. Pentosane enthält, war zu vermuten, daß Tragant bei der Hydrolyse auch andere kristallisierende Pentosen liefert. In der Tat wurden aus Tragant verschiedener Art durch Hydrolyse Arabinose bzw. Xylose und aus allen Sorten eine Methyl-Pentose, Fucose, die von Günther und Tollens aus Seetang isoliert war, erhalten. Außerdem wurden Spuren von Glucose und Galactose erhalten. Die Hydrolyse wurde in der Art bewirkt, daß 500 g des Tragants mit 4000 ccm W. und 120 g  $H_2SO_4$  an einem warmen Ort sich selbst überlassen, bis die Masse gut aufgequollen war, und darauf 10 Stdn. auf 100° erhitzt wurden. Schließlich wurde die dunkel gefärbte, nach Furfurol riechende Reaktionsmasse, in der die „Cellulose aus Tragant“ (vgl. unten) suspendiert war, nach dem Filtrieren mit  $CaCO_3$  neutralisiert, von Gips befreit und zu dünnem Sirup konz. Die Sirupe kristallisierten zum Teil von selbst, zum Teil erst nach dem Impfen mit der darin enthaltenen Zuckerart (Beobachtung der Aufpfirkung unter dem Mikroskop). Der Nachweis der Xylose und Arabinose geschah durch Bestimmung der optischen Aktivität und durch die Bertrandsche Xyloserk. Aus weißem Blättertragant (300 g) wurden 4 g reine Xylose, aus einer braunen Qualität (1000 g) 38 g reine Arabinose erhalten. Zum Nachweis der Fucose wurden die Sirupe, aus denen Arabinose bzw. Xylose auskristallisiert war, mit essigsaurem Phenylhydrazin gekocht und das entstandene Osazon aus A. kristallisiert, Smp. 168 bis 170°. Mit p-Bromphenylhydrazin entstand schon bei der Kälte ein Niederschlag, der aus 75%igem A. in perlmutterschänzenden Schuppen, Smp. 181 bis 183°, kristallisierte. Der aus dem Osazon mit Benzaldehyd regenerierte Zucker erwies sich als reine Fucose.  $[D]_D^{20} = -73,8$  bis  $-74,4^\circ$ . Die sog. Cellulose aus Tragant erwies sich als reine Cellulose, denn sie löste sich kaum in Schweizers Reagens und färbte sich mit Chlorzinkjodlsg. nur rotviolett. Bei der Hydrolyse entstanden Sirupe, die Pentosenrkk. gaben. Bei der Rk. auf Schleimsäure wurden gallertartige Massen, bei der Rk. auf Zuckersäure Spuren von Kristallen erhalten, die wie saures zuckersaures Kalium aussahen. *Stlm.*

P. Welmans. Nachweis von Tragant und Dextrin in Kakao und Schokoladen und annähernde Bestimmung des Dextrins durch Polarisation<sup>3)</sup>. — Um in Schokolade durch Zusatz wasseranziehender Sub-

<sup>1)</sup> Ber. 33, 132—143. — <sup>2)</sup> Daselbst 25, 2917; vgl. JB. f. 1892, S. 2578.

<sup>3)</sup> Zeitschr. öffentl. Chem. 6, 478—483.

stanzen Feuchtigkeit zu binden und so indirekt Fett zu ersparen, wozu zuweilen Zusätze von Leim (Gelatine), Tragant und Dextrin gemacht werden, um auf diese Weise noch weitere Wasserzusätze verdecken zu können. Zum Nachweise von *Tragant* hat Vf. 5 g eines entfetteten, 3 P. Tragantpulver enthaltenden Kakaopulvers mit so viel verd.  $H_2SO_4$  gerieben, als zur Bildung eines dicken Magmas nötig war, dann 10 Tropfen Jodjodkaliumlsg. zugegeben, gemischt, mit Glycerin versetzt und aladann in ganz dünner Schicht bei 160facher Vergrößerung beobachtet. Es erscheinen bei Anwesenheit von Tragant im Gesichtsfeld kugelige, blaue Punkte. Zum Nachweise von *Dextrin* benutzt Vf. die Schüttelmethode zur Fettbestimmung und gibt zu der wäss. Schmelze, die bei diesem Verfahren resultiert, die vierfache Menge 96%iger In Ggw. von Dextrin wird die Fl. milchigweiß. Zur Klärung der Dextrinlsg. behufs Polarisation verwendet Vf. Bleiessig und  $Al(OH)_3$ . Zur quantitativen Dextrinbestimmung benutzt Vf. die Tatsache, daß Dextrin durch Bleiessig nicht gefällt wird, dagegen quantitativ sich abscheiden kann, wenn man die Lsg. ammoniakalisch macht. Durch Polarisieren des wäss. Auszuges vor und nach Zusatz von  $NH_3$  kann man a) den Gehalt von Dextrin und Zucker, b) den wirklichen Zuckergehalt ermitteln.  $\frac{a-b}{2}$  zeigt dann den annähernden Gehalt des zugesetzten Dextrins an. Natürlich läßt sich Dextrin auch chemisch quantitativ neben Zucker bestimmen.

## Cellulose.

G. Fleury. Spezifische Wärme einiger organischen Substanzen. — Für die hauptsächlichsten Bestandteile der menschlichen Kleider wurden, unter Verwendung von Terpentinöl als Kalorimeterfl., folgende Werte gefunden:

	Spez. Wärme
Cellulose (Filtrierpapier), trocken . . . . .	0,366
Cellulose mit 7 Proz. W. . . . .	0,41
Wolle (gewebt), trocken . . . . .	0,393
Wolle mit 11 Proz. W. . . . .	0,459
Leder, trocken . . . . .	0,357
Leder mit 16 Proz. W. . . . .	0,45

Léo Vignon. Cellulose, mercerisierte Cellulose, gefällte Cellulose (Hydrocellulose<sup>1)</sup>). — *Cellulose* (aus Baumwolle), *mercerisierte Cellulose* (erhalten durch kurze Behandlung der Cellulose mit NaOH von 16 bis bzw. 40° Bé), *gefällte Cellulose* (aus einer Lsg. von Cellulose in Schweitzerscher Fl. durch HCl) und *Hydrocellulose* (aus Cellulose durch Behandlung mit verd. Mineralsäuren nach Girard) erwiesen sich sämtlich als indifferent gegen Fehlingsche Lsg. Zur Bestimmung der Verzuckerungsgeschwindigkeit wurden 2 g mit 50 ccm HCl (16°) + 200 ccm W. auf dem Wasserbade 6 Stunden lang erwärmt. Also wurde die farblose (nur bei der Oxycellulose schwach gelbliche

<sup>1)</sup> Compt. rend. 130, 437. — <sup>2)</sup> Daselbst 131, 708–709.



nahezu neutralisiert und durch Titrieren mit Fehlingscher Lsg. der entstandene Zucker bestimmt. Es gaben:

100 g gereinigte Baumwolle . . . . .	3,29 g Glucose
„ Hydrocellulose . . . . .	9,70 „ „
„ mercerisierte Cellulose (NaOH 30° Bé) . .	4,39 „ „
„ mercerisierte Cellulose (NaOH 40° Bé) . .	3,51 „ „
„ gefällte Cellulose . . . . .	4,39 „ „
„ Oxycellulose . . . . .	14,79 „ „
„ Stärke . . . . .	98,60 „ „

Ferner wurden die Verbrennungswärmen bestimmt und für 1 g Substanz folgende Werte gefunden:

Cellulose (bei 110° getrocknet) . . . . .	4223 cal.
Hydrocellulose (im Vakuum über H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> getrocknet) .	4006 „
Mercerisierte Cellulose . . . . .	3980 „
Gefällte Cellulose . . . . .	3982 „

Aus diesen Resultaten wird geschlossen, daß sowohl beim Mercerisieren als bei der Einw. verd. Säuren auf die Cellulose zwar eine Hydratation und wahrscheinlich eine Depolymerisation, aber keine wesentliche chemische Veränderung der letzteren stattfindet.

*Fa.*

C. Counciler. Über Cellulosebestimmungen<sup>1)</sup>. — Vergleichende Analysen ergaben folgendes. Alle Methoden, bei welchen das Rohmaterial mit Calciumbisulfidflg. vorbehandelt wird, ergeben zu niedrige Resultate, ebenso die Methode von Lange (Erhitzen mit Kalilauge im Ölbad bis 188°). Bessere Resultate erhält man nach der bekannten Methode Schulze-Henneberg, sowie auch nach derjenigen von H. Müller (abwechselnde Behandlung mit Br und NH<sub>3</sub>), beide sind aber zu umständlich und zeitraubend. Eine gleichzeitig genaue und bequeme Methode existiert bis jetzt nicht.

*Fa.*

C. Beck. Untersuchungen über einige Bestimmungsmethoden der Cellulose<sup>2)</sup>. — Vf. hat verschiedene Verfahren kritisch geprüft. Dasjenige von Lebbin hat nach Vf. weder wissenschaftlichen, noch praktischen Wert. Das Verfahren von König könnte besonders bei Untersuchungen des Viehfutters und der Faeces Anwendung finden, während dasjenige von Henneberg zum Vergleich der feineren Mahlprodd. noch die zuverlässigsten Anhaltspunkte liefern dürfte.

*Tr.*

J. König. Bemerkungen zu vorstehender Abhandlung<sup>3)</sup>. — Vf. weist darauf hin, daß die von Beck erhaltenen Unregelmäßigkeiten bei Bestimmung der Rohfaser mit Glycerin-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> wahrscheinlich dadurch verursacht sind, daß die Temperatur 131 bis 133° nicht genau eingehalten ist. Einfacher sei es, wenn man im Autoklaven 1 Stunde bei 137° dämpfe.

*Tr.*

G. Lebbin. Zur Bestimmung der Cellulose<sup>4)</sup>. — Vf. antwortet auf die Kritik, die sein Verfahren von seiten C. Becks<sup>5)</sup> erfahren, und macht folgende allgemeine Bemerkungen zu seiner Methode. Zu derselben sei das H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> des Handels sehr gut brauchbar, und man brauche

<sup>1)</sup> Chemikerzeit. 24, 368—369. — <sup>2)</sup> Zeitschr. Unters. Nahrungs- u. Genußm. 3, 158—164. — <sup>3)</sup> Dasselbst, S. 164—166. — <sup>4)</sup> Dasselbst, S. 407—408, 539. — <sup>5)</sup> Vgl. vorstehendes Ref.

dessen Konz. nicht ängstlich zu berücksichtigen. Für gutes Gelingen sei eine vollständige Quellung der Stärke vor der eigentlichen Behandlung nötig, ein längeres Sieden mit W. könne ferner Fehlerquellen nicht verursachen. Der Rückstand muß mit sd. W. ausgewaschen werden, da gewisse Bestandteile sich beim Erkalten aus der Lsg. abscheiden. Das  $H_2O_2$ -Verfahren eigne sich ganz besonders gut für die feinen Mehle, bei denen die Rohfaserbestimmung nach anderen Methoden gerade die meisten Schwierigkeiten bietet.

Tr.

C. Beck. Erwiderung auf vorstehende Bemerkungen Dr. G. Lebbins<sup>1)</sup>. — Vf. antwortet auf obige Mitteilungen Lebbins und beharrt auf seiner Ansicht, daß das Lebbinsche Verfahren zur Bestimmung der Rohfaser nicht empfohlen werden kann.

Tr.

Albert Kleiber. Versuche zur Bestimmung des Gehalts einiger Pflanzen und Pflanzenteile an Zellwandbestandteilen, an Hemicellulosen und an Cellulose<sup>2)</sup>. — Vf. hat an 12 pflanzlichen Objekten die verschiedenen Cellulose-Bestimmungsmethoden geprüft. Keine befriedigenden Resultate erhielt Vf. nach den Methoden von Lange, von E. Schulze, sowie nach dem Chloralverfahren von Hoffmeister. Bei den beiden letztgenannten Methoden sind die gefundenen Quantitäten von Cellulose weit größer als die aus den gleichen Objekten erhaltenen Rohfasermengen. Wird bei den beiden letztgenannten Methoden außer den vorgeschriebenen Reagenzien auch noch kochende  $1\frac{1}{4}\%$ ige  $H_2SO_4$  angewandt, so gelangt man zu gut übereinstimmenden Zahlen, die jedoch immerhin nicht ganz einwandfrei sein können, da möglicherweise die Cellulose noch Oxycellulose einschließt. Die vom Vf. für den Gehalt an Zellwandbestandteilen gefundenen Zahlen liegen stets weit höher als diejenigen, welche für den Rohfasergehalt der gleichen Objekte sich ergaben. Die Rohfaser schließt also stets nur einen Teil der Zellwandbestandteile ein.

Tr.

V. Omeliansky. Über die Fermentation der Cellulose<sup>3)</sup>. — Die morphologischen Eigenschaften des Cellulosevergärrers, *Bac. fermentationis cellulosa*, werden in dieser Mitteilung beschrieben. Diese Art von Gärung vollzieht sich in einer Minerallsg., die 1 Prom. Kaliumphosphat, 0,5 Prom.  $MgSO_4$ , 1 Prom.  $(NH_4)_2SO_4$ , sowie Spuren von NaCl enthält. Durch eine Reihe aufeinander folgender Artenwechsel vollzieht sich die Reinigung des spez. Ferments, so daß schließlich eine Reinkultur vorhanden ist. Bei der Gärung entstehen  $H$ ,  $CO_2$  und in der letzten Phase  $CH_4$ . Die Cellulosegärung ist ein anaërober Vorgang und gehört zur Gruppe der Buttersäuregärung. Aus der Cellulose bilden sich bis zu 70 Proz. Fettsäure, Essigsäure und Buttersäure, außerdem 30 Proz. Gase ( $CO_2$ ,  $H$ ). Physiologisch verschieden ist diese Gärung von der „ $CH_4$ -Gärung der Cellulose“, bei der  $CO_2$  und  $CH_4$  ohne flüchtige oder feste Prodd. entstehen. Vf. glaubt, daß bei der  $CH_4$ -Gärung ein Bazillus beteiligt ist, der mit dem obigen Bazillus, sowie mit dem Amylobakter nichts gemein hat.

Tr.

<sup>1)</sup> Zeitschr. Unters. Nahrungs- u. Genußm. 3, 409—411. — <sup>2)</sup> Landw. Vers.-Stat. 54, 161—213. — <sup>3)</sup> Arch. des Sc. biol. St. Pétersbourg 7, 411—434; Ref. Chem. Centr. 71, I, 918—919.

Emil Bronnert in Mülhausen i. E. Verfahren zur Herstellung von in Ammoniak löslicher Kupferhydroxydcellulose. [D. R.-P. Nr. 109 996]<sup>1)</sup>.

— Fein zerschnittene, trockene Cellulose wird bei gewöhnlicher Temperatur mit NaOH gut durchgemischt und hierauf mit Kupfervitriol innig verrieben. Das so erhaltene homogene hellblaue Prod. ist direkt in konz. wäss.  $\text{NH}_3$  l., wobei der größte Teil des gebildeten  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  zurückbleibt. Die Lsgg. sollen beim Zeugdruck und zur Herstellung von Glanzstofffäden Verwendung finden. Oett.

E. Bronnert. Anwendung der Cellulose zur Fabrikation künstlicher Seide<sup>2)</sup>. — Bei der Fabrikation *künstlicher Seide* wird Cellulose als solche oder nach vorhergehender chemischer Behandlung in Lsg. gebracht, die Lsg. läßt man aus feinen Öffnungen austreten, indem man gleichzeitig das Lösungsmittel entfernt, so daß durchsichtige, glänzende Fäden entstehen, die sich zu Geweben von seideartigem Glanze verspinnen lassen. Nach Chardonett wird künstliche Seide aus einer A.-Ä.-Lsg. von Nitrocellulose bereitet und das Gewebe mittels  $\text{Na}_2\text{S}$ -Lsg. denitriert. Mit der Zeit verliert solche Seide einen Teil ihrer Festigkeit und Elastizität. Farbstoffen gegenüber zeigt sie mehr den Charakter der Seide als der Baumwolle. Auch aus Lsgg. von mit NaOH behandelter Cellulose in Kupferoxydammoniak erhält man einen Glanzstoff, der vor dem Färben mit Tanninbrechweinstein gebeizt werden muß. Auch Lsgg. von Cellulose in  $\text{ZnCl}_2$  geben einen Glanzstoff, der sich analog wie der vorgenannte verhält. Viscoidseide wird nach Cross-Bevan aus Cellulosesulfocarbonat erhalten, doch ist dieses Verfahren wegen zu großer Kosten bisher praktisch nicht verwertet worden. Tr.

Guido Graf Henckel-Donnersmark in Neudeck i. Schles. Verfahren zur Darstellung von Celluloseestern. [D. R.-P. Nr. 112 817]<sup>3)</sup>. — Im Verfahren des Patentes Nr. 105 347<sup>4)</sup> wurden die Essigsäure und deren Derivate durch die analogen Verb. der höheren Fettsäuren bzw. der fettaromatischen Säuren ersetzt. Dargestellt wurden: Cellulosebuttersäureester, Celluloseacetobutyrat, Cellulosepalmitat und Cellulosephenylacetat. Die in Form leichter Flocken gewonnenen Ester sind sowohl in den Lösungsmitteln des Tetracetats, als auch in Aceton und Essigester l., und zwar um so leichter, je höher das Mol.-Gew. des Celluloseesters ist. Oett.

Léo Vignon und F. Gerin. Acetylderivate der Cellulose und der Oxycellulose<sup>5)</sup>. — Cellulose (aus Baumwolle) und Oxycellulose wurden mit Essigsäureanhydrid und  $\text{ZnCl}_2$ , erstere außerdem auch mit Eisessig und  $\text{ZnCl}_2$  acetyliert. Das gereinigte Acetylderivat stellt ein weißes Pulver dar, unschmelzbar, unl. in W. und Ä., wl. in A., ll. in Essigsäure, Aceton, Essigäther, Chlf. Die Ausbeute betrug bei der Cellulose 25 bzw. 26, bei der Oxycellulose 40 Proz. Die Analyse ergab für alle drei Prodd. dieselbe, annähernd einer Tetraacetylcellulose entsprechende Zus. Das Acetylderivat der Cellulose red. Fehlingsche Lsg. nur scheinbar, es entsteht ein grüner Niederschlag von Cu-Acetat. Dagegen hat das Acetylderivat der Oxycellulose die reduzierende Wirkung der letzteren

<sup>1)</sup> Patentbl. 21, 584. — <sup>2)</sup> Bull. Soc. ind. Mulhouse 1900, S. 177—197; Ref. Chem. Centr. 71, II, 749. — <sup>3)</sup> Patentbl. 21, 1105. — <sup>4)</sup> Daselbst 20, 878; vgl. JB. f. 1899, S. 1290. — <sup>5)</sup> Compt. rend. 131, 588—590.



vollkommen beibehalten. Die ursprüngliche Annahme, daß die Cellulose eine primäre und drei sekundäre alkoh. OH-Gruppen enthalte, war so mit durch die Versuchsergebnisse nicht bestätigt worden, auch ist nicht sicher erwiesen, daß die Cellulose überhaupt vier alkoh. OH-Gruppen enthält, weil die Rk. nicht glatt verläuft, sondern viel teerartige Nebenprodd. liefert.

Fa.

A. Nastukoff. Über einige Oxycellulosen und über das Molekulargewicht der Cellulose<sup>1)</sup>. — Als Ausgangsmaterial diente *Filtrierpapier* als Oxydationsmittel Chlorkalk und  $\text{KMnO}_4$  (in neutraler und saurer Lsg.). Die Oxydationsprodd. zeigen alle Eigenschaften der *Oxycellulose*, sie red. Fehlingsche Lsg., geben Hydrazone und färben verd.  $\text{NaOH}$  beim Kochen goldgelb. In 10%iger  $\text{NaOH}$  lösen sie sich langsam und unvollständig, aber ohne chemische Veränderung. Die Analyse der Oxycellulosen und ihrer Hydrazone ergab, daß bei der Oxydation mit Chlorkalk ein, bei derjenigen mit  $\text{KMnO}_4$  zwei O-Atome auf 4 oder 6 Gruppen  $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5$  aufgenommen wurden. Die Oxycellulose II ( $\text{KMnO}_4$ ) läßt sich durch Na-Amalgam nicht red., durch Br und  $\text{HNO}_3$  nicht weiter oxydieren, dagegen liefert sie beim Erhitzen mit 5%iger alkoh.  $\text{NaOH}$  ein weißes Pulver, das nicht mehr red. und kein Hydrazon bildet. Hieraus läßt sich schließen, daß die Oxycellulosen ein Gemisch oder eine chemisch Verb. zweier Oxycellulosen derselben empirischen Zus. sind: eine derselben ist verhältnismäßig leicht zerstörbar durch Alkali, besitzt reduzierende Eigenschaften und die Fähigkeit, ein Hydrazon zu bilden, die andere red. nicht, bildet kein Hydrazon und unterliegt schwieriger der  $\text{NaOH}$ -Wirkung. Zur Bestimmung des Mol.-Gew. wurden *Triacetylcellulose* und *Triacetyloxycellulose* dargestellt und deren Nitrobenzollsg. auf Siedepunkterhöhung geprüft. Die Resultate sprechen für ein Mol.-Gew. von 40  $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5$  für die *Cellulose*, ihr Mol. ist somit kleiner als dasjenige der Stärke.

Fa.

Léo Vignon. Oxycellulose aus Baumwolle, Flachs, Hanf und Ramie<sup>2)</sup>. — Die obigen 4 Faserstoffe (der Hanf nach vorhergehender Reinigung durch  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{NaOH}$ ,  $\text{HCl}$ ) wurden mit  $\text{KClO}_3 + \text{HCl}$  oxydiert und die erhaltenen Oxycellulosen auf ihr Reduktionsvermögen gegenüber Fehlingscher Lsg. und auf ihr Aufnahmevermögen für Safranin und Methylenblau geprüft, ferner wurden die Osazone dargestellt und verglichen. Es ergab sich, daß in allen Fällen praktisch dieselbe *Oxycellulose* entstanden war.

Fa.

Gabriel Bertrand. Über das Vorkommen von Mannocellulose im Holzgewebe der Gymnospermen<sup>3)</sup>. — Während das Holz der Angiospermen (z. B. Buche, Birke, Eiche), wenn man es nach dem Ausziehen mit W. und A. mit 2%iger  $\text{NaOH}$  behandelt, 15 bis 25 Proz. Holzgummi (Xylan) liefert, gibt dasjenige der *Gymnospermen* (z. B. Tanne, Fichte, *Taxus* usw.) bei derselben Behandlung nur Spuren des obigen Körpers neben etwas Galactan. Kocht man aber das mit  $\text{NaOH}$  erschöpfte Holz 24 Stunden lang mit dem 10fachen Gew. 5%iger  $\text{HCl}$ , so erhält man bis zu 10 Proz. *Mannose*, die sich in Form des Osazon

<sup>1)</sup> Ber. 33, 2237—2243; J. russ. phys.-chem. Ges. 32, 543—550.

<sup>2)</sup> Compt. rend. 131, 558—560. — <sup>3)</sup> Bull. soc. chim. [3] 23, 87—90.

0° isolieren läßt. Die *Mannocellulose* ist somit für die Gymnocharakteristisch.

*Fa.*

William Porter Dreaper in Braintree und Harry Kneebone in West Dulwich, England. Verfahren zur Herstellung von Fasern aus Cellulose, welche als Ersatz für Seide dienen sollen. [D. R.-P. Nr. 113 786] <sup>1)</sup>. — Cellulose wird zweckmäßig unter Zusatz kalkmetallsalzes und eines die Wasserdichtigkeit bewirkenden Gelatine, die dann durch Formaldehyd unl. gemacht wird) in wässriger Zinksalzlsg. aufgelöst und die Lsg. durch feine Öffnungen in ein Gefäß eingetrieben. Die gebildeten Fäden werden aufgewunden und durch erheblicher Streichung getrocknet.

*Oett.*

Edmond Marie Paul Bouilliant in Paris. Verfahren, pflanzliche Fasern zu degummieren und ihnen ein glänzendes, seidenartiges Aussehen zu geben. [D. R.-P. Nr. 105 856] <sup>2)</sup>. — Durch Behandlung der gummigen Fasern (Ramie) mit einer gesättigten Lsg. von NaCl bei 110° werden Gummi, Harze usw., sowie die in den Fasern enthaltenen Stoffe entfernt. Die Ramiefasern werden mit kaltem W. gewaschen und hierauf in einem 10%igen Seifenbade durch 2 Stunden gewaschen. Die abermals mit kaltem W. gewaschenen Fasern werden einige Minuten in eine Säurelsg., z. B. in H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> von 1:1000, eingetaucht. Dadurch wird die in den Faserzellen befindliche Seife zersetzt. Die Fettsäure ausgeschieden, welche die Faser beim Bleichprozeß zurückgelassen hat, und ihr ein glänzendes, seidenartiges Aussehen verleiht.

*Oett.*

Charles Albert Rigault in Paris. Verfahren zum Entrinden von Pflanzenfasern und Beseitigen der gummiartigen verkittenden Bestandteile derselben. [D. R.-P. Nr. 107 241] <sup>3)</sup>. — Man kocht die aufzuverarbeitenden Pflanzenfasern mit alkalischen Lsgg. von Gerbstoffen, z. B. mit Gerbsäure, und trocknet. Als alkalische Substanzen werden ätzende Alkalien, Baryt, Strontian und Kalk verwendet.

*Oett.*

Carl Knab in München, Bayern. Verfahren zur Veredlung von Jutefasern. [D. R.-P. Nr. 113 637] <sup>4)</sup>. — Ungesponnene, gesponnene oder gewebte Jutefasern werden mit 30- bis 35%iger Alkalilauge bei 50° behandelt, gut durchgequetscht und etwa 1 Stunde stehen gelassen, hierauf ausgeschleudert und in verschlossenen Behältern oder in einem Wasserbade bei einer Temperatur von 40 bis 50° etwa 24 Stunden lang ausgedaut, wodurch der anhaftende Pflanzenleim gänzlich zur Lsg. gebracht wird. Die Lsg. wird mit W. ausgelaugten, ausgeschleuderten, durch ein Emulsionsgefäß (mit Emulsionsöl, KOH und etwas W.) geführten Fasern werden leicht ausgewaschen und wiederholt 24 Stunden bei 75° stehen gelassen, dann mit kaltem W. ausgekocht, geschleudert und getrocknet.

*Oett.*

Emma Horsey in Corcelles, England. Verfahren zur Zubereitung von Kokos- und ähnlicher Faser als Ersatz für Roßhaar.

Patentbl. 21, 1223. — <sup>2)</sup> Daselbst, S. 36. — <sup>3)</sup> Daselbst, S. 163. — <sup>4)</sup> Daselbst, S. 676. — <sup>5)</sup> Daselbst, S. 1222.

[D. R.-P. Nr. 115628]<sup>1)</sup>. — Die gewaschene und mit Alaunlsg. imprägnierte Faser wird abermals gewaschen und dann bei Temperaturen unter 100° getrocknet. Hierauf wird die Faser in einer Auflösung von Borax, Gummi arabicum, Lack und eventuell Färbemitteln in W. eingeweicht. Die so behandelte Faser ist undurchdringlich für Feuchtigkeit, geruchlos, elastisch, klebt nicht zusammen, verfilzt nicht, bricht nicht, nimmt kein Ungeziefer auf und behält auch zusammengeballt ihre Elastizität. *Oett.*

E. Krusche in Pabianice b. Lodz. Verfahren zur Herstellung eines filzartigen Stoffes aus Cellulose. [D. R.-P. Nr. 106043]<sup>2)</sup>. — Baumwolle, Jutefaser, Watte usw. wird in dünner Schicht auf einer Kupferplatte ausgebreitet und mit Kupferoxydammoniaklsg. begossen. Durch Begießen mit Lauge wird die teilweise gelöste Cellulose als gallertartige Masse ausgefällt, welche die noch vorhandenen Fasern bei Anwendung von Druck zu einem gleichmäßigen Stoff zusammenklebt, welcher hierauf in H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-Lsg. gewaschen wird. Wird statt Lauge Schwefelsäurelsg. in entsprechender Menge und Konz. verwendet, so erhält man ein weicherer, weniger widerstandsfähiges Prod. *Oett.*

Charles Henry Stearn in Westminster. Verfahren zur Herstellung von Fäden, Bogen, Films u. dgl. aus Viscose. [D. R.-P. Nr. 108511]<sup>3)</sup>. — In W. gelöste Viscose (Viscoid) wird durch enge Öffnungen oder Schlitzte in ein Chlorammoniumbad gespritzt. Die Fäden können sofort verzwirnt und aufgespult werden. Die Bogen oder Filme sollen für photographische oder kinematographische Zwecke Verwendung finden. *Oett.*

Axel Krefting in Christiania. Verfahren zur Herstellung von Platten und Gegenständen aus Tang. [D. R.-P. Nr. 106965]<sup>4)</sup>. — Die tangsauren Salze werden entweder für sich oder mit pflanzlichen oder mineralischen Stoffen gemischt in Formen gebracht und nach dem Trocknen durch Säuren oder Lsgg. von Metallsalzen wasserunl. gemacht. Durch Zusatz von Glycerin oder Zucker zur Lsg. der tangsauren Salze werden die Gegenstände biegsam und elastisch gemacht. Die Masse kann auch mit trocknenden Ölen, Metallseifen oder harzartigen Stoffen gemischt werden. *Oett.*

Oliver Zeland in Stockholm. Verfahren und Einrichtung zur Herstellung von Baumaterial aus Torfmasse und dgl. [D. R.-P. Nr. 114414]<sup>5)</sup>. — Die durch Pressung und Erwärmung getrocknete Torfmaterialien aus Torfmasse werden in einen elektrischen Stromkreis eingeschaltet, um die letzten Spuren der in der Masse enthaltenen Feuchtigkeit elektrolytisch zu zersetzen. *Oett.*

Adolf von Feszty in Esterháza, Ungarn. Verfahren zur Herstellung von Papiermasse aus dem Wurzelfilz des Schilfrohrs. [D. R.-P. Nr. 106468]<sup>6)</sup>. — Man kocht den gewaschenen Wurzelfilz des Schilfrohrs (Phragmites communis) mit einer schwachen Lsg. von Kalkhydrat oder Ätzkali oder Alkalicarbonat bei gewöhnlichem oder erhöhtem Druck (2 bis 6 atm.), wäscht aus und bleicht die erhaltene Masse. *Oett.*

<sup>1)</sup> Patentbl. 21, 1569. — <sup>2)</sup> Daselbst, S. 14. — <sup>3)</sup> Daselbst, S. 452. — <sup>4)</sup> Daselbst, S. 82. — <sup>5)</sup> Daselbst, S. 1529. — <sup>6)</sup> Daselbst, S. 69.

Beddies in Berlin. Verfahren zum Reinigen und Bleichen der Papierfabrikation. [D. R.-P. Nr. 112 168]<sup>1)</sup>. — Die zwischen poröse anorganische Materialien (Kalk und Koks) Torfmasse wird der Einw. des Luft-O unter Zuhilfenahme der Bakterien unterworfen. Durch den Entwässerungs- und Abseß wird eine gereinigte und gebleichte, für die Papierherstellung geeignete Torffaser erhalten.

Oett.

Portzging in Berlin. Verfahren, um photographische Platten mit Kollodiumemulsion zur Kolorierung mit Eiweiß- und in jeder Art vorzubereiten. [D. R.-P. Nr. 109 839]<sup>2)</sup>. — Solche Platten oder Papiere mit Kollodiumemulsion werden in Mischung von A. und Essigsäure begossen und mit einer Mischung von Ä. und A. nachgespült. Sie nehmen dann die Farben

Oett.

Piepgras in Düsseldorf. Verfahren, vegetabilisches Pergament zum Beschreiben und Bezeichnen geeignet zu machen. [D. R.-P. Nr. 110 268]<sup>3)</sup>. — Mit Glycerin und eventuell mit Alaunlsg. des Pergament wird mit tierischem oder Pflanzenleim begetrocknet. Dem Leim können Tonerde oder färbende Stoffe zugesetzt werden.

Oett.

Thür in Salzburg. Verfahren zur Herstellung erhabener Reliefs auf Holz, Leder u. dgl. [D. R.-P. Nr. 108 307]<sup>4)</sup>. — Die zu erheben erscheinenden Stellen läßt man konz.  $H_2SO_4$  einwirken. Nach dem Abwaschen von konz.  $H_2SO_4$  auf die ganze Holzfläche werden die zu erheben Teile aufgelöst, während die Fladern des Holzes plastisch

Oett.

Valentin Simpson in London. Verfahren zum Imprägnieren von Holz. [D. R.-P. Nr. 109 324]<sup>5)</sup>. — Man behandelt das Holz mit 5%igen Lsg. eines Gemisches von phosphorsaurem und ammoniakal.  $NH_3$  und eines wasserl. Zinksalzes.

Oett.

Buchner in München. Verfahren zum Imprägnieren von Holz. [D. R.-P. Nr. 111 323]<sup>6)</sup>. — Das Holz wird zum Zweck der Imprägnierung mit Lsgg. von Chromoxydsalzen, speziell Chromalaun, bei 100°C einige Stunden gekocht.

Oett.

Schenkel in Dortmund. Verfahren zum Imprägnieren von Holz. [D. R.-P. Nr. 113 419]<sup>7)</sup>. — Zur Verminderung der Brennbarkeit wird dasselbe mit einer Lsg. von  $CaCl_2$  und  $Ca(OH)_2$  in W.

Oett.

Eisemann in Berlin. Verfahren zur Herstellung von Holz und anderen ligninhaltigen Stoffen. [D. R.-P. Nr. 113 419]<sup>8)</sup>. — Man erhitzt Holz oder andere ligninhaltige Stoffe in wässriger Lsg. einige Stunden unter Druck mit Anilin oder dessen Homologen. Die Lsg. wird abgepreßt, eingeeengt und durch Ä., P. Ä. u. dgl. gefällt. Das gefällte Prod. stellt den direkt zu verwendenden

Oett.

1) D. R.-P. Nr. 112 168. — 2) D. R.-P. Nr. 109 839. — 3) D. R.-P. Nr. 110 268. — 4) D. R.-P. Nr. 108 307. — 5) D. R.-P. Nr. 109 324. — 6) D. R.-P. Nr. 111 323. — 7) D. R.-P. Nr. 113 419. — 8) D. R.-P. Nr. 113 419.



Heinrich Seidel. Über Sulfitcelluloseablauge<sup>1)</sup>. — Alles, was über die chemische Zus. (Hauptbestandteil *ligninsulfosaure Kalk*) der obigen Lauge bis jetzt bekannt geworden ist, wird im Zusammenhange eingehend besprochen, ebenso die zahlreichen Vorschläge zu ihrer praktischen Verwertung. Vf. hält nur die Verwendung des *ligninsulfosauren Natriums* zum *Beizen der Wolle*<sup>2)</sup> für aussichtsvoll. *Fa.*

Heinrich Seidel. Über die Sulfitcelluloseablauge. (Nachtrag) — Vf. nimmt an, daß die Lsg. des *Lignins* durch  $\text{SO}_2$  in folgender Weise vor sich geht:  $\text{X} \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{Y} + \text{SO}_2 \text{H} = \text{X} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{SO}_2 \text{H}) \cdot \text{Y}$ . Die so gebildete *Ligninsulfosäure* wird dann unter höherem Druck gemäß folgender Gleichung zersetzt:  $\text{X} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{SO}_2 \text{H}) \cdot \text{Y} = \text{X} \cdot \text{CH} \cdot \text{CHOH} \cdot \text{Y} + \text{SO}_2$ . Die eigentliche Ligninsubstanz enthält rund 64 Proz. C, 6 Proz. H und 30 Proz. O. Eine Bestätigung dieser Ansicht findet Vf. in den Mitteilungen von P. Klason<sup>3)</sup>, welcher der *ligninsulfosauren Kalk* die Formel  $\text{C}_{18}\text{H}_{19}\text{O}_8\text{SCa}_{1/2}$  zuschreibt. Das Verfahren von Dorenfeldt: Ausnutzung des Heizwertes der Sulfitablauge unter gleichzeitiger Regeneration des S, welches schon praktisch ausgeübt wird, dürfte ebenfalls eine Zukunft haben. *Fa.*

L. J. Dorenfeldt. Verfahren zur Vernichtung der Sulfitzellstoffablaugen. [D. R.-P. Nr. 113 435]<sup>4)</sup>. — Der in bekannter Weise gewonnene Verbrennungsrückstand der mit Soda neutralisierten, zu Trockne gedampften und mit fein verteiltem  $\text{CaCO}_3$  versetzten Ablauge wird zur Wiedergewinnung der  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  ausgelaugt und der Rückstand behufs Gewinnung von auf S zu verarbeitendem  $\text{H}_2\text{S}$  und von im Prozeß wieder verwendbarem  $\text{CaCO}_3$  in Ggw. von  $\text{H}_2\text{O}$  mit  $\text{CO}_2$  behandelt. *O.*

Karl Koppert, i. Fa. J. F. Kammerer, Chem. Fabrik, G. m. b. H. in Ludwigsburg. Verfahren zur Herstellung von Wichse. [D. R.-P. Nr. 114 401]<sup>5)</sup>. — Statt des Glycerins, der Gummilsg. oder der Melasse enthält die Wichse einen Zusatz von eingedickter Sulfitzellstoffablauge. *O.*

L. J. Dorenfeldt in Rheindürkheim. Verfahren zur Verbrennung der Zellstoffablaugen. [D. R.-P. Nr. 106 021]<sup>6)</sup>. — Eine rationelle und geruchlose Verbrennung der Laugen unter Gewinnung ihrer Salze reinem, geschmolzenem Zustande bei kontinuierlicher Arbeit wird erreicht durch Einführen der eingedickten Laugen in einen rotierenden Ofen in gleicher Richtung mit dem zur Inbetriebsetzung oder Betriebserhaltung des Ofens bestimmten Heizmittel bzw. der erforderlichen Verbrennungsluft. *Oett.*

A. Luck und C. F. Cross. Eine Untersuchung der Cellulosenitrate<sup>7)</sup>. — Die Untersuchungen sind lediglich vom technischen Standpunkte ausgeführt worden und haben ergeben, daß die Nitrierung von Cellulose, die den Viscoseprozeß (Thiocarbonat) durchgemacht hat, mit dem gewöhnlichen identisches Prod. liefert. Ferner wurde gefunden, daß das Auswaschen der letzten Spuren der Nitriersäure keinen wesentlichen Einfluß auf die Beständigkeit des Endprod. hat, ebenso das Extrahieren mit A., Bzl. und ähnlichen indifferenten Fll.; dagegen erhöhte

<sup>1)</sup> Zeitschr. angew. Chem. 1900, S. 951—956. — <sup>2)</sup> D. R.-P. Nr. 996 800. — <sup>3)</sup> Zeitschr. angew. Chem. 1900, S. 1307—1308. — <sup>4)</sup> E. Kirchner, D. Papier, S. 138 ff. — <sup>5)</sup> Patentbl. 21, 1118. — <sup>6)</sup> Dasselbst, S. 1478. — <sup>7)</sup> Dasselbst, S. 4. — <sup>8)</sup> Chem. Soc. Ind. J. 19, 642—644.

mit wäss. Aceton die Beständigkeit der *Nitrocellulose* bei Aceton + 7 W.). Die Verunreinigungen, welche die *Nitrocellulose* unbeständig machen, geben mit Zn- und Pb-Salzen in charakteristische Fällungen, welche Rkk. für einen eventuellen Verfall daher in Frage kämen. Reine *Nitrocellulose* erleidet mit W. geringe Zers. und wird dadurch wieder unbeständig. Strukturlose oder nichtfaserige *Nitrocellulose* kann aus Vis- werden und ist in ihren Eigenschaften der faserigen Strukturlose *Nitrocellulose* zeigt eine größere D. als die *Bsch.*

on. Über die *Nitrocellulosen* <sup>1)</sup>. — Vf. hat schon früher <sup>2)</sup> *Nitrocellulose* Fehlingsche Lsg. red. Nunmehr wurden *Cellulose* und von *Oxycellulose* das eine Mal bis zum Trinitroderivat entsprechend), das zweite Mal nur ungefähr bis zum Mononitroderivat) nitriert. Alle vier gegenüber Fehlingscher Lsg., annähernd dasselbe zeigen, und zwar etwa  $\frac{1}{6}$  desjenigen des Invertzuckers. *Oxycellulose* reduzierend wirkt, so ist aus obigem Ergebnis bei Einw. von  $\text{HNO}_3$  auf *Cellulose* nicht *Nitrocellulose*, *Oxycellulose* entsteht.

*Fa.*

on. Über die Reduktion der *Nitrocellulosen* <sup>3)</sup>. — *Oxy-Cellulose* und *nitrierte Oxycellulose* wurden mit  $\text{FeCl}_2$  durch unter Entw. von NO die Nitrogruppen zerstört. Reduktionsvermögen gegenüber der Fehlingschen Lsg. bei Einw. des  $\text{FeCl}_2$  nur wenig geändert. Ferner lieferten prodd. noch Osazone, ein Beweis dafür, daß bei der *Nitrocellulose* mit  $\text{FeCl}_2$  *Oxycellulose* entsteht. Daß *Nitrocellulose* sekundär entstanden war, konnte dadurch gezeigt werden, daß bei Behandlung mit  $\text{FeCl}_2$  keinerlei *Oxycellulose* entsteht, man dagegen *nitrierte Cellulose* mit  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ , so wird Nitrogruppe zerstört und *Cellulose* oder *Hydrocellulose* gegen Fehlingsche Lsg. nicht mehr red.

*Fa.*

ttmann. Über Stabilitätsproben für Schießbaumwolle (Pulver <sup>4)</sup>). — Vf. weist die von Spica gegen seine oben vorgebrachten Einwände zurück und will später auf zurückkommen.

*Fa.*

Wells in London. Verfahren zur Herstellung von Schieß-Nitrocellulose. [D. R.-P. Nr. 114 499] <sup>5)</sup>. — Aus l. Nitro- mit Hilfe von Äthylalkohol und Aceton als Gelatinierungsmittel Pulver hergestellt, dasselbe nitriert und hierauf in Wasser in eine heiße Lsg. von 1 Tl.  $\text{KNO}_3$  und 5 Tln.  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$  getaucht, getrocknet und poliert.

In weiteren Patent desselben, „Verfahren zur Herstellung von Schießpulver“ [D. R.-P. Nr. 114 500] <sup>6)</sup>, wird die getrocknete Nitrocellulose von Lösungsmitteln zunächst gekörnt, nach Ver-

end. 131, 509—511. — <sup>3)</sup> JB. f. 1898, S. 1378. — <sup>5)</sup> Compt. Rend. 132; das vorangehende Referat. — <sup>4)</sup> Zeitschr. angew. Chem. 1892. — <sup>6)</sup> Patentbl. 21, 1441.

dunstung des Lösungsmittels mit einer Kollodiumschicht überzogen erst dann gedichtet und mit Paraffin poliert. Hierdurch sollen durch Verdunsten des Lösungsmittels in den Pulverkörnern entstehen Hohlräume durch das nachfolgende Dichten wieder entfernt werden, wodurch eine Verzögerung der Verbrennung der Pulverladung erreicht wird. Oet

Lucien Louis Béthisy in Paris. Verfahren zur Herstellung einer unentzündlichen Celluloidmasse. [D. R.-P. Nr. 110012]<sup>1)</sup>. — Der aus Nitrocellulose und Campher bestehenden Mischung wird eine aus Öl, Vaselineöl, Essigäther, Chlorzink und Gelatine hergestellte Paste, welcher auch noch Albumin, Glimmer, Alaun und Asbest beigeigentliches werden können, zugesetzt. Oet

Rheinische Gummi- und Celluloid-Fabrik in Neckar-Mannheim. Verfahren zur Herstellung von ebenholzartigem Celluloid [D. R.-P. Nr. 109738]<sup>2)</sup>. — Um ein Celluloid mit rauher Oberfläche zu erhalten, werden demselben grobkörnige schwarze oder schwarz gefärbte Fremdkörper beigeigentliches, welche sich nicht mit dem Celluloid zu einer homogenen Masse vereinigen. Oet

F. G. Kohl in Marburg a. d. L. Verfahren zur Herstellung einer celluloidähnlichen Masse. [D. R.-P. Nr. 114278]<sup>3)</sup>. — Eine zur Herstellung der lichtempfindlichen Schicht für photographische Platten ganz besonders geeignete Masse wird erhalten, wenn man zu einer Lsg. von Kollodium, welche in Eisessig Gelatine zufügt und hierauf nach hinreichender Verdünnung des Eisessigs auf die Gelatine mit A. versetzt. Die Lsg. wird zur Trocknung gebracht und die getrocknete Masse ausgewaschen. Oet

Carl Löschner in Königl. Weinberge b. Prag und Otto V. Hartitz in Prag. Verfahren zur Behandlung von Celluloidwalzen, welche zur Aufnahme phonographischer Aufzeichnungen geeignet zu machen [D. R.-P. Nr. 115466]<sup>4)</sup>. — Die Celluloidwalze wird wiederholt in eine Flüssigkeit eingetaucht oder dessen Dämpfen ausgesetzt. Oet

The Publishing, Advertising and Trading Syndicate Limited, in London. Verfahren zum Imprägnieren von Geweben mit Celluloidlösungen von wechselnder Dichte und wechselndem Ölgehalt [D. R.-P. Nr. 112097]<sup>5)</sup>. — Das Gewebe wird mit Celluloidlsgg. verschiedener Konz. und von verschiedenem Ölgehalt getränkt. Das erhaltene Gewebe besitzt eine sehr biegsame Oberfläche. Oet

Vl. Staněk. Über einen automatischen Apparat zur Bestimmung der Pentosane<sup>6)</sup>. — Nach der Methode von Chalmot-Tollens zur Bestimmung der Pentosane muß nach dem Auffangen von je 30 ccm Destillat die verflüchtigte Fl. durch einen Anteil 12%iger HCl ersetzt werden. Um das Nachgießen der letzteren zu vermeiden, hat Vf. eine Vorrichtung an dem Dest.-App. angebracht, welche die Nachfüllung automatisch bewirkt. Der App. ist in Skizze wiedergegeben, und aus der Beschreibung desselben ergibt sich auch sein Funktionieren. Den App. fertigt die Firma F. Huněk, Prag, an. Bsc

<sup>1)</sup> Patentbl. 21, 681. — <sup>2)</sup> Dasselbst, S. 593. — <sup>3)</sup> Dasselbst, S. 1433. — <sup>4)</sup> Dasselbst, S. 1575. — <sup>5)</sup> Dasselbst, S. 985. — <sup>6)</sup> Zeitschr. Zucker-Ind. Böhm. 24, 227—230; Ref. Chem. Centr. 71, I, 788.

le. Untersuchungen über Karamel. III. Zur quantitativen). — In einer früheren Mitteilung<sup>2)</sup> ist die quantitative des *Karamelans* mittels des Spektroskops beschrieben. Für die sind die angegebenen Vorschriften genau einzuhalten, 22 mm betragende Länge des Absorptionskästchens. Zuzunehmende Lichtlänge bedingt mit gewisser Regelmäßigkeit ein Fortwachsen der Absorption auf die *D*-Linie zu. Auch wenn kein  $\text{K}_2\text{O}$ , vorliegt, ändert sich das Spektrum. Bei gleicher Konz. der Zuckerarten gewöhnliche Zuckerkaramelanlg. das Spektrum um 100 nm weiter nach kürzeren Wellenlängen zu verschieben. Fe-Salze entfernt man durch Behandeln mit  $\text{NaOH}$  und Ausfällen des Fe mit getrocknetem  $\text{H}_2\text{S}$ . Gleiche Mengen von  $\alpha$ - bzw. Monobenzoylkaramelan, in Eisessig gelöst, gaben ein bei der *E*-Linie beginnende, für das zweite eine bei 400 nm sichtbar werdende Absorption. Tr.

## Amine.

le. Eine neue Synthese sekundärer Amine<sup>3)</sup>. — Vf. hat eine Rk. mitgeteilt, nach der beim Kochen von Salicylsäure mit Anilin in der Hauptsache *Methylanilin* und Phenol entsteht. Es hat sich nun ergeben, daß die Rk. mit anderen Salicylsäuren nicht so glatt verläuft, jedoch wird beim Einwirkenden  $\text{NH}_3$  in siedenden Salicylsäuremethylester *Diäthylanilin* gebildet, welches mit dem  $\text{NH}_3$ -Strom übergerissen wird. Man saugt das Gas in W., säuert mit  $\text{HCl}$  an und dampft ein, so daß sich das Dimethylamin vom Salmiak trennen. Von primärem und tertiärem Amin konnte nicht beobachtet werden. Merkwürdig ist noch die Darst. von *Isoamylsalicylsäure*, welche leicht und in guter Ausbeute durch dreistündiges Kochen von Salicylsäure, 100 ccm Amylalkohol und 15 ccm konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  entsteht. Bsch.

berg. Zur Diagnose der primären und sekundären Amine. Der bekannte, vom Vf. entdeckte Methode, d. h. der Nachweis primärer, sekundärer und tertiärer Basen mit Benzolsulfonchlorid und Alkali haften, wie von anderer Seite erwähnt ist, gewisse Mängel an, so daß die Methode an praktischer Wert verliert. Vf. glaubt nun im  $\beta$ -*Anthrachinonsulfonchlorid* einen Nachweis zu haben, welches die Diagnose höherer fetter und aromatischer Basen leicht ermöglicht, wo die Benzolsulfonchlorid-Methode versagt. Zu diesem Zwecke bringt man zu der zu prüfenden Substanz  $\text{NaOH}$ , sowie fein verteiltes Anthrachinonsulfonchlorid, sorgt für eine möglichst gleichmäßige Verteilung des Chlorids, kocht, erhitzt dann vorsichtig zum Sieden, um nicht an  $\text{HCl}$  zu zers., übersättigt nach dem Abkühlen mit  $\text{HCl}$

Monatsh. Ver. Rüb.-Ind. 1900, S. 611—613; Ref. Chem. Centr. 71, II, 1900, S. 839; vgl. JB. f. 1899, S. 1307. — Ber. J. 24, 276—281. — <sup>4)</sup> Dasselbst 24, 45—59. — <sup>5)</sup> Ber. 33,



und filtriert das gebildete Amid ab. Das durch Umkristallisieren aus A. gereinigte Amid löst man dann in der eben zureichenden Menge heißen A. und gibt zur warmen Fl.  $\frac{1}{2}$  ccm 25%ige KOH. Bleibt die Färbung unverändert, so lag ein sekundäres Amin vor, während in Gegenwart eines primärenamins die Fl. sich intensiv gelb bis gelbbrot färbt. Beschrieben sind in der Arbeit die folgenden Verbb.:  $\beta$ -Anthrachinonsulfon-*n*-heptylamid,  $C_{21}H_{23}O_4NS = C_{14}H_7O_2 \cdot SO_2NHC_6H_5$ , kaum gelblich gefärbte Nadelchen, Smp.  $160^\circ$ ,  $\beta$ -Anthrachinonsulfonmethylanilin,  $C_{21}H_{15}O_4NS = C_{14}H_7O_2 \cdot SO_2N(CH_3)C_6H_5$ , farblose oder schwach gelbliche Nadelchen, Smp.  $182^\circ$ .

L. Musselins. Die Acetylierung von primären und sekundären Aminen<sup>1)</sup>. — Es sollte in dieser Arbeit hauptsächlich der Einfluß der Zus. und Struktur der primären und sekundären Amine auf die Bildung von Derivaten des Acetamids festgestellt werden. Zu diesem Zweck wurden zuerst die Acetate der folgenden Amine festgestellt: *Methyl-, Äthyl-, Propyl-, Isobutyl-, Isoamyl- und Heptylamin*, und zwar durch Zusammenbringen mol. Mengen der abgekühlten — wenn nötig, auf  $0^\circ$  — unter  $0^\circ$  — Säure und des Amins. Meistens wurden dickflüssige Öle erhalten, die in einigen Fällen, bei langem Stehen über  $H_2SO_4$  und Ca fest wurden. Die Reinheit dieser Acetate wurde durch die Analyse festgestellt. Die Verwandlung in Amide geschah in der Weise, daß eine abgewogene Menge Acetat in einem geschmolzenen Röhrchen eine Zeitlang in der Atmosphäre des sd. Nitrobenzols, also bei  $212^\circ$ , erhitzt wurde. Nach Beendigung des Versuchs wurde der unverändert gebliebene Rest durch Titration bestimmt. Es wurde bei allen der erreichte Gleichgewichtszustand, sowie die Geschwindigkeit der Umsetzung während der ersten halben Stunde bestimmt, welche Auskunft über den Einfluß der Isomerie des C-Radikals geben sollte. Das wurde aber nicht erreicht, weil die Temperatur zu hoch war und die erhaltenen Zahlen für die Umsetzung so hoch sind, daß der Einfluß der Struktur nicht hervortritt. Die Versuche ergaben hier analoge Resultate wie bei der Darst. der Säureamide aus den Säuren und  $NH_3$ . Während man nach der bekannten Hoffmannschen Rk. zur Darst. der Amine niemals höhere Ausbeute als 80 Proz. erhalten kann, gelingt es nach der Methode des Vfs., bessere zu erlangen, z. B. beim *Heptylamin* 97,75 Proz. der theoretisch berechneten Menge des Acetylderivats. Analoge Resultate wurden auch für die sekundären Amine erhalten, von denen das *Äthyl-, Diäthyl-, Dipropyl-, Diisobutyl- und Diisoamylamin* verwendet wurden. Die Darst. ihrer Acetate und ihre Verwandlung in Acetyl-derivate geschah ganz wie bei den primären Aminen. Sie unterscheiden sich von den vorhergehenden nur dadurch, daß sowohl die Zahlen für den Gleichgewichtszustand als auch für die Umsetzung während der ersten halben Stunde geringer als bei den primären Aminen sind, z. B.

	Geschwindigkeit in 30 Min.	Grenzzustand
Essigsaures Äthylamin . . . . .	87,50 Proz.	94,42 Proz.
„ Diäthylamin . . . . .	40,74 „	84,22 „

<sup>1)</sup> J. russ. phys.-chem. Ges. 32, 29—35.

A. Menschutkin. Eine Reaktion zur Unterscheidung von ver- substitu-  
 substituierten Aminen der Grenzkohlenwasserstoffe<sup>1)</sup>. — Vf.  
 das von L. Musselins<sup>2)</sup> ausgearbeitete Verfahren als Unter-  
 gsmerkmal für primäre, sekundäre und tertiäre Amine vor.  
 Amine liefern beim Erhitzen keine Acetyl-derivate, während die  
 ren und primären zwar acetyliert werden, aber mit verschiedener  
 ndigkeit, indem die primären gewöhnlich doppelt so schnell als  
 ndären reagieren. Man führt den Versuch derartig aus, daß  
 imol. Mengen Essigsäure und Amine in ein Röhrchen bringt,  
 zugeschmolzen und in Dämpfen von Nitrobenzol 30 Min. erhitzt  
 an läßt dann erkalten, öffnet das Röhrchen und titriert mit  
 Die primären Amine liefern in 30 Min.: Methylamin 70 Proz.,  
 primäre Amine von 87,5 bis 95,5 Proz. Acetyl-derivat, die sekun-  
 den aber nur etwa 40 bis 50 Proz. Da das Dimethylamin die  
 ndigkeit = 89,8 Proz. aufweist, so ist es wahrscheinlich, daß  
 ylierten sekundären Amine eine etwas höhere Geschwindigkeit  
 n. aufweisen werden als 50 Proz. *Lw.*

Menschutkin. Versuch einer Untersuchung des Einflusses  
 enketten auf die Eigenschaften der Kohlenstoffverbindungen  
 en und geschlossenen Ketten (Artikel V). Bemerkung über  
 awindigkeit der Verbindung von gesättigten sekundären Aminen  
 ydrinen<sup>3)</sup>. — L. Musselins<sup>4)</sup> gibt folgende Zahlen für die  
 n Essigsäure auf sekundäre Amine bei 212,5° an:

	Geschwindigkeit in 30 Min.	Gleichgewicht
es Dimethylamin . . . . .	84,80 Proz.	92,23 Proz.
Diäthylamin . . . . .	40,74 "	78,32 "
Dipropylamin . . . . .	51,65 "	84,22 "
Diisobutylamin . . . . .	41,59 "	82,11 "
Diisoamylamin . . . . .	50,80 "	84,09 "

bei dieser Tabelle auf, daß sowohl die Zahlen für den Grenz-  
 als für die halbstündigen Geschwindigkeiten vom Diäthyl- zum  
 amin steigen, dann beim Diisobutylamin fallen und beim Diiso-  
 a wieder steigen. Vf. zeigt nun, daß bei der Rk. zwischen den  
 en Aminen und Allylbromid sich dieselbe Unregelmäßigkeit  
 dem auch hier die Geschwindigkeit beim letzten Gliede steigt,  
 as folgender Tabelle ersichtlich ist:

	K
Allylbromid + Dimethylamin . . . . .	30833
" + Diäthylamin . . . . .	4952
" + Dipropylamin . . . . .	2910
" + Diisobutylamin . . . . .	718
" + Diisoamylamin . . . . .	1384

russ. phys.-chem. Ges. 32, 40—41. — <sup>2)</sup> Vgl. das vorangehende  
 — <sup>3)</sup> J. russ. phys.-chem. Ges. 32, 41—45. — <sup>4)</sup> Dasselbst, S. 29—35;  
 ngehendes Referat.

Daß diese Veränderung der Geschwindigkeiten durch die Struktur der C-Kette bedingt ist, zeigt Vf. durch folgende Tabelle, in der die Geschwindigkeiten bei der Rk. von Bromallyl mit  $\text{NH}_3$ , primären und sekundären Aminen zusammengestellt sind:

Primäre Amine:	K
$\text{NH}_3$ . . . . .	1380
$\text{NH}_2 \cdot \text{CH}_3$ . . . . .	8302
$\text{NH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_3$ . . . . .	3807
$\text{NH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_3$ . . . . .	3783
$\text{NH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{CH}_3)_2$ . . . . .	1240
$\text{NH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{CH}_3) \cdot \text{CH}_3$ . . . . .	2985
Sekundäre Amine:	
$\text{CH}_3 \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}_3$ . . . . .	30833
$\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_3$ . . . . .	4952
$\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_3$ . . . . .	2910
$(\text{CH}_3)_2\text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{CH}_3)_2$ . . . . .	718
$(\text{CH}_3)_2\text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{CH}_3)_2$ . . . . .	1384

Für die ersten beiden sekundären Amine (Dimethyl- und Diäthylamin) führt also die Einführung der zweiten C-Kette eine Geschwindigkeitserhöhung herbei, bei den übrigen (Dipropyl-, Diisobutyl- und Diisooctylamin) dagegen eine Geschwindigkeitserniedrigung. Beim Ersatz H im  $\text{NH}_3$  durch eine C-Kette wird die Geschwindigkeit erhöht. Auch beim Diisooctylamin die Geschwindigkeit eine höhere als beim Diäthylamin ist, erklärt Vf. dadurch, daß im ersteren die  $\text{CH}_3$ -Gruppe der  $\text{NH}$ -Gruppe weiter als im letzteren entfernt ist.

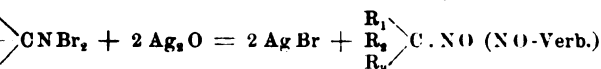
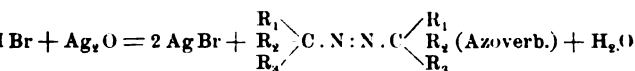
L. Mamlock und R. Wolfenstein. Zur Einwirkung von Wasserstoffsuperoxyd auf Fettamine<sup>1)</sup>. — Einw. von  $\text{H}_2\text{O}_2$  auf Dipropylamin führt zu *Dipropylhydroxylamin*,  $(\text{C}_3\text{H}_7)_2\text{N} \cdot \text{OH}$ . Weißes, in A., Ä. l. Prod., Sdp. 72 bis 74°, zeigt alkalische Rk. und besitzt einen angenehm würzigen Geruch, red. Cu- und Ag-Lsg., Zn und HCl reduziert zu Dipropylamin. Gibt mit 33%iger  $\text{NaHSO}_3$ -Lsg. *Dipropylsulfonsäure*,  $(\text{C}_3\text{H}_7)_2\text{N} \cdot \text{SO}_3\text{H}$ , die aus dem Na-Salz durch HCl in bei 110° schmelzenden Kristallen erhalten wird. *Tripropylaminooxyd* bildet sich bei Einwirkung von  $\text{H}_2\text{O}_2$  auf Tripropylamin in Ggw. von Aceton als kristallinisch starrender, an der Luft zerfließlicher Körper von basischen Eigenschaften. *Pikrat*,  $\text{C}_{15}\text{H}_{24}\text{O}_8\text{N}_4$ , Kristalle, Smp. 130°. In der Hitze zerfällt es weder in Propylen und Dipropylhydroxylamin oder es wird Tripropylamin zurückgebildet. Vff. sind ferner bezüglich des *Vinylamins* nach der Ansicht von Marckwald, welcher diese Base als cyclische Imin betrachtet.

J. v. Braun. Die Einwirkung von Bromcyan auf tertiäre Amine. — Untersucht sind vom Vf. folgende Basen: Methylpropylamin, Propylamin, Methyläthylamin, Methylpropylamin, Dipropylamin, Phenylamin, Äthylpropylamin, Dimethylanilin, Diäthylanilin, Äthylpropylamin, Methylphenylamin, Tribenzylamin. Die Untersuchung zeigte, daß die Reaktionsfähigkeit in sehr engem Zusammenhang mit der Art und Größe der C-Ketten stand. Bei Ausführung der Rk. wurden

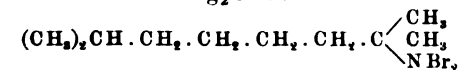
<sup>1)</sup> Ber. 33, 159—161. — <sup>2)</sup> Daselbst, S. 1438—1452.

en Komponenten mit und ohne Lösungsmittel (Ä.) bei ger höherer Temperatur zusammengebracht. Äthyl-*dipropyl-* 8 bis  $130^\circ$ , *Methyldipropylamin*, Sdp. 113 bis  $114^\circ$ , sowie reagierten sehr heftig mit  $\text{BrCN}$ , so daß man letzteres h bei guter Kühlung zufügen kann. Beim nachherigen dem Wasserbade destilliert Methyl-, Äthyl- bzw. Propyl- d der Rückstand gibt *Dipropylcyanamid*,  $(\text{C}_3\text{H}_7)_2\text{N} \cdot \text{CN}$ , dem der bei  $67^\circ$  schm. *as-Dipropylsulfoharnstoff*,  $(\text{C}_3\text{H}_7)_2\text{N}$  halten wird. Nebenprodd. bei obiger Rk. sind die Brom- ur Rk. gebrachten Basen. Einw. von  $\text{BrCN}$  auf *Dimethyl-* neben *Phenyltrimethylammoniumbromid*,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}(\text{CH}_3)_3\text{Br}$   $0^\circ$  unter Zers. schm. Kristalle), zu *Phenylmethylcyanamid*,  $10$   $134^\circ$ , welches in *as-Phenylmethylsulfoharnstoff*, Smp.  $106^\circ$ , urde. Bei der Umsetzung von *Methyläthyl-* und *Diäthyl-*  $\text{CN}$  resultierte *Äthylphenylcyanamid*, Sdp.  $10$   $137$  bis  $138^\circ$ . bereitete *Äthylphenylsulfoharnstoff* schm. bei  $114^\circ$ . Bei , *Äthylpropyl-* und *Dipropylanilin* ergab die Rk. *Propyl-* id, Sdp.  $10$   $140$  bis  $142^\circ$ . *Methyldiphenyl-* und *Triphenyl-* mit  $\text{BrCN}$  bei gewöhnlicher Temperatur keine Rk. *Di-* agiert mit  $\text{BrCN}$  im geschlossenen Gefäße bei  $60$  bis  $70^\circ$  von *Diphenylcyanamid*,  $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{N} \cdot \text{CN}$ , Smp.  $73^\circ$ . Hieraus *Diphenylsulfoharnstoff*, Smp.  $210^\circ$ . *Tribenzylamin* gab mit zweistündigem Erhitzen im Rohr auf  $70^\circ$  *Dibenzylcyan-*  $4^\circ$ , Sdp.  $230$  bis  $240^\circ$ , im Vakuum. Der entsprechende *foharnstoff* schm. bei  $139^\circ$ . Tr.

ner. Über die Einwirkung von Silberoxyd auf Brom- tiärer Stellung der Amidogruppe. (I. Abhandlung<sup>1)</sup>. — e die Einw. von  $\text{Ag}_2\text{O}$  auf Amine, welche eine tertiär ge- Gruppe enthalten, in der Hoffnung, eine der beiden Rkk.



frisch bereitetes  $\text{Ag}_2\text{O}$  auf



ese Verb. wurde durch Bromierung des Amins, Sdp.<sub>758</sub>  $190^\circ$ , aus dem tertiären Nitrodiisomyl nach dem Verfahren von <sup>2)</sup> dargestellt wurde. Das Dibromamin setzt sich als schwere . Nach dem Reinigen wurde sie mit  $\text{Ag}_2\text{O}$  zuerst bei  $0^\circ$ , behandelt, und es entstand eine menthenähnlich riechende  $59$  bis  $162^\circ$ , D.<sub>20</sub>  $0,7475$ , deren Struktur wahrscheinlich  $(\text{H}_2)_3 \cdot \text{CH} : \text{C}(\text{CH}_3)_2$  ist. Daneben bildete sich noch Essig-

säure. Bei der analogen Einw. von  $\text{Ag}_2\text{O}$  auf das Bromierungs-  
desamins, Sdp.<sub>755</sub> 122 bis 124°, D.<sub>4</sub><sup>20</sup> 0,7904, welches aus der tertiären  
 $\text{NO}_2$ -Verb. entsteht, die als Nebenprod. bei der Nitrierung des H  
naphthens aus Petroleum entsteht, bildete sich ebenfalls ein ungesättigtes  
Kohlenwasserstoff neben einem Bromid, Sdp. 160 bis 170°. Vf. nimmt  
an, daß sich der Gang der Rk. so erklärt, daß zuerst ein Bromid  
steht, das die Elemente des HBr abspaltet und einen ungesättigten  
Kohlenwasserstoff liefert. Wieso aber dieses Bromid aus dem Bromat  
entsteht, soll weiter untersucht werden.

W. Marckwald. Über das Dimethylenimin<sup>1)</sup>. — Nach Du  
und A. E. Macintyre<sup>2)</sup> soll das „Vinylamin“, welches aus Bromäthyl-  
amin durch HBr-Abspaltung entsteht, deshalb nicht als cyclisches  
methylenimin anzusehen sein, weil analog aus Chlorcamphanamin  
Alkali ein primäres Amin entsteht. Vf. verteidigt daher seine Ansicht  
und bringt u. a. als Beweis vor, daß in dem genannten Rk.-Prod.  
methylenimin) keine doppelte Bindung enthalten sein könne, dafür spreche  
das Verhalten der Base gegen  $\text{KMnO}_4$ , die bei gewöhnlicher Temperatur  
weder in alkalischer, noch in neutraler oder saurer Lsg. auf  $\text{KMnO}_4$   
reduzierend wirkt. Es sei demnach die von Gabriel als Vinylamin  
zeichnete Base als Äthylenimin oder Dimethylenimin anzusprechen.

Arthur Lachman. Über das Diäthylhydroxylamin<sup>3)</sup>. — Vf. hat  
in einer früheren Mitteilung<sup>4)</sup> auf eine eigenartige Rk. zwischen  
phenylnitrosamin und  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Zn}$  hingewiesen. Bei genannter Rk.  
stand ein Additionsprod., das von W. ohne Gasentw. unter Entstehe  
von  $\text{Zn}(\text{OH})_2$ , Diphenylamin und Diäthylhydroxylamin zers. wurde.  
Die letztgenannte Prod. konnte Vf. allerdings nur durch seine Überführ  
in  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}$  charakterisieren. Vf., dem es nunmehr gelungen ist,  
 $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{N.OH}$  mittels der Zinkäthylsynthese darzustellen, knüpft  
nächst theoretische Betrachtungen an diese Einw. von Zinkäthyl  
N-O-Verbb. Der experimentelle Teil enthält die Beschreibung der Darst.  
Diphenylnitrosamins aus Diphenylamin, hieran schließt sich die Darst.  
des Diäthylhydroxylamins, welche durch Einw. von Diphenylnitrosamin  
auf eine Bzl.-Lsg. von  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Zn}$  geschieht, sowie die Trennung  
des Hydroxylaminderivats von den anderen Rk.-Prodd. und schließlich  
seine Reinigung. Das reine Diäthylhydroxylamin,  $\text{C}_4\text{H}_{11}\text{ON}$ , bildet  
farblose, ölige Fl. von eigenartigem, aromatischem Geruch, Sdp.<sub>15</sub>  
bis 49°, Sdp.<sub>100</sub> 79 bis 80°. Sdp.<sub>750</sub> 130 bis 135°. Die Base ist  
gemein flüchtig, selbst mit Ä., sie ist ll. in W., A., Ä., Chlf. und  
wl. in Ligroin; in zugeschmolzenen Gefäßen ist sie haltbar, sonst  
sie schwach gelblich, D.<sub>15</sub><sup>15</sup> 0,8784. Die Base ist nur schwach alkalisch,  
sie fällt Pb-, Cu-, Zn- und Al-Salze, nicht aber Mg-, Co- und Ni-Salze.  
Den meisten Metallsalzen gegenüber wirkt sie reduzierend. Chlorhydrat  
 $\text{C}_4\text{H}_{11}\text{ON.HCl}$ , weiße Schuppen, Smp. etwa 55 bis 65°.  $\text{C}_2\text{H}_5\text{J}$  und  
die Base geben Triäthylhydroxylammoniumjodid,  $\text{C}_6\text{H}_{15}\text{ON.HJ}$ , la  
zugespitzte Nadeln, die bei 40° erweichen, bei 75° flüssig werden.  
wäss. Lsg. reagiert sauer und zers. sich beim Erwärmen,  $2(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NO}$   
 $= (\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N} + (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NO} + \text{J}_2 + \text{H}_2\text{O}$ . Aus dem Jodid wurde

<sup>1)</sup> Ber. 33, 764—766. — <sup>2)</sup> Daselbst, S. 433; vgl. diesen JB. S. 859.

<sup>3)</sup> Ber. 33, 1022—1030. — <sup>4)</sup> Amer. Chem. J. 21, 432; vgl. JB. f.1899, S.

Sulfat bereitet und hieraus mit  $\text{Ba}(\text{OH})_2$  das Triäthylloxamin kochen. Es entsteht das Pt-Salz,  $(\text{C}_6\text{H}_{15}\text{ON})_2\text{H}_2\text{PtCl}_6 + 2\text{H}_2\text{O}$ , schöne, orangefarbene Kristalle.

Tr.

Lachman. Über das Bewadsche Triäthylaminoxyd<sup>1)</sup>. — Darauf hin, daß die von ihm und auch von Dunstan und Phipps als Triäthylloxamin bezeichnete Base  $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}:\text{O}$  nur nicht identisch ist mit Bewads längst bekanntem, aus  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Zn}$  dargestelltem Triäthylaminoxyd. Bei der Darstellung des Triäthylaminoxids,  $\text{C}_6\text{H}_{15}\text{ON}$ , ist zu empfehlen, bei Einwirkung von Bewad<sup>2)</sup> die Menge des  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Zn}$  zu vermindern. Bewad soll allerdings hierbei ein neutrales Prod. entstehen. Vf. diese Beobachtung nicht bestätigen. Der zur Gewinnung einer guten Ausbeute eingeschlagene Weg zur Darst. des Triäthylaminoxids wird ausführlich beschrieben. Das genannte Prod. ist bei 157 bis 158° (korr.) unter gewissen Umständen in Triäthylamin und Triäthylaldehyd zerfallend. Bei der katalytischen Zersetzung eintreten:  $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{NO} = (\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N} + \text{O}$ , große, prismatische, leicht zerfließliche Kristalle. Das Triäthylamin gibt mit  $\text{CH}_3\text{I}$  unter Kühlung im Dunkeln Triäthylaminjodid. Mit Anilin bzw. Phenylhydrazin konnte das Triäthylamin kondensiert werden. Zum Schluß beschreibt Vf. das Verhalten des Salzes dieser Base gegen  $\text{Cu}$ ,  $\text{Ag}$ -Lsg.,  $\text{KJ}$ ,  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ .

Tr.

Onslow Forster und James Hart-Smith. Trennung von Bornylamin und Neobornylamin<sup>4)</sup>. — Wenn man Campheroxim in Äther mit  $\text{Na}$  red., erhält man neben dem rechtsdrehenden Isomeren eine isomere Base, das Neobornylamin, das schwer gereinigt werden kann. Vf. haben nun, um eine Trennung dieser beiden Basen zu erreichen, verschiedene Derivate dargestellt. Salze des Bornylaminhydrochlorids,  $[\alpha]_D + 21,7^\circ$  in 2%iger alkoh. Lsg., Hydrobromid,  $[\alpha]_D + 20,4^\circ$  in 1%iger alkoh. Lsg., lange, flache Prismen,  $[\alpha]_D + 16,0^\circ$  in 3,5%iger alkoh. Lsg., glänzende, weiße Nadeln,  $[\alpha]_D + 21,0^\circ$  in 1,5%iger alkoh. Lsg., glänzende, weiße Blättchen,  $[\alpha]_D + 21,3^\circ$  in 2%iger alkoh. Lsg., lange, seideglänzende Nadeln, Smp. 178 bis 179°, in 2%iger alkoh. Lsg. Da mit Hilfe der angeführten Salze eine Trennung der Basen aussichtslos war, so versuchten Vf. eine Trennung zu erreichen, indem sie die linksdrehende Verb. in das Salz der Essigsäure überführten. Jedoch auch dieser Versuch mißlingte. Campheroxim, Monochloressigsäure und  $\text{KOH}$  bereitetes Campheressigsäuresalz,  $\text{C}_{12}\text{H}_{19}\text{O}_3\text{N} = \text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{ON} \cdot \text{CH}_2\text{COOH}$ , bildet glänzende, weiße Blättchen, die bei 100 bis 102° schm. und bei 200° zerfallen. Na-Salz,  $\text{C}_{12}\text{H}_{19}\text{O}_3\text{N} \cdot \text{Na} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , seideglänzende, weiße Blättchen (aus A.), die bei 80° opak werden und zerfallen. Bornylaminsalz,  $\text{C}_{12}\text{H}_{19}\text{O}_3\text{N} \cdot \text{C}_{10}\text{H}_{19}\text{N}$ , kleine, flache Prismen, die bei 208° unter Gasentw. schm., wl. in Essigsäure,  $[\alpha]_D + 3,16^\circ$ . Einen besseren Erfolg bei der

<sup>1)</sup> J. B. f. 1899, S. 1319. — <sup>2)</sup> Ber. 21, Ref. 250; vgl. J. B. f. 1888, S. 959, f. 1889, S. 773. — <sup>3)</sup> Chem. Z. 1892, 52—1159.



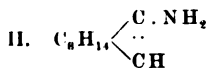
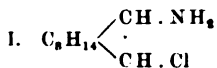
Trennung der Basen versprach das Dibornyloxamid, welches bei Einwirkung von Äthylloxalat auf die Base sich bildet und leichter l. ist als die entsprechende Verb. der linksdrehenden Base. *Bornyloxamid*,  $C_{12}H_{20}O_4$ ,  $= C_{10}H_{17}NH.CO.CONH_2$ , erhält man beim zweistündigen Erhitzen von Bornylamin und Oxamäthan bei Wasserbadtemperatur. Es bildet glänzende, bei 162° schm. Nadeln (aus P. Ä.), lange, weiße Nadeln (aus W.),  $[\alpha]_D - 24,1^\circ$  in 2%iger alkoh. Lsg. *Dibornyloxamid*,  $C_{22}H_{36}O_4$ ,  $= C_{10}H_{17}NH.CO.CO.NH.C_{10}H_{17}$ , entsteht beim Erhitzen von Bornylamin mit Äthylacetat am Rückflußkühler, Prismen, Smp. 140°, unl. in wäss. W., l. in Chlf., l. in A.,  $[\alpha]_D - 29,6^\circ$  in absolutem A. Die Einwirkung von Äthylacetat auf ein unreines Neobornylamin ( $[\alpha]_D - 25,4^\circ$ ) führt zu *Dineobornyloxamid*, welches nach entsprechender Reinigung bei 187° bis 187° schm.,  $[\alpha]_D - 60,7^\circ$  in 1%iger alkoh. Lsg. Das hieraus gereinigte *Neobornylamin* schm. bei 184°,  $[\alpha]_D - 43,7^\circ$  in A. Leider gelingt es den Vffn. nicht, sofern ein großer Anteil der rechtsdrehenden Base vorliegt, mit Hilfe der genannten Amide die Basen rein aus Gemischen zu isolieren.

G. Blanc. Über einige Amine, die den Campherkerneln enthalten. — *Dihydroisolauronamin*,  $C_9H_{19}N$  (nebenstehende Formel), erhält man, wenn man das Nitril der Isolauronolsäure, welches aus dem Amid der Säure durch  $PCl_5$  entsteht, in absolutem A. bei Wasserbadwärme mit  $NaCN$  versetzt, farblose, bewegliche Fl., Sdp. 184 bis 186°, unl. in wäss. W., l. in konz. Lsgg. ihrer eigenen Säure. D. 0,8619. *Chlorhydrat*,  $C_9H_{19}N.HCl$ , perlmutterglänzende Blätter, Smp. 265° unter Zers. *Pt-Salz*,  $(C_9H_{19}N.HCl)_2PtCl_4$ , gelbes Kristallpulver. *Au-Salz*,  $C_9H_{19}N.HCl.AuCl_3$ , lebhaft gelbe Nadeln (aus H<sub>2</sub>O), Smp. 203 bis 205° unter Zers., gibt beim Kochen der Lsg. das neutrale Salz  $C_9H_{19}N.AuCl_3$ , ledergelbes, in W. unl. Pulver, aus dem mit H<sub>2</sub>O das erste Salz wiedergebildet wird. *Nitrat*,  $C_9H_{19}N.HNO_3$ , kleine, perlmutterglänzende Blätter, Smp. 179° unter Zers. *Nitrit*,  $C_9H_{19}N.HNO_2$ , sehr feine, weiße, in W. ll. Nadeln. In wäss. Lsg., beim Kochen sehr beständig, in schwach saurer Lsg. hingegen unter Bildung eines campherartigen Öles (Sdp. 130 bis 210°) zers. werdend. *Neutrales Sulfat*,  $(C_9H_{19}N)_2H_2SO_4$ , große, weiße Schuppen, Smp. 249° unter Zers. *Neutrales Oxalat*,  $(C_9H_{19}N)_2(COOH)_2$ , feine, weiße Nadeln, Smp. 243° unter Zers. *Pikrat*,  $C_9H_{19}N.C_6H_3N_3O_7$ , goldgelbe Blätter, Smp. 215° unter Zers. *Benzoylverb.*,  $C_9H_{18}N.CO.C_6H_5$ , Prismen, Smp. 51°. *Acetylverb.*,  $C_9H_{17}N.CO.CH_3$ , sowie das *Urethan*,  $C_9H_{18}N.CO_2.C_2H_5$ , sind sehr viscos. Erhitzt man Lsgg. von CNOK und Dihydroisolauronaminsulfat, so erhält man den *Harnstoff*,  $NH_2.CO.NHC_9H_{17}$ , Nadeln, Smp. 102°. Aus Bismut- und Oxalsäureester bildet sich das *Oxamid*,  $(CONH.C_9H_{17})_2$ , schmelzende Tafeln (aus P. Ä.), Smp. 133 bis 134°. *Äthylidihydroisolauronamin*,  $C_9H_{17}NH.C_2H_5$ , bildet sich neben einer geringen Menge der Diäthylverb. bei Einw. von  $C_2H_5J$  auf Dihydroisolauronamin in Ggw. von absolutem A. Man reinigt die Verb. mit Hilfe ihres Nitrosoderivats. Das Äthylidihydroisolauronamin bildet eine farblose, bewegliche Fl. von unangenehmem Geruch, Sdp. 205°, D. 0,4817. *Nitrosoverb.*,  $C_9H_{17}N.NO$ ,

<sup>1)</sup> Bull. soc. chim. [3] 23, 107—114; Compt. rend. 130, 38—40.

flüchtige Fl., D.<sup>14</sup><sub>5</sub> 0,9587, unl. in W., mit Wasserdampf flüchtig. C<sub>9</sub>H<sub>17</sub>NH.C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>.HCl, perlmutterglänzende Blätter. *Pt-Salz*, gelbe Nadeln. *Nitrit*, lange Nadeln, Smp. 161°. *Sulfat*, Nadeln, Smp. 124 bis 125°. *Pikrat*, orangefarbene Tafeln, Smp. 112°. *Diäthylidihydroisolaurenamin*, C<sub>9</sub>H<sub>17</sub>N(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>, farblose, leicht unangenehm riechende Fl., Sdp. gegen 235°, wl. in W. Das Salz bildet kleine, bei 182 bis 183° schm. Prismen, das Pt-Salz unl. in W. *Homodihydroisolaurenamin*, C<sub>10</sub>H<sub>21</sub>N = C<sub>8</sub>H<sub>15</sub>.CH<sub>3</sub>, wird bei der Reduktion des Oxims von Acetylisolaurenamin aus absolutem A. gewonnen. Es bildet eine farblose Fl., Sdp. 190°. *Chlorhydrat*, C<sub>10</sub>H<sub>21</sub>N.HCl, kleine Prismen, Smp. 230°. *Pt-Salz*, orangefarbenes Kristallpulver. *Tr.*

en und A. E. Macintyre. Über das Vinylamin der Campher-Nach Vffn. läßt sich durch PCl<sub>5</sub> Amidoborneol mit guter Ausbeute in *m-Chlorcamphanamin* (I) überführen und gibt letzteres beim Erhitzen mit NaOH die Vinylbase des *Camphenamins* (II).



ungesättigt gegenüber KMnO<sub>4</sub>. Die Molekularrefraktion zeigt eine Äthylenbindung. Bei Bildung des *Jodmethylats*, C<sub>13</sub>H<sub>24</sub>NJ, werden die H<sub>3</sub>-Gruppen aufgenommen, das Jodhydrat der tertiären Base hat die Zus. C<sub>13</sub>H<sub>21</sub>N.HJ. *Benzaldehydverb.*, C<sub>17</sub>H<sub>21</sub>N. Camphenamin ist eine primäre Base. Alkaliunl. ist allerdings das *Benzolcamphenamid*, C<sub>16</sub>H<sub>21</sub>O<sub>2</sub>NS, rhombische Tafeln (aus Ä.-Ligroin), Smp. 95 bis 96°. Überschüssige 6- bis 7%ige NaOH liefert verd. Lsg. des *Na-Salzes*, C<sub>16</sub>H<sub>20</sub>O<sub>2</sub>NSNa. *Tr.*

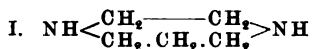
Henry. Über die wechselnde Veränderlichkeit der Flüchtigkeit der Diamine (Reihe der normalen und primären Diamine<sup>2</sup>). — Vf. verdampft Kohlenwasserstoffe und entsprechenden Monamine unter C, dann die Sdpp. der Monamine unter sich und die Sdpp. der Diamine mit paarern C bzw. unpaarem C. Dann werden die Sdpp. der Diamine und Diamine verglichen, ferner die Sdpp. von Kohlenwasserstoffen, Monaminen und Diaminen, sowie die Sdpp. der Diamine unter sich. Bei den Diaminen ist die Differenz im Sdp. die gleiche (44°), bei den Monaminen mit paarern C vergleicht, die sich in Kohlenstoffgruppen unterscheiden innerhalb eines Kohlenstoffgehalts von 6 bis 10 C existieren ähnliche Beziehungen. *Tr.*

ch und W. Marckwald. Zur Kenntnis des Trimethylenäthylens und des Methylpiperazins<sup>3</sup>). — Zur Charakterisierung der schon beschriebenen *Trimethylenäthylendiamins* (I) haben die Verf. folgende Abkömmlinge dargestellt: *Harnstoff*, C<sub>7</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub>N<sub>4</sub>, entsteht aus dem Chlorid der Base und CNOK, Smp. 251°. *Diphenyltrimethylenäthylendithioharnstoff*, (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>NH.CS)<sub>2</sub>N<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>, erhalten aus Base und CSNC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, Smp. 216 bis 217° schm. Kristalle. *Thiocarbamat*,

33, 481—483. — <sup>2</sup>) Belg. Acad. Bull. 1900, S. 795—803. — <sup>3</sup>) Ber. Chem. Ges. 32, 2040; vgl. JB. f. 1899, S. 1348.



$C_6H_{12}N_2S_2$ , weiße Kristalle, Smp.  $233^\circ$  unter Zers. *Dibenzoylmethylenäthylendiamin*,  $C_{17}H_{20}N_6 = (C_6H_5N:N)_2N_2 \cdot C_6H_5$ , entsteht, wenn man zu einer Diazosulfatlsg. die Lsg. des Basenchlorhydrats dann NaOH gibt. Gelbe Kristalle (aus A.), Smp.  $118^\circ$ . Das *Methylpiperazin* (II) konnten Vff. auf folgendem Wege leicht erhalten.



Aus p-Toluolsulfonchlorid und Propylendiamin wurde zunächst *p-toluolsulfo-propylendiamid*,  $C_{17}H_{22}O_4N_2S_2$  (weiße, bei  $103$  bis  $104^\circ$  schmelzende Kristalle), bereitet, dieses führt man ins Na-Salz,  $C_{17}H_{20}O_4N_2S_2$ , über und erhitzt dann das trockene Na-Salz 5 Stdn. mit  $C_2H_5Br$  im Ölbad bei  $130$  bis  $140^\circ$ . Das hierbei resultierende *Di-p-toluolsulfo-methylpiperazid*,  $C_{19}H_{24}O_4N_2S_2$  (Smp.  $174^\circ$ ), spaltet man hierauf mit HCl bei  $160^\circ$  und gewinnt so das *Methylpiperazin* (Sdp.<sub>768,1</sub>  $151^\circ$ , Smp.  $151^\circ$ ), das durch sein Au-Salz,  $C_6H_{12}N_2 \cdot 2HAuCl_4$  (gelbe Kriställchen, Smp.  $151^\circ$  unter Zers.), sowie das mit  $CS_2$  in weißen Kristallen erhaltene, bei  $194^\circ$  unter Zers. schm. *Thiocarbat*,  $C_6H_{12}N_2S_2$ , charakterisiert wurde.

Theodor Curtius und Hans Clemm. Synthese des 1,3-Diaminopropan und 1,6-Diaminohexans aus Glutarsäure bzw. Korksäure<sup>1</sup>. Vom *Glutarsäureester* ausgehend, haben Vff. über das Hydrazid, Azid, Urethan das 1,3-Diaminopropan und entsprechend aus dem *Korksäureester* das 1,6-Diaminohexan bereitet. *Glutarsäurehydrazid*,  $C_5H_8N_4 = (CH_2)_3(CONHNH_2)_2$ , erhält man, wenn man zu nahe zum Siedepunkt erhitztem Hydrazinhydrat langsam Glutarsäurediäthylester fließen lassen und große seidenglänzende Blätter (aus verd. A.), Smp.  $176^\circ$ , red. Ag. in der Kälte, Fehlingsche Lsg. beim schwachen Erwärmen, bildet. Chlorhydrat. *Dibenzylglutarsäuredihydrazid*,  $C_{19}H_{20}O_2N_4 = (C_6H_5CH_2)_2(CONHNH_2)_2$ , entsteht beim Schütteln der wäss. Lsg. des Hydrazids mit Benzaldehyd. Kleine, weiße Nadelchen (aus Eisessig), Smp.  $231$  bis  $232^\circ$ , die durch konz. Säuren in der Kälte, durch verd. Säuren und Alkalien in der Wärme sich spalten lassen. *Glutarsäurediazid*,  $(CH_2)_3(CON_3)_2$ , erhält man am besten, wenn man eine stark gekühlte Lsg. des salzsauren Glutarsäurehydrazids in wenig W. mit überschichtet und dann durch einen in die wäss. Lsg. reichenden Trichter langsam die berechnete Menge  $NOONa$ -Lsg. einfließen lassen. Das als wasserhelles Öl ausgeschiedene Azid löst sich beim Umschütteln im Ä. auf und wird aus der mit Soda, W. und  $CaCl_2$  behandelten Ä. Lsg. nach dem Abdunsten des Ä. als wasserhelles, ziemlich bewegliches, stechend riechendes Öl erhalten, das beim Erhitzen stark explodiert. Mit NaOH in Stickstoffnatrium und glutarsaures Natron zerfällt. *Methylenäthylurethan*,  $C_9H_{18}O_4N_2 = (CH_2)_3(NH.COOC_2H_5)_2$ , erhält man sich unter N-Entw., wenn man Glutarazid mit absolutem A. langsam auf dem Wasserbade erwärmt und dann den A. verdampft. Wasserhelles, zähflüssiges Öl, das durch Dest. unter vermindertem Druck gereinigt wird und in einer Kältemischung zu einem wachsartigen Körper erstarrt. Werden ganz geringe Mengen Azid mit warmem W. zerlegt, erhält man nach dem Erkalten tannenzweigähnliche Kristalle, die g.

<sup>1</sup>) J. pr. Chem. [2] 62, 189—211.

und vermutlich den *Trimethylenharnstoff*,  $(\text{CH}_2)_3(\text{NH})_2\text{CO}$ , Erhitzt man Trimethylendiäthylurethan mit konz. HCl im 0 bis  $110^\circ$ , so entsteht *salzsaures Trimethylendiamin* (weiße s). Durch Umsetzung mit Benzoylchlorid und NaOH liefert Hydrat *Dibenzoyldiaminopropan*,  $\text{C}_{17}\text{H}_{18}\text{O}_2\text{N}_2 = (\text{CH}_2)_3(\text{H}_5)_2$ , Smp.  $147$  bis  $148^\circ$ , besitzt die von Strache angegebenen n. *Korksäuredihydrazid*,  $\text{C}_8\text{H}_{18}\text{O}_2\text{N}_4 = (\text{CH}_2)_6(\text{CONH})_2$ , Sdp.  $184^\circ$  und Hydrazin- tet. Farblose, glänzende, bei  $185$  bis  $186^\circ$  schm. Blätter (.). Wird beim Kochen mit Alkalien und Säuren gespalten, in der Kälte, Fehlingsche Lsg. beim schwachen Erwärmen, hyd liefert das Hydrazid das *Dibenzalkorksäuredihydrazid*, kleine weiße Nadelchen (aus Eisessig), Smp.  $197^\circ$ . Wird Säuren in der Kälte, durch verd. Säuren und Alkalien beim spalten. *Korksäurediazid*,  $\text{C}_8\text{H}_{12}\text{O}_2\text{N}_6 = (\text{CH}_2)_6(\text{CON}_3)_2$ , bei Einw. von  $\text{NOONa}$ -Lsg. auf die Lsg. des Dihydrazids gsäure. Derbe Kristalle (aus Aceton und Ä.), die sich bei eratur rasch zers., beim Erhitzen mit Knall verpuffen und ind. *Korksäureamid*,  $\text{C}_8\text{H}_{16}\text{O}_2\text{N}_2 = (\text{CH}_2)_6(\text{CONH}_2)_2$ , er- ben  $\text{N}_3(\text{NH}_4)$  aus dem Diazid und alkoh.  $\text{NH}_3$ , Kristalle (aus  $16^\circ$ . Erwärmt man Korksäureazid in alkoh. oder äth. Lsg. so gelangt man zum *Hexamethylendicarbaminsäuredianilid*,  $= (\text{CH}_2)_6(\text{NH}.\text{CONHC}_6\text{H}_5)_2$ , lange, dünne, farblose Prismen p.  $220^\circ$ . Gibt beim Erhitzen mit HCl im Rohr  $\text{CO}_2$ , Anilin res *Diaminohexan*. Wird trockenes Korksäurediazid in A. ler A. dann abgedampft, so resultiert *Hexamethylendiäthyl-*  $\text{H}_2\text{O}_4\text{N}_2 = (\text{CH}_2)_6(\text{NHCOOC}_2\text{H}_5)_2$ . Farblose, zollange, a. Nadeln (aus Ligroin). Beim Kochen mit W. gibt Kork- ter N-Entw. *Hexamethylenharnstoff*,  $(\text{CH}_2)_6(\text{NH})_2\text{CO}$ , zähe, cht umkristallisierbare Masse, die beim Erhitzen mit HCl  $\text{CO}_2$  und *Hexamethylendiamin* gespalten wird. *Symmetrischer* *endiäthylurethanharnstoff*,  $\text{C}_{19}\text{H}_{38}\text{O}_5\text{N}_4 = \text{CO}[\text{NH}(\text{CH}_2)_6\text{H}_5]_2$ , entsteht neben dem Hexamethylendiäthylurethan, wenn areazid noch feucht mit absolutem A. kocht und das Urethan hieren mit Ligroin entzieht. Farblose, bei  $132^\circ$  schm. Beim Erhitzen mit konz. HCl im Rohr auf  $100^\circ$  entsteht *salzsaures Diaminohexan*. *Salzsaures 1,6-Diaminohexan*,  $= (\text{CH}_2)_6(\text{NH}_2.\text{HCl})_2$ , wird am besten gewonnen beim reinem Hexamethylendiäthylurethan mit konz. HCl. Farb- (aus A.), Smp.  $248^\circ$ , ll. in W., schwierig l. in absolutem A., Gibt mit Kaliumwismutjodid rote Nadelchen, mit Phosphor- re eine amorphe, aber kristallinisch werdende Fällung. *hexan*,  $\text{C}_8\text{H}_{16}\text{N}_2 = (\text{CH}_2)_6(\text{NH}_2)_2$ , erhält man, wenn das gelöste Chlorhydrat in Ggw. von heißem Chlf. mit festem wird. Durch Dest. erhält man aus der Chlf.-Lsg. die reine  $96^\circ$ , Sdp.  $100^\circ$ . Dieselbe bildet farblose, seideglänzende p.  $42^\circ$ , ll. in W. und Chlf., zieht begierig  $\text{CO}_2$  und W. aus, gibt mit Jodjodkalium einen dunkelgrünen Niederschlag. gische Untersuchung dieser Base zeigte, daß sie Harnsäure ter Konz. lokal schädigend wirkt und in ihrer Wirkung der

des Piperazins und Urotropins entspricht. *HgCl<sub>2</sub>-Salz*,  $C_8H_{18}N_2 \cdot 4 HgCl_2$ , zollange, lanzettförmige Blätter (aus HCl-haltigem W.), Smp. bis 230° unter Bräunung. *Pikrat*,  $C_8H_{16}N_2 \cdot 2 C_6H_5N_3O_7$ , schöne, farblose Prismen. *Oxalat*,  $C_8H_{16}N_2 \cdot 2 C_2O_4H_2 + H_2O$ , Nadeln (aus verd. Smp. 168° unter Gasentw. *Platinsalz*,  $C_8H_{18}N_2PtCl_6$ , kurze orangefarbige Prismen, die sich bei 222 bis 224° zers. *Goldsalz*,  $C_8H_{18}N_2AuCl_4 + H_2O$ , lange, gelbe Prismen. *Diacetyl-1, 6-diaminoheptan*,  $C_{10}H_{20}N_2O_4$ , Kristalle (aus A. oder Bzl.), Smp. 125°. *Dibenzoyl-1, 6-diaminoheptan*,  $C_{20}H_{24}N_2O_2$ , tafelförmige, farblose, bei 157 bis 158° schm. Kristalle.

Th. Curtius und Wilhelm Steller. Synthese des 1, 8-Diaminooctans aus dem Azid der Sebacinsäure<sup>1)</sup>. — Diese Arbeit behandelt die Darst. des Hydrazids und Azids der Sebacinsäure und die Gewinnung des 1, 8-Diaminooctans aus dem genannten Azid. *Sebacinsäuredihydrazid*,  $C_{10}H_{22}O_2N_4 = (CH_2)_8(CONHNH_2)_2$ , bildet sich beim Erwärmen von Sebacinsäurediäthylester mit Hydrazinhydrat. Rhombische Blätter (aus viel heißem W.), Smp. 184 bis 185°. Red. Ag-Lsg. in der Kälte, Fehlingsche Lsg. in der Wärme. Wird beim Erhitzen mit HCl im Rohr in Sebacinsäure und Hydrazinsalz gespalten. *Salzsaures Sebacinsäuredihydrazid*,  $C_{10}H_{24}O_2N_4Cl_2$ , erhält man, wenn man in das in wässriger Lösung suspendierte Hydrazid HCl einleitet und erwärmt. Weißes Pulver, Smp. 250° unter Zers. schm. *Dibenzalsebacinsäuredihydrazid*,  $C_{24}H_{30}N_4 = (CH_2)_8(CONH.N:CHC_6H_5)_2$ , entsteht beim Schütteln der Lsg. des Hydrazids in HCl-haltigem W. mit Benzaldehyd. Moosartige Kristalle (aus wäss. A.), Smp. 158 bis 159°. *Tetrabenzoylsebacinsäuredihydrazid*,  $C_{38}H_{38}O_6N_4 = (CH_2)_8[CON_2H(COC_6H_5)_2]_2$ , aus dem Hydrazid beim Schütteln mit  $C_6H_5COCl$  und NaOH erhalten. Kristalle (aus Eisessig), Smp. bei 250°. *Symmetrisch-sekundäres Sebacinsäurehydrazid*,  $C_{10}H_{18}O_2N_2 = (CH_2)_8 \begin{matrix} \text{CONH} \\ | \\ \text{CONH} \end{matrix}$ , bildet sich neben N und  $(NH_2.NH_2)$ , wenn man auf Sebacinsäuredihydrazid alkoh. Jodlsg. bei Wasserwärme einwirken läßt. Farblose Flocken (aus verd. A.), Smp. 184 bis 185°. *Sebacinsäurediazid*,  $C_{10}H_{16}O_2N_6 = (CH_2)_8(CON_3)_2$ , bildet sich, wenn man auf die gut gekühlte HCl-Lsg. des Sebacinsäuredihydrazids wäss. NOONa-Lsg. unter Umschütteln einwirken läßt. Weiße, flockige Masse, die nur schwach in der Flamme verbrennt. Erwärmt man die Lsg. des Diazids in absolutem A. mit Anilin auf Wasserbade, so resultiert unter N-Entw. *Octomethylendicarbaminsäuredianilid*,  $C_{22}H_{30}O_2N_4 = (CH_2)_8(NH.CONHC_6H_5)_2$ . Rechtwinklige, flache Nadeln (aus Anilin), Smp. 206 bis 207°. Wird beim Erhitzen mit HCl im Rohr in  $CO_2$ , Anilin und Octomethyldiamin gespalten. Übergießt man Sebacinsäurediazid mit W. und erwärmt allmählich auf dem Wasserbade, so entsteht unter  $CO_2$ - und N-Entw. *Octomethyldiaminoharnstoff*,  $C_9H_{18}ON_2 = (CH_2)_8 \begin{matrix} \text{NH} \\ | \\ \text{NH} \end{matrix} CO$ . Bläulichweißes, körniges Pulver, das sich bei 216° zers. *Symmetrischen Dioctomethyldiaminoharnstoff*,  $C_{23}H_{46}O_6N_4 = CO[NH.(CH_2)_8NH.COOC_2H_5]_2$ , erhält man beim gelinden Erwärmen von feuchtem Sebacinsäurediazid

<sup>1)</sup> J. pr. Chem. [2] 62, 212—231.

auf dem Wasserbade. Gallertartige Masse (aus Ligroin  
 mp. 132 bis 133°, liefert beim Erhitzen mit konz. HCl im  
 ° neben CO<sub>2</sub> salzsaures Octomethylendiamin. Erhitzt man  
 s Sebacinsäurediazid mit ganz absolutem A. auf dem Wasser-  
 angt man zum *Octomethylendiäthylurethan*, C<sub>14</sub>H<sub>28</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub>  
 HCOOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>, federartige Kristallaggregate (aus Bzl.), Smp.  
 analog erhält man *Octomethylendimethylurethan*, C<sub>12</sub>H<sub>24</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub>,  
 aggregate, Smp. 114 bis 115°. Zu *salzsaurem Octomethylen-*  
 N<sub>2</sub>. 2 HCl, gelangt man, wenn man Octomethylendiäthyl-  
 ere Zeit mit konz. HCl kocht oder Octomethylenharnstoff  
 ethylendiäthylurethanharnstoff mehrere Stunden im Rohr  
 l auf 130° erhitzt. Das genannte Chlorhydrat bildet kleine,  
 geordnete Nadeln (aus A.). *Octomethylendiamin* (1,8-Di-  
 C<sub>8</sub>H<sub>20</sub>N<sub>2</sub> = (CH<sub>2</sub>)<sub>8</sub>(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>, aus dem Chlorhydrat mit KOH  
 bildet eine schneeweiße, kristallinische, bei 50 bis 51° schm.  
 225 bis 226°, Sdp.<sub>20</sub> 130 bis 140°. Die Base zieht feucht  
 gierig CO<sub>2</sub> an, wäss. Lsgg. trüben sich daher an der Luft.  
 Aceton und Chlf. ist die Base ll. *Dibenzoyloctomethylen-*  
 O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>, seideglänzende, astartig verzweigte Fäden (aus  
 mp. 140°. *Pikrinsaures Octomethylendiamin*, C<sub>8</sub>H<sub>20</sub>N<sub>2</sub>  
 , blattrippenartig aneinandergereihte, gekrümmte Fäden,  
 183°. *Sekundäres oxalsaures Salz*, C<sub>8</sub>H<sub>20</sub>N<sub>2</sub> · C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>H<sub>2</sub>,  
 Ge Schuppen, Smp. 223°. *Hg Cl<sub>2</sub>-Salz*, C<sub>8</sub>H<sub>22</sub>N<sub>2</sub>Cl<sub>10</sub>Hg<sub>4</sub>,  
 schel, Smp. 189 bis 191°. *Au Cl<sub>3</sub>-Salz*, C<sub>8</sub>H<sub>20</sub>N<sub>2</sub> · 2 HCl  
 goldgelbe Nadeln, Smp. 188 bis 189° unter Bräunung.  
 die wäss. Lsg. der Base mit CdCl<sub>2</sub>-Lsg., so scheidet sich  
 i 300° noch nicht schm. CdCl<sub>2</sub>-Verb. ab. Es wurde ferner  
 h Einw. von NOOH auf das Chlorhydrat vom Octomethylen-  
 tomethylenglycol zu gelangen. Es resultierte bei diesem  
 grünliches, in Ä. ll. Öl, das stark nach Octylalkohol roch  
 t benzoylieren ließ. Dieses vermutete Glycol konnte noch  
 charakterisiert werden.

## Tr.

tius und A. Hesse. Synthese des 1,2,3-Triaminopropane  
 lylsäure<sup>1)</sup>. — Vom Tricarbalylsäureester ausgehend, be-  
 as Hydrazid, Azid, Urethan und erhielten durch Zers. des  
 Triaminopropan. *Tricarbalylsäurehydrazid*, C<sub>6</sub>H<sub>14</sub>O<sub>3</sub>N<sub>6</sub>  
 (NH · NH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>, erhält man beim Schütteln von Hydrazinhydrat  
 lylsäuretriäthylester, Kristalle (aus verd. A.), Smp. 195 bis  
 ammoniakalische Ag-Lsg. und Fehlingsche Lsg. bereits  
 wird durch H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> schon in der Kälte gespalten. *Chlor-*  
 O<sub>3</sub>N<sub>6</sub> · 3 HCl, kann beim Einleiten von HCl in die Lsg.  
 in wenig W. unter Eiskühlung erhalten werden. Kristalle,  
 in A. und Ä., Smp. 148° unter Gasentw. *Pikrat*, C<sub>6</sub>H<sub>14</sub>O<sub>3</sub>N<sub>6</sub>  
 zweiachsige, gelbe Täfelchen, Smp. 173°. *Benzaltricar-*  
 azin, C<sub>27</sub>H<sub>26</sub>O<sub>3</sub>N<sub>6</sub> = C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>(C(ONH · N:CHC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>, bildet  
 n das Hydrazid in Ggw. von W. mit Benzaldehyd schüttelt.  
 kleine Prismen (aus verd. A.), Smp. 218°. Analog ge-  
 it Salicylaldehyd das *o-Oxybenzaltricarbalylsäurehydrazin*,

$C_{27}H_{26}O_6N_6$ , mikrokristallinische Flocken (aus verd. A.), unl. in V. leichter l. in A., Smp. 205 bis 206°. Zur Darst. von *Tricarballoylsäureazid*,  $C_3H_5(CON_3)_3$ , läßt man auf das in wenig W. gelöste salzsaure *Tricarballoylsäurehydrazid* in Ggw. von Ä. unter kräftigem Rühren  $NOONa$ -Lsg. langsam einwirken. Das Azid bildet ein helles, explosiv bei 0° zähflüssig werdendes Öl. Erwärmt man das Azid mit vol. trockenem, absolutem A., so bildet sich unter Gasentw. *Glyceryltrihäureurethan*,  $C_3H_5(NHCOOC_2H_5)_3$ , undeutlich ausgebildete, noch nicht analysenreine Kristalle (aus Bzl. und Ligroin), Smp. 91 bis 92°. *Glycerylharnstoff*,  $CO[NH.C_3H_5(NH)_2CO]_2$ , erhält man, wenn die ä. Lsg. des Azids vorsichtig mit W. auf dem Wasserbade erwärmt wird. Der Harnstoff resultiert erst als sirupartige Masse, aus der A. eine weiße, kristallinische, aber nicht analysenreine Substanz fällt. Kombiniert man obiges Urethan mit konz. HCl anhaltend am Rückflußkühler, so gewinnt man *salzsaures Triaminopropan*,  $C_3H_5(NH_2)_3 \cdot 3 HCl + H_2O$ , in Form treppenförmig übereinander geschichteter farbloser Tafeln, die bei bestimmten Smp. zeigen. Durch Einw. von KOH auf die Chlorhydrat entsteht *1, 2, 3-Triaminopropan*,  $C_3H_5(NH_2)_3$ . Gelbbraun gefärbtes Öl, Sdp. 92 bis 93°, Sdp. 190° unter partieller Zers. bei gewöhnlichem Druck. Zieht aus der Luft W. und  $CO_2$  an. *Goldsalz*,  $C_3H_{11}N_3 \cdot 3 HCl \cdot AuCl_3$ , gelbe, kurze, prismatische, bei 210 bis 215° unter Zers. schm. Kristalle. *Platinsalz*,  $C_3H_{11}N_3 \cdot 3 HCl \cdot PtCl_4$ , gelbe, zu Büscheln vereinigte Nadeln. *Pikrat*,  $C_{21}H_{20}O_{21}N_{12}$ , lange, gelbe, glänzende Nadeln. *Benzoyltriaminopropan*,  $C_{24}H_{23}O_3N_3 = C_3H_5(NH.COOC_6H_5)_3$ , bildet sich aus der Base oder deren Chlorhydrat beim Schütteln mit  $C_6H_5COCl$  und NaOH. Weiße, mikrokristallinische Substanz, Smp. 206 bis 207°. Die Benzoylverb. eignet sich zur Darst. von reinem *1, 2, 3-Triaminopropan* aus unreinen Salzen.

## Amidoderivate von Alkoholen, Säuren, Aldehyden und Ketonen.

Louis Henry. Über die Bildung von Aminoalkoholen<sup>1)</sup>. Die Nitroalkohole lassen sich mit Sn und HCl zu Aminoalkoholen reduzieren. *Äthanolamin*,  $OH.C_2H_4.NH_2$ , Sdp. 171°. *Biprimäres Propanolamin*,  $OH.C_3H_7.NH_2$ , Sdp. 187 bis 188°.  $D^{12} = 1,021$ . *Isopropanolamin*,  $NH_2CH_2.CH(OH)(CH_3)$ , Sdp. 160 bis 161°.  $D^{18} = 0,973$ . *Normalis sekundäres Butanolamin*,  $NH_2.C_4H_9.OH$ , Sdp. 159 bis 160°.  $D^{14} = 0,9423$ . Bei den Nitrilalkoholen vollzieht sich die Reduktion am besten mittels Na und A. Der normale Cyanpropylalkohol liefert das *normale biprimäre Butanolamin*,  $NH_2.C_4H_9.OH$ , Sdp. 206°.  $D^{14} = 0,967$ . Diese Aminoalkohole sind dicke Fl. von fischartigem Geruch. Lösen sich in W. unter Erwärmung. Die primären sind äußerlich wasserlöslich.

Eduard Strauss. Über Aminopropanol-(2,1) und Aminobutanol-(2,3<sup>2)</sup>. — *Aminoisopropylalkohol*,  $CH_3.CH(OH).CH_2.NH_2$ , entsteht aus Isonitrosoaceton und Na-Amalgam unter Eiskühlung, Sdp. 156°.

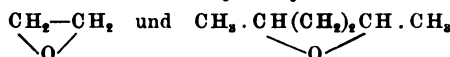
<sup>1)</sup> Ber. 33, 3169—3171. — <sup>2)</sup> Ber. 33, 2825—2830.

-*Salz*,  $(C_3H_7NO)_2$ ,  $H_2PtCl_6$ , Blättchen, Smp. 200°. Gibt mit  $\beta$ -Oxypropylphenylthioharnstoff,  $C_8H_7O \cdot NH \cdot CS \cdot NH \cdot C_6H_5$ , Smp. 106,5°. Mit HBr geht das Oxyamin in das von Gabriel<sup>1)</sup> dargestellte  $\beta$ -Brompropylaminbromhydrat über. 2-Amino- $CH_3 \cdot CH(OH) \cdot CH(NH_2) \cdot CH_3$ , aus Methylisonitrosoketon, bis 158°. *Pt-Salz*,  $(C_4H_{11}NO)_2H_2PtCl_6$ , Blättchen, Smp. 185°. *phenylthioharnstoff*,  $C_{11}H_{16}N_2SO$ , Nadeln, Smp. 76 bis 78°. Erhitzen mit HBr geht der Harnstoff in eine ringförmige Verb., *äthyl- $\psi$ -thioharnstoff*,  $C_{11}H_{14}N_2S$ , über. Nadelchen, Smp. 114°. Smp. 186°. Mit HBr gibt das Oxyamin 2-Amino-3-brombutan,  $Br \cdot CH(NH_2) \cdot CH_3$ . *Pikrat*,  $C_4H_{10}BrN \cdot C_6H_3N_3O_7$ , Nadeln, bis 166°. Das Aminobrombutan liefert mit Rhodankalium *thioharnstoff*,  $C_6H_{10}N_2S$ . *Pikrat*, Smp. 199 bis 200°. *Pt-Salz*,  $(S)_2H_2PtCl_6$ , Tafelchen, Smp. 195° unter Zers. Mit Benzoyl-*steht*  $\beta\gamma$ -Dimethyl- $\mu$ -phenyloxazolin,  $C_{11}H_{13}NO$ , Öl. *Pt-Salz*,  $(O)_2H_2PtCl_6$ , Smp. 193,5°. Mit Thiobenzamid bildet sich *yl- $\mu$ -phenylthiazolin*,  $C_{11}H_{13}NS$ . *Pt-Salz*,  $(C_{11}H_{13}NS)_2H_2PtCl_6$ , Smp. 179 bis 180°. Bei Einw. von  $CS_2$  entsteht  $\beta\gamma$ -Dimethyl-*thiazolin*,  $C_6H_6NS_2$ , Nadelchen, Smp. 53°. *Ht*.

s Henry. Über die Aminoalkohole<sup>2)</sup>. — Zur Darst. von Alkoholen geht Vf. entweder von Nitrilalkoholen aus oder von Alkoholen und red. in beiden Fällen. Als Vf. *n*-Cyanpropyl- $N \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot OH$ , in absolutem A. mit Na red., nach Reduktion HCl einleitete, enthielt das alkoh. Filtrat vom NaCl Hydrat vom Aminoalkohol. Verjagt man den A., löst den in W., setzt Alkali hinzu, entwässert den A. mit  $K_2CO_3$  und n durch wiederholte Dest. unter vermindertem Drucke, so gewonnene *Butanolamin*,  $(NH_2)(CH_2)_4 \cdot OH$ , eine farblose Fl. angenehmem Geschmack, Sdp.<sub>776</sub> 206°, Sdp.<sub>148</sub> 148°, Sdp.<sub>34</sub> 125°; l. in A., unl. in Ä. Mit W. bildet es ein Hydrat,  $C_4H_8(OH)$  das sich aus wäss. Lsg. durch  $KHCO_3$ , nicht aber durch salige Fl. abscheidet. *Dibenzat*,  $C_4H_8(OCOC_6H_5)(NH \cdot COC_6H_5)$ , kleinen Nadeln erstarrende Fl., Smp. 58°. Das Chlorhydrat *alkohol* gibt mit  $NOONa$  das *Glycol*,  $C_4H_8(OH)_2$  (Tetra-*lycol*), Fl., Sdp. um 220°. Mit HBr entsteht aus genanntem Bromid  $C_4H_8Br_2$ . Butanolamin verbindet sich mit  $CH_3OH$  g.  $K_2CO_3$  scheidet aus dieser die Verb.  $CH_2(OH)NH \cdot C_4H_8OH$  obengenannten Cyanpropylalkohol erhält man leicht, wenn essen Darst. von  $Cl \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2Br$  ausgeht. Von den olen ist *Mononitroisopropanol*,  $CH_3 \cdot CH(OH) \cdot CH_2NO_2$ , durch on von Nitromethan mit  $CH_3COH$  leicht zu erhalten. Aus winnt man bei der Reduktion mit Fe und  $CH_3COOH$  das *amin*,  $CH_3 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot NH_2$ , Fl., Sdp.<sub>750</sub> 160°. Nitro- bei analoger Reduktion das *Äthanolamin* als leichte basische *zoat*,  $C_2H_4(OCOC_6H_5)(NH \cdot COC_6H_5)$ , Smp. 76°. In einem Kapitel behandelt Vf. die Flüchtigkeit der Aminoalkohole, deren Sdpp. mit denjenigen der entsprechenden Nitroalkohole le vergleicht. Obgleich die Aminoalkohole die Zwischen-

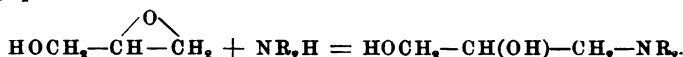
21, 2675; JB. f. 1888, S. 983. — \*) Belg. Acad. Bull. 1900, S. 584—606.  
f. Chemie für 1900.

glieder von den Diaminen und Glycolen darstellen, so ist doch ihr S nicht das Mittel der Sdpp. der beiden anderen. Diese relative Erhöhung des Sdp. der Aminoalkohole mit 2 bis 3 C tritt noch mehr hervor, wenn man die Flüchtigkeit anderer analoger Verbb. damit vergleicht, z. B.  $C_2H_4Cl_2$ ,  $C_2H_4Br_2$ ,  $C_2H_4Cl.Br$ . Die genannte relative Siedepunkterhöhung der Aminoalkohole führt Vf. auf eine verbindende der Alkohol-(OH)·C- und Amin-(NH<sub>2</sub>)·C-Komponenten zurück. N. Vf. vereinigen sich gewisse Amine mit  $CH_3OH$ ,  $C_2H_5OH$  usw. unter Wärmeentw. Um den Einfluß von NH<sub>2</sub> auf den Alkoholcharakter zu bestimmen, eignet sich die Einw. von Essigsäure bzw. Anhydrid oder von Na nicht, da in diesem Falle beide Gruppen reagieren. Vf. wählte deshalb Verbb., in denen der H der NH<sub>2</sub>-Gruppe durch Alkoholradikale ersetzt ist, z. B.  $CH_3(OH)N(CH_3)_2$ . Während nun OH gegen H<sub>2</sub> oder NH<sub>3</sub>, Amine und aliphatische Nitroverbb. unempfindlich, ist dies bei diesen alkylierten Aminoalkoholen nicht mehr der Fall, sondern wird dann durch die Reste der einwirkenden Agenzien ersetzt. Bei Butanolamin hört jedoch diese Umsetzung auf. Zum Schluß erwähnt Vf. die Unterschiede, welche die Glycoloxyde,



gegen NH<sub>3</sub> und Amine zeigen.

Ludwig Knorr in Jena. Verfahren zur Darstellung von Aminoglycolen. [D. R.-P. Nr. 107 510] <sup>1)</sup>. — Neue Hydramine, nämlich Aminoglycole (*Propanol-1-Amine*) erhält man durch Einw. von Glycid auf NH<sub>3</sub>, primäre oder sekundäre Amine,



Die *Aminoglycole* sind in der Kälte schwer-, in der Wärme leichtflüssig. Öle, die sich mit W. und A. mischen, in Ä., Essigester und Bzl. schwer l. sind. Die Salze zeigen nur eine geringe Kristallisationsfähigkeit, sie sind meist Sirupe. Die neuen Basen können zur Darstellung von Morphinbasen dienen.

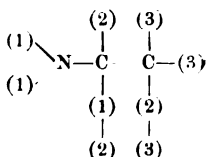
Albert Schultze. Die Benzoylverbindungen der bei der Spaltung der Eiweißkörper entstehenden Amidosauren <sup>2)</sup>. — *Benzoylleucin*. Dargestellt nach Schotten-Baumann. Prismatische Nadeln oder Blättchen.  $C_{13}H_{17}NO_8$ , Smp. 135 bis 140°, l. in 690 Tl. W. (19°), A., Ä., Essigäther, Chlf., wl. in Bzl., nicht l. in Ligroin, P.Ä. In alkalischer Lösung optisch-inaktiv. *Ag-Salz*, ll. in W., sechsseitige längliche Blättchen. *Pb-Salz*, wl. in W., radiäre Nadeln oder dichte Blättchen. *Zinksalz*, ll. in W. *Ba-Salz*, ll. in W. *K-Salz*, ll. in W. und A. *Benzoylasparaginsäure*. Zus.  $C_{11}H_{11}NO_6$ , große Nadeln, Smp. 182 bis 183°, l. in 227 Tl. W. von 18°, ll. in w. W., A., Methylalkohol, Essigäther, l. in Aceton, Alkohol, Eisessig, unl. in Ä., Chlf., P.Ä., Ligroin, Bzl. — Bei Ggw. 4 Moll. KOH( $\alpha$ )<sub>D</sub> = + 34,8. Na-, K-, Ag-, Cu-Salz kristallisiert, Ba-, Zn-Salz nicht kristallisiert. *Benzoylglutaminsäure*. Zus.  $C_{12}H_{13}NO_7$ , + H<sub>2</sub>O, prismatische Kristalle, Smp. 152 bis 154°, l. in 95 Tln. W.

<sup>1)</sup> Patentbl. 21, 217. — <sup>2)</sup> Zeitschr. physiol. Chem. 29, 467—481.



Äthyl-, Äthyl-, Amylalkohol, Eisessig, Aceton, Essigäther, unl. in P.Ä., Ligroin, Bzl., Benzin. Optisch-inaktiv. (Ag-, kristallisiert, Cd-, Pb-Salz sind amorph. Salze der Alkalien der Erden II. in W., nicht kristallisiert. *Dibenzoyltyrosin*. Zus.  $C_{23}H_{19}O_5N$ , Smp. 211 bis 212°, ll. in A., Methyläther, Aceton, Eisessig, wl. in Bzl., Ä., unl. in kaltem W., — Dreht rechts. K-, Cd-Salz gallertige Massen. *P. R.*

*eyer.* Zur Kenntnis der Aminosäuren<sup>1)</sup>. — Diese Arbeit ist eine Acidimetrie der Aminosäuren. Das acidimetrische Verhältniss der Aminosäuren, welches der Summe der mittelbaren und unmittelbaren Einflüsse von  $COOH$  und  $NH_2$  entspricht, wird in Abhängigkeit durch den Charakter der dem N zunächst benachbarten Gruppe bedingt. Die Richtigkeit dieses Satzes wurde an folgenden Aminosäuren geprüft. 1. Primäre Aminosäuren: Glycocoll, Aminocaprylsäure,  $\beta$ -Aminoisovaleriansäure,  $\alpha$ -Methylhomoserin, Taurin, Aminoäthylschwefelsäure, Phenylalanin, Nitroasparaginsäuren und Asparagin. 2. Sekundäre Aminosäuren: Äthylglycin, Phenylglycocoll, Acetursäure, Hippursäure, Nicotinsäure, Isonicotinsäure,  $\alpha$ -Methylnicotinsäure, Chinolinsäure, Hexahydrocinchomeronsäure. 3. Tertiäre Aminosäuren: Äthylglycocoll, Hygrinsäure, Tropinsäure, Arekaidin, Phtaloylserin, Methylenasparagin, Methylenhomoasparagin, Methylenhistidin. 4. Aromatische Aminosäuren: Anthranilsäure, m, p-Aminobenzoesäure, Methyl-, Äthyl-, n-Propyl-, Isobutyl- und Isoamylanthranilinderivate: Lutidincarbonsäure,  $\alpha'$ -Methylpicolinsäure, Nicotinsäure. 5. Betaine: Picolinsäureäthylbetain, Nicotinbetain, Apophyllensäure, Betain aus Schlempe. 6. Hydrazonsäuren: Phenylhydrazon, Brenztraubensäurephenylhydrazon. 7. Derivate der Aminosäuren: Succinimid, Phtalimid, Äthyl-Phtalimid, Chinolinsäureimid, Cinchomeronsäureimid, Oxyphthalidanil, Phtalanil, Oxyphthalanil, Saccharin. Die Ergebnisse dieser Untersuchung sind die folgenden. Die Grösse der Acidität der verschiedenen Gruppen der Aminosäuren, gemessen an der Menge, welche 1 Äq. der Säure zu ihrer Neutralisation bedarf, ist zwischen 0 und 1, alkalisch reagierende Säuren sind nicht durch den elektrochemischen Charakter, der dem Amin-N zunächst benachbart ist, bedingt das Verhalten der einzelnen Säuren. (S. nebenstehendes Diagramm.) Positive Gruppen in (1) und (2) bedingen einen schwach neutralen oder schwach sauren Charakter. Ein saurer Substituent in (1) bedingt einen sauren Charakter, die 1 Äq. Base braucht. In diesen Fällen ist die Acidität, die dem N durch einen Säurerest bedingten Aminosäuren, die aromatischen und die Pyridinderivate. Bei den tertiären Aminosäuren wird der Säurecharakter durch die negativen Gruppen bedingt. Alkyl im  $NH_2$  der aromatischen Aminosäuren übt einen kleinen Einfluss auf die Acidität. Ein





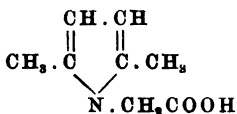
negativer Rest in (2) bedingt entweder eine vollkommene Säure, z. bei  $C_6H_5$ , oder bei sehr schwach saurem Reste ( $CONH_2$ ) eine Verb., nur einen Bruchteil eines Äquivalentes Alkali zur Neutralisation brau (Asparagine). Die Stabilität der Aminosäureester ist ihrer Acid reciprok. Aminosäuren ohne ausgesprochenen Säurecharakter sind se beständig, bilden aber labile Ester (intermolekulare Säureamidbildu Aminosäuren, deren basische Funktion durch einen negativen Subst enten paralyisiert ist, sind beständig und geben stabile Ester (Acet säure). Aminosäuren mit negativen Gruppen am  $\alpha$ -C sind unbestän liefern aber stabile Ester. Säureimide lassen sich zu Amidosäuresal verseifen und zeigen hierbei verzögerte Titrierbarkeit. Saccharin sich glatt und ohne Ringsprengung titrieren.

Emil Jochem. Ein einfaches Verfahren zur Überführung Amidofettsäuren in die entsprechenden Monochlorfettsäuren<sup>1)</sup>. — Vf. versuchte, aus den Spaltungsprodd. des Eiweißes durch Salzsäure und  $NaNO_2$  die entsprechenden Oxyssäuren darzustellen, resultierte vorwiegend gechlorte Verb. Vf. hat diese Rk. bei den Amidosäuren geprüft und in der Tat gechlorte Säuren erhalten. Die Aminosäuren wurden in 20% iger  $HCl$  gelöst und  $NaNO_2$  zugefügt. Aus Eieralbumin (und Asparaginsäure) wurde Chlorbernsteinsäure, aus Glycocoll Monochloressigsäure, aus Phenylaminoessigsäure Phenylchloressigsäure aus Glutaminsäure  $\alpha$ -Chlorglutarsäure erhalten. Die letztgenannte Säure,  $C_6H_7ClO_4$ , schm. bei 97 bis 100°, ll. in W., A. und Ä., unl. in Bzl. und P. Ä. Ba-Salz,  $C_5H_5ClO_4Ba$ . Cu-Salz,  $C_5H_5ClO_4Cu$ . Äthylester,  $C_6H_{15}ClO_4$ , Sdp.<sub>15</sub> 140 bis 145°. Die Säure wird von W. Oxyglutarsäure, Smp. 72°, übergeführt. Zn-Salz,  $C_5H_6O_6Zn$ . Leucin entsteht  $\alpha$ -Chlorisobutyllessigsäure,  $C_6H_{11}ClO_2$ , Öl, unl. in Äthylester,  $C_8H_{15}ClO_2$ , Sdp.<sub>15</sub> 91 bis 95°. Durch  $Ba(OH)_2$  wird der Ester zu  $\alpha$ -Oxyisobutyllessigsäure, Smp. 67 bis 70°, verseift. Das gewandte Leucin war möglicherweise nicht ganz homogen, weshalb das Chlorprod. vielleicht ein Gemenge isomerer Körper darstellt.

Emil Fischer. Über die Ester der Aminosäuren<sup>2)</sup>. — Anwendung des von Curtius angewandten Verfahrens zur Darst. solcher Ester, welches darin besteht, daß die durch Einw. von A. und  $HCl$  entstehenden Chlorhydrate der Ester mit einer äquivalenten Menge  $Ag_2O$  zerlegt werden, gelangt Vf. auf einfachere Weise zum Ziele, indem er in kochender wäss. Lsg. mit Alkali unter guter Abkühlung arbeitet, wodurch Esterverseifung verhütet wird. Setzt man hinterher noch trocken  $K_2CO_3$  zu, so lassen sich die ll. Ester vollständig ausäthern und ausbeuten sind ebensogut wie bei Anwendung von  $Ag_2O$ . Die Ester der Monoaminosäuren sind mit Ausnahme des kristallisierten Tyrosinderivates alkalisch reagierende Fl., die unter vermindertem Druck destillieren lassen. Die Sdpp. zeigen erhebliche Differenzen, so daß die Estermenge durch Fraktionierung zu trennen sind. Diese Ester eignen sich besonders zur Isolierung von Aminosäuren aus komplizierten Gemischen. Die Aminogruppe solcher Ester reagiert energisch mit Säurechloriden, Säureanhydriden, Halogenalkylen, Isocyanaten, Senfölen, Aldehyden.

<sup>1)</sup> Zeitschr. physiol. Chem. 31, 119—131. — <sup>2)</sup> Berl. Akad. Ber. S. 1062—1083.

$\text{CS}_2$  und  $\text{COCl}_2$ . Unter Abgabe von A. gehen sie leicht in r, die dem Glycinanhydrid entsprechen. *Glycocollethylester* aus dem von Curtius dargestellten Hydrochlorid, wenn s mit W. übergießt, mit Ä. die Fl. überschichtet und dann ter Kühlung 30 % ige NaOH zugibt. Zum Schluß gibt man  $\text{CO}_2$  zu, daß die wäss. Schicht einen dicken Brei bildet, gut durch, trocknet die äth. Fl. erst mit  $\text{K}_2\text{CO}_3$ , dann mit r  $\text{BaO}$ , verdampft hierauf den Ä. und destilliert den Ester mindertem Druck.  $\text{Sdp}_{11}$  43 bis 44°. *Pikrat*, Smp. 154°. *ter-Glycocollester*,  $\text{C}_{10}\text{H}_{17}\text{O}_4\text{N} = \text{CH}_3 \cdot (\text{C}_2\text{H}_5\text{CO}_2 \cdot \text{CH}_2\text{NH}) \cdot \text{C} \cdot \text{CH}_3$ , bildet sich beim Stehen der gemischten Komponenten. schelförmig verwachsene Nadeln (aus P. Ä.), Smp. 53°, ll. in A., schwer l. in W. *Acetylaceton-Glycocollester*,  $\text{C}_9\text{H}_{15}\text{O}_3\text{N} = \text{CH}_3 \cdot (\text{CH}_2 \cdot \text{NH}) \cdot \text{C} \cdot \text{CH} \cdot \text{COCH}_3$ , aus dem Diketon und Ester beim a bildend, farblose Nadeln (aus P. Ä.), Smp. 68°. *Acetonyl-Glycocollester* vereinigen sich schon bei gewöhnlicher Tempe- per  $\text{H}_2\text{O}$ -Abspaltung zu einem Pyrrolderivat. Verseift man t entstehende gelbe ölige Rk.-Prod. mit verd. Alkali, so erhält *Dimethylpyrroleessigsäure*,  $\text{C}_8\text{H}_{11}\text{O}_2\text{N}$  (s. nachstehende Formel). beständige Säure erhält man beim des zunächst gebildeten Esters mit aOH und Versetzen der abgekühlten Fl. mit HCl als ein in Nadeln oder erstarrendes Öl, das man mit Ligroin nskocht. Aus letzterem bildet die Säure lange farblose Nadeln, raschen Erhitzen bei 130 bis 131° schm. Sie ist ll. in A., n W. Ein mit wäss. Lsg. befeuchteter Fichtenspan färbt sich w. rauchender HCl intensiv fuchsinrot. An der Luft ist die eständig, ihre wäss. Lsg. red. ammoniakalische Ag-Lsg. Fügt ner Lsg. von Glycocollester in Ä. allmählich *Phenylsenföl*, so *phenylthiocarbamidoessigsäureäthylester*,  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{NH} \cdot \text{CS} \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}_2$ , sich zu bilden. Rhombenähnliche dicke Tafeln, Smp. 85°, verd. Alkali mit roter Färbung lösen. HCl fällt aus dieser kristallinen Niederschlag. Ein ähnliches Prod. bildet läßt sich aus Eisessig umkristallisieren, wenn man Phenylsenföl collester ohne Verdünnungsmittel reagieren läßt. Die Einw.  $\text{H}_2$ -Toluollsg. auf die Bzl.-Lsg. des Glycocollesters gibt bei g den *Carbamidodiessigester*,  $\text{CO}(\text{NH} \cdot \text{CH}_2\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5)_2$ , kristal- Niederschlag, Smp. 144°, lange Prismen, aus A. oder W. *ester*,  $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{NO}_3$ ,  $\text{Sdp}_{11}$  48°,  $D_{12,5}$  0,9846, bildet beim wochen- hen, rascher beim Erhitzen im Rohr auf 180° das bei 274° *timid*. Der obige Ester wird beim Kochen mit W. verseift, t bildet gelbe, bei 168° schm. Nadeln.  $\alpha$ -*Aminobuttersäure*,  $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{O}_2\text{N}$ ,  $\text{Sdp}_{11}$  61,5°,  $D_{12,5}$  0,9655; *Pikrat*, kleine, dünne, schm. Prismen. Der analog dargestellte  $\beta$ -*Aminobuttersäure*- ei 12,5 mm bei 59 bis 60°. Die Darst. der entsprechenden lang hingegen nicht, sondern es resultierte bei dem Versuche o *Anhydrid* der  $\gamma$ -*Aminobuttersäure*, das *Pyrrolidon*,  $\text{Sdp}_{12}$  im 24 stündigen Erhitzen des  $\alpha$ -*Aminobuttersäureesters* auf and das 3,6 - *Diäthyl-2, 5-Diacipiperazin*,  $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_2\text{N}_2(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ .



Glänzende Blättchen (aus A.), Sm. 265°. *Leucinäthylester*,  $C_8H_{17}O_2$ , aus synthetischem Leucin dargestellt, Sdp.<sub>12</sub> 83,5°, Sdp.<sub>18</sub> 88°, D.<sup>17</sup> 0,911 in 23 Tln. W. *Pikrat*, gelbe, bei 134° schm. Nadelchen, *d-Tartaräthylester*, glänzende Blättchen, Smp. 143°. Aus dem Ester wird beim Kochen mit W. Leucin zurückgebildet. Aus natürlichem Leucin erhält man den *l-Leucinäthylester*,  $[\alpha]_D + 13,1^\circ$  bei 20° im 100 mm-Rohr. *Pikrat*, Nadelchen, Smp. 128°. Mit HCl verseift, liefert der Ester das ursprüngliche Leucin zurück. Da nach den alten Vorschriften die Reinigung des *Leucins* Schwierigkeiten bereitet, so schlägt Vf. zur Gewinnung desselben seine Estermethode vor. Selbst aus Hornkäse kann mittels dieser Methode reines Leucin darstellten, wie entsprechende Versuche des Vfs. zeigen. *Leucinimid* (3, 6-Diisobutyl-2, 5-Diacipiperazin),  $C_{12}H_{22}O_2N_2$ , erhält man am besten, wenn man synthetischen, aktiven Ester 24 Stunden im Rohr auf 180 bis 190° erhitzt. Kristallisiert (aus A.), Smp. 271°. Auch aus aktivem Ester erhält man das *Leucinimid*. *Aktives Benzolsulfoleucin*,  $C_{12}H_{17}NO_4S$ , feine Nadeln, Smp. 110 bis 120°,  $[\alpha]_{D20} - 39,0^\circ$ . (Hedin<sup>1)</sup> gibt den Smp. 86° an, scheint also von einem unreinen Leucin ausgegangen zu sein.) *Inaktives Acetylleucin*,  $C_8H_{15}O_3N$ , farblose Nadeln, Smp. 161°. *Äthylester der aktiven  $\alpha$ -Amino-n-capronsäure*,  $C_8H_{17}O_3N$ , Sdp.<sub>11</sub> 90 bis 92°, D.<sup>17</sup> 0,931. *Pikrat*, Smp. 123°. Analog dem Leucinderivat erhält man 3, 6-Dibutyl-2-5-Diacipiperazin,  $C_{12}H_{22}O_2N_2$ , farblose, bei 268° schm. Blättchen. *Aktiver Phenylalaninäthylester*,  $C_{11}H_{15}O_2N$ , dickflüssiges Öl, Sdp.<sub>30</sub> 140°, schwer l. in W. *Pikrat*, flache Prismen, Smp. 154°. Aus dem Ester erhält man das *Piperazinderivat* beim Erhitzen im Rohr auf 180°. Kristallisiert, Smp. 300° (identisch mit dem von Erlensmeyer und Lippmann beschriebenen Phenyllactimid). *l-Tyrosinäthylester*,  $C_{11}H_{15}O_3N$ , farblose flache Prismen, Smp. 108 bis 109°,  $[\alpha]_D^{20} + 20,4^\circ$ . Gibt bei 180° sehr schwer l. Piperazinderivat. *Sarcosinäthylester*,  $C_5H_{11}O_2N$ , Sdp.<sub>12</sub> 43°, D.<sup>16,5</sup> 0,971; *Pikrat*, lange Nadeln, Smp. 147°. *Aktiver Asparaginsäurediäthylester*,  $C_8H_{15}O_4N$ , Sdp.<sub>11</sub> 126,5°, D.<sup>17</sup> 1,089,  $[\alpha]_D^{20} - 9,2^\circ$ , dickliche, farblose Fl., ll. in A., Ä., Bzl. und W. Durch Kochen mit Wasser gibt der Ester nicht Asparaginsäure, wohl aber beim Erhitzen mit  $Ba(OH)_2$ . *Aktiver Glutaminsäurediäthylester*,  $C_9H_{17}O_4N$ , Sdp.<sub>10</sub> 130 bis 140°. D.<sup>17</sup> 1,0737;  $[\alpha]_D^{20} + 7,34^\circ$ . Tr.

Adolf Jolles. Notiz über Glycocoll<sup>2)</sup>. — Glycocoll erwies sich als sehr resistent gegen  $KMnO_4$  in saurer Lsg. Der Grund hierfür dürfte in der ringförmigen Struktur desselben liegen. Bei Einw. starker Alkalilauge findet nur eine geringe Spaltung in  $NH_3$  und Essigsäure statt. Bei Behandlung mit Bromlauge nimmt das Glycocoll  $Br_2$  auf. N wird aber hierbei nur in Spuren entwickelt. Es entsteht ein N-oxidesamid, der gesamten N enthaltender, mit Phosphorwolframsäure fällbarer Körper, der durch Kochen mit Alkali  $NH_3$  und Ameisensäure liefert. Hb.

Alfred Einhorn in München. Verfahren zur Darstellung von Glycocollamidocarbonsäureestern. [D. R.-P. Nr. 108 027]<sup>3)</sup>. — Erhält man aromatische Carbonsäureester mit Glycocollestern oder Glycocoll

<sup>1)</sup> Ber. 23, 3197; vgl. JB. f. 1890, S. 1955. — <sup>2)</sup> Zeitschr. physiol. Chem. 31, 389—394. — <sup>3)</sup> Patentbl. 21, 271.

Benutzung des Verfahrens des Patentes Nr. 59874<sup>1)</sup>, so  
e im Verfahren des Patentes Nr. 106502<sup>2)</sup> beschriebenen  
ocarbonsäureester.

Oett.

iano und D. Trasciatti. Über ein neues Derivat des  
— Zur Darst. eines Amidoglycerids erhitzte Vf. Glycerin

Es zeigte sich, daß das Glycerin keinen Anteil an der  
Neben geringen Mengen  $\text{NH}_3$  bildet sich eine amorphe,  
schmacklose Verb., die in sämtlichen neutralen Lösungs-  
st., wie die hornartigen Substanzen. Die Analyse führte  
 $_{22}\text{H}_{34}\text{N}_{10}\text{O}_{13}$ , und die Verb. entsteht somit nach der Gleichung  
 $_{15}\text{NO}_2 = 9\text{H}_2\text{O} + \text{NH}_3 + \text{C}_{22}\text{H}_{34}\text{N}_{10}\text{O}_{13}$ . Durch Hydro-  
entsteht Glycocol (und Glycolsäure?). Aus der Reaktions-  
ein halbsalzsäures Salz,  $(\text{C}_2\text{H}_5\text{NO}_2)_2$ ,  $\text{HCl}$  und das neutrale  
des Glycocols isoliert.

Ht.

K. de Jong. Kristallographische und optische Eigen-  
Acetamidopropionsäure<sup>4)</sup>. — Die  $\alpha$ -Acetamidopropionsäure,  
 $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}$ .  $\text{COOH}$ , Smp. 132—133°, bildet rhombische  
 $b:c = 0,7729:1:1,0983$ . Aus wäss. Lsg. bilden sich  
3mm lange Kristalle, meist tafelförmig, zuweilen auch  
Die Ebene der optischen Achsen ist (100).

Tr.

scher. Spaltungen racemischer Aminosäuren in die optisch-  
onenten. III.<sup>5)</sup> — Die Spaltung des racemischen Benzoyl-  
mit Hilfe von Cinchonin und Chinidin. Größere Schwierig-  
die Verwandlung der Benzoylkörper in die entsprechenden  
ne. Sie werden schwer hydrolysiert und racemisieren  
eilweise. *r*-Benzoylleucin,  $\text{C}_{13}\text{H}_{17}\text{NO}_3$ , schm. bei 135 bis  
in W. schwer l., l. in 200 Tln. sd. W. Ein Unterschied  
aus natürlichen Leucin und aus synthetischem ( $\alpha$ -Amino-  
säure) bereiteten Präparat war nicht zu bemerken. Benzoyl-  
Cinchoninsalz (Smp. 85°) abgeschieden, schm. ätherhaltig  
60°, ätherfrei bei 104 bis 106°, l. in 120 Tln. kochenden  
— 6,39°. Die Hydrolyse mit  $\frac{1}{10}\%$  iger  $\text{HCl}$  erfordert 7 Stdn.  
immungen wurden  $[\alpha]_D^{20} = -16,00^\circ$  und  $-16,91^\circ$  ge-  
e Racemisierung nicht gänzlich zu vermeiden ist. Benzoyl-  
Reinigung in das Chinidinsalz übergeführt) schm. wie  
 $[\alpha]_D^{20} = +6,59^\circ$ . Synthetisches *l*-Leucin, aus der Benzoyl-  
über nicht bekannt.  $[\alpha]_D^{20} = +15,59^\circ$ . Das Präparat  
etwa 11 Proz. Racemkörper. Inaktives Benzolsulfoleucin,  
as Leucin und Benzolsulfochlorid, derbe Prismen, Smp. 146°,  
d. W. Ist zur Identifizierung der Aminosäure sehr ge-  
des *r*-Leucins mit Phenylcyanat,  $\text{C}_{13}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_3$ , Nadeln,  
in 300 Tln. sd. W. Zum Vergleich hat Vf. einige Deri-  
mino-*n*-capronsäure dargestellt. Benzoylverb., Blättchen,  
kaltem W. Benzolsulfoverb., Nadeln, Smp. 125°. Ht.  
Behrend, Ferdinand C. Meyer und Yngve Buch-  
entnis des  $\beta$ -Aminocrotonsäureesters<sup>6)</sup>. — Vff. haben

l. 12, 1082. — <sup>2)</sup> Daselbst 21, 155. — <sup>3)</sup> Ber. 33, 2323—2326.  
Krist. 33, 159—160. — <sup>4)</sup> Ber. 33, 2370—2382. — <sup>5)</sup> Ann.  
— 230.



zunächst dieselbe Beobachtung wie Knoevenagel<sup>1)</sup> gemacht,  $\beta$ -Aminocrotonsäureester in zwei physikalisch isomeren Formen exist. Die metastabile Form schm. bei 20°, die stabile bei 33°. Beide stallisieren aus P.Ä. in großen monoklinen Kristallen (gemessen), aber kristallographisch verschieden sind. Gegen Phenylcyanat halten sich die beiden Formen des Esters ganz gleich, indem Phenyluraminocrotonsäureester und Iminoacetmalonanilsäureester bis die durch Ä. getrennt werden können. *Iminoacetmalonanilsäureester*,  $C_6H_5 \cdot C(NH) \cdot CH(CO \cdot NH \cdot C_6H_5) \cdot CO_2 C_2H_5$ , schwer l. in Ä., ll. in A., Smp. 125 bis 126°, monokline Tafeln (gemessen). Wird von Alkali bei andauerndem Kochen zers., wobei als Zwischenprod. *Acetessigsäure* (Smp. 83 bis 84°) gebildet wird. Durch konz.  $H_2SO_4$  wird er gl. *Acetmalonanilester* (Smp. 56 bis 57,5°) übergeführt. *Phenyluraminocrotonsäureester*,  $C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot C(CH_3) : CH \cdot CO_2 C_2H_5$ , l. in Blättchen, Smp. 98 bis 99°. Bei der Verseifung entsteht *Phenylmethacryluracil*,  $CH_3 \cdot C : CH \cdot CO$

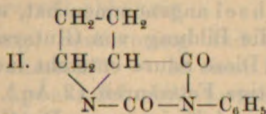
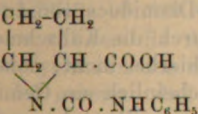
*uracil*,  $\begin{array}{c} | \\ NH \cdot CO \cdot N \cdot C_6H_5 \\ | \end{array}$ , Blättchen, Smp. 244 bis 245°; unl. in Ä., l. in heißem W., Kristalle monoklin (gemessen). Gibt mit Br. W. *Dibromoxyphenylmethyluracil*,  $C_{11}H_{10}N_2Br_2O_3 + 1\frac{1}{2}H_2O$ , zers. bei etwa 190°. A. führt es in *Bromphenylmethyluracil*,  $C_{11}H_9BrN_2O_3$  über. Wie Phenylisocyanat reagiert auch Phenylsenföl auf *Aminocrotonsäureester*, indem zwei Körper entstehen, die durch verschiedene Löslichkeit in Alkali getrennt werden können. *Iminoacetmalonthioester*,  $C_{13}H_{16}N_2O_2S$ , monokline Nadeln (gemessen), Smp. 131 bis 136°, l. in Alkali. *Thiophenylmethyluracil*,  $C_{11}H_{10}N_2OS$ , monokline Blättchen (gemessen), wahrscheinlich isomorph mit Phenylmethyluracil, Smp. 253 bis 255°, l. in Alkali, wl. in W., A. und Ä.

Robert Behrend und Hermann Schreiber. Über Bromaminocrotonsäureester<sup>2)</sup>. — Bringt man Acetbromamid und  $\beta$ -Aminocrotonsäureester in äth. Lsg. zusammen, so scheidet sich Acetamid aus und die äth. Lsg. hinterläßt Kristalle von *Bromaminocrotonsäureester*,  $C_6H_{10}O_2NBr$ , Prismen oder feine Nadelchen, Smp. 72 bis 74°, in W., l. in P.Ä. Entsteht auch bei Einw. von  $NaOBr$  auf *Aminocrotonsäureester*. Durch verd.  $H_2SO_4$  wird der Ester schon in Kälte in  $NH_3$  und Bromacetessigester gespalten:  $C_6H_{10}O_2NBr + H_2SO_4 = C_6H_9O_2Br + NH_4HSO_4$ , und zwar bildet sich nur  $\alpha$ -Bromacetessigester. Mit Thioharnstoff in wäss. Lsg. erhält man *Me amidothiazolcarbonsäureester*, Smp. 175°. — Der Vorgang steht in enger Analogie zu der von Chattaway und Orton<sup>3)</sup> beobachteten Rk.

Emil Fischer. Synthese der  $\alpha\delta$ -Diaminovaleriansäure<sup>4)</sup>. Es ist Vf. gelungen, genannte Säure, die er für die inaktive Form *Ornithins* hält, auf synthetischem Wege darzustellen. Zu diesem Zweck bereitete er zunächst, indem er ein Gemisch von Phtalimidopropylmethyluracil, Chlf. und Br dem Tageslichte aussetzte, den *Phtalimidopropylmethyluracilbrommalonester*,  $C_6H_4(CO)_2N \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CBr(CO_2 C_2H_5)_2$ , vollendeter Rk. gießt man die schwach rot gefärbte Lsg. in W.,

<sup>1)</sup> JB. f. 1899, S. 1364. — <sup>2)</sup> Ber. 33, 265—266. — <sup>3)</sup> Ber. 32, 573 f. 1899, S. 1569. — <sup>4)</sup> Berl. Akad. Ber. 1900, S. 1111—1121.

verdampft das Chlf. und kühlt den in heißem A. gelösten, Rückstand auf  $-20^{\circ}$  ab. Man gewinnt so ein farbloses, kristallinisch erstarrendes Öl, Smp.  $51^{\circ}$ ; zers. sich bei Temperatur. Farblose kurze Prismen oder Tafeln (aus A.), wer l. in P.Ä., Alkalien wirken zersetzend. Erhitzt man den Ester mit alkoh.  $\text{NH}_3$  im Rohr 12 Stunden auf  $100^{\circ}$ , versg. und erhitzt den resultierenden Rückstand 12 Stunden (19) auf  $100^{\circ}$ , so scheidet sich nach dem Erkalten der der frei gewordenen Phtalsäure ab. Wird die salzsaure im Filtrieren verdampft, so kann man den Rest der Phtal-Ausäthern entfernen, und der Rückstand enthält dann außer die Hydrochloride der  $\alpha$ -Pyrrolidincarbonsäure und anderer Lsg. des Rückstandes in 20 Tln. W. befreit man durch  $\text{PbO}$  von Halogen und  $\text{NH}_3$ , entbleit das Filtrat mit  $\text{H}_2\text{S}$  aus dem beim Verdampfen entstehenden braunen Sirup *ndincarbonsäure* als Cu-Salz ab, indem man die wäss. Lsg. kocht und bis zur Kristallisation einengt. Man erhält so,  $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}_4\text{N}_2\text{Cu} + \text{H}_2\text{O}$ , in blauen, glänzenden Blättchen, trocknen violett werden. Mit  $\text{H}_2\text{S}$  erhält man hieraus die (Smp.  $205^{\circ}$  unter Aufschäumen beim raschen Erhitzen, r gibt den Smp.  $198^{\circ}$  an). In stark alkalischer Lsg. ver- die Säure mit Phenylecyanat zur *Phenylecyanat-Pyrrolidin-*  $\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_3$  (Form. I), Kristalle (aus Aceton), die bei etwa indem dabei das *Anhydrid*,  $\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_2$  (Form. II), entsteht.



erhält man auch, wenn man die Lsg. in  $\text{HCl}$  verdampft. s A. feine, farblose Prismen, Smp.  $118^{\circ}$ , l. in A. und heißem *dopropylbrommalonsäure*,  $\text{C}_6\text{H}_4(\text{CO})_2\text{N} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CBr}$  entsteht, wenn man den Ester mit  $\text{HBr}$  (1,78) im Rohre auf  $50^{\circ}$  erhitzt und nach vollendeter Verseifung  $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$  rjagt. Nach dem Verdünnen mit W. läßt man bei  $0^{\circ}$  kri- Die Säure bildet ein farbloses Kristallpulver und enthält n längern Erhitzen auf  $100^{\circ}$  schm. die Säure und erleidet le Zers. Auf  $140$  bis  $145^{\circ}$  erhitzt, verliert sie  $\text{H}_2\text{O}$  und t aus Bzl.  $\delta$ -Phtalimido- $\alpha$ -bromvaleriansäure,  $\text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{O}_4\text{NBr}$   $\text{O}_2\text{N} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CHBr} \cdot \text{COOH}$ . Kristalle (aus Bzl.), Smp. . Mit bei  $0^{\circ}$  gesättigtem wäss.  $\text{NH}_3$  12 Stunden im Rohr  $50^{\circ}$  erhitzt, liefert die genannte Säure, wenn man das so aktionsprod. nach dem Abdampfen mit  $\text{HCl}$  (1,19) im  $100^{\circ}$  erhitzt,  $\alpha\delta$ -Diaminovaleriansäure als Chlorhydrat und die durch Ausschütteln mit Ä. beseitigt wird. Die Diamino- e wurde durch ihre *Dibenzoylverb.* charakterisiert. Letztere, (Smp.  $184$  bis  $185^{\circ}$ ), bildet sich neben Benzamid und Benzoë- man das Rohprod. der obigen Säure mit  $\text{C}_6\text{H}_5\text{COCl}$  und Eiskühlung schüttelt. Die alkalische Fl. wird vom Benz- nt, angesäuert und die Dibenzoylaminovaleriansäure von

der beigemengten Benzoësäure durch Auskochen mit W. befreit. Der Dibenzoylverb. zeigt die größte Ähnlichkeit mit dem unter dem Namen *Ornithursäure* von Jaffé beschriebenen *Dibenzoylornithin* (Smp. 180°). Die genannte Säure wurde als *Ca-Salz*,  $(C_{19}H_{19}N_2O_4)_2Ca$ , verwandelt. Mit rauchender HCl gibt die Dibenzoylverb. in der Wärme ein *Monobenzoylornithin* sehr ähnliches Prod., das bei 225° erweicht, bei 238° unter Gasentw. schm., unterscheidet sich aber von dem von Jaffé beschriebenen Prod. in der Kristallform. Die freie  $\alpha\delta$ -Diaminopentamethylensäure hat Vf. nur qualitativ untersucht. In allen Eigenschaften stimmt sie mit Ornithin überein, ist aber nicht optisch-aktiv.

Alexander Ellinger. Die Konstitution des Ornithins und Lysins. Zugleich ein Beitrag zur Eiweißfäulnis<sup>1)</sup>. — Durch Fäulnisbakterien hat Vf. das *Ornithin* und *Lysin* gespalten und bilden aus dem ersteren *Putrescin* ( $\alpha\delta$ -Tetramethyldiamin) und aus letzteren *Cadaverin* ( $\alpha\epsilon$ -Diaminopentamethylen) in 36%iger Ausbeute. Hieraus ergibt sich eine Bestätigung der für das Lysin angenommenen Zusammensetzung als  $\alpha, \epsilon$ -Diaminocaprinsäure. Das Auftreten der genannten Produkte bei der Eiweißfäulnis beruht wohl auf einer vorherigen hydrolytischen Spaltung der Eiweißkörper in Lysin und Arginin, bzw. Ornithin, nach der die beiden Diaminosäuren unter  $CO_2$ -Abspaltung die Diamine liefern.

Yandell Henderson. Ein Beitrag zur Kenntniss der Hexamethylendiamine<sup>2)</sup>. — Vf. hat acht aus verschiedenen Quellen stammende Lysinpräparate untersucht und ihre Identität festgestellt. Wenn das Lysin wie Drechsel angenommen hat, eine  $\alpha\epsilon$ -Diamidocaprinsäure ist, kommt aus ihm die Bildung von Glutarsäure durch die Kalischmelze erwartet werden. Diese Säure entsteht indessen hierbei nicht, sondern man erhält flüchtige Fettsäuren (2 Äq.), wahrscheinlich ein Gemisch aus Diamidocaprinsäure und Essigsäure. Die Glutarsäure selbst aber zerfällt bei der Kalischmelze in die genannten Säuren. *Arginin* gibt unter gleichen Verhältnissen nur 1 Äq. flüchtige Säure. Die Ergebnisse machen das *Lysin* folgende Formel höchstwahrscheinlich:  $CO_2H \cdot CH(NH_2) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH_2$ .

H. Schiff. Studien über die Polyaspartsäuren. Dritte Mitteilung. — I. *Polyaspartamide*. (Mit Giulio Marzichi.) Wird das in früheren Mitteilungen<sup>4)</sup> beschriebene Octaspartid mit  $NH_3$  in äth. Lsg. auf 100° erhitzt, so bildet sich ein gelbes Pulver,  $C_{32}H_{26}N_8O_{17} + 4NH_3$ , welches leicht  $NH_3$  verliert und in *Octaspartidtriamid*,  $C_{32}H_{26}N_8$ , übergeht, welches dem Diamid sehr ähnlich ist. Beim schnellen Erhitzen des kristallwasserhaltigen Tetraspartids ( $4\frac{1}{2}H_2O$ ) bildet sich nicht die  $H_2O$ -freie Verb., sondern *Diaspartid-diaspartsäure*, welche bei 100°  $NH_3$  in der Kälte die Verb.  $C_{16}H_{18}N_4O_{11} \cdot 4NH_3$  liefert, die leicht in *Diammoniakverb.*,  $C_{16}H_{18}N_4O_{11} \cdot 2NH_3$ , übergeht. Beim Eindampfen in wäss. Lsg. bildet sich die Verb.  $C_{16}H_{22}N_4O_{12} \cdot NH_3$ , und aus einer Lsg. in  $NH_3$  scheidet sich das schwer l. Salz,  $C_{16}H_{22}N_4O_{12} \cdot 4NH_3$ , aus. Alle diese Ammoniaktetraspartate verlieren beim Erhitzen  $NH_3$  und liefern hierbei Octaspartid. — II. *Substituierte Polyasparagine*. (

<sup>1)</sup> Zeitschr. physiol. Chem. 29, 334–348. — <sup>2)</sup> Dasselbst, S. 320–328.

<sup>3)</sup> Gazz. chim. ital. 30, I, 8–25. — <sup>4)</sup> JB. f. 1898, S. 1420 u. f. 1899, S. 13.



*Diamylaminooctaspartid*,  $C_{32}H_{26}N_8O_{17}$ ,  $2C_5H_{13}N$ , aus Amylamin bei 130 bis 140°. Gelbe Masse, unl. in gewöhnlichen. *Hexaamylaminooctaspartid*,  $C_{32}H_{26}N_8O_{17}$ ,  $6C_5H_{13}N$ , 50° und *Heptaamylaoctaspartid*,  $C_{32}H_{26}N_8O_{17}$ ,  $7C_5H_{13}N$ , 53°. Piperidin reagiert nicht mit Octaspartid. *Tetraamylaminooctaspartid*,  $C_{32}H_{26}N_8O_{17}$ ,  $4C_7H_9N$ , aus den Komponenten 0° gebildet, gibt beim weiteren Erhitzen mit Benzylamin *benzylaminooctaspartid*,  $C_{32}H_{26}N_8O_{17}$ ,  $8C_7H_9N$ . Beide gelbe. *Octylendiaminooctaspartid*,  $C_{32}H_{26}N_8O_{17}$ ,  $4C_7H_{10}N_2$ , bildet *Dibenzidinooctaspartid*,  $C_{32}H_{26}N_8O_{17}$ ,  $2C_{12}H_{12}N_2$ , ent- 0° und *Tribenzidinooctaspartid*,  $C_{32}H_{26}N_8O_{17}$ ,  $3C_{12}H_{12}N_2$ , *tribenzidinooctaspartid*,  $C_{32}H_{26}N_8O_{17}$ ,  $5C_{12}H_{12}N_2$ , bei 190°. *Nonaphthylaminooctaspartid*,  $C_{32}H_{26}N_8O_{17} + 12C_{10}H_7NH_2$  setzt sich beim Erhitzen mit Naphtylamin auf 230°. Gelb-Smp. 165 bis 166°. Die Verb. entspricht den früher 1) Anilinderivaten. — Aus den Versuchen des Vf. ergibt Zahl der in die Aspartiden eintretenden Amingruppen Natur der Base als aromatische oder aliphatische Verb., unter Linie von den Reaktionsbedingungen abhängig ist. Aminen reagieren. Amide treten nicht in Rk. *Hf.*

e. Über verunreinigte Brunnenwässer aus Guillotière in Lyon 2). — Vf. hat in diesen Wässern, die ein Typhus-rufen hatten, *Cystin*, welches an Fe gebunden war, er- wässer enthielten weder Albuminoide noch Nucleoproteide. Cystins ist von der Jahreszeit abhängig. . *Tr.*

se. Über die Auffindung, Bestimmung und die Ver- s Cystins in den Schmutzwässern 3). — In einer früheren Vf. gezeigt, daß in den Lyoner Schmutzwässern *Cystin*, en, enthalten ist. Zum Nachweise des Cystins benutzt Verb. von p-Diazobenzolsulfonsaurem Na, die mit Cystin be Färbung gibt, deren Intensität der Cystinmenge pro- Zur Bereitung des genannten Reagens löst man 50g sulfonsaures Na in etwa 1 Liter W., entfärbt im Dunkeln, ellt sich außerdem kalt gesättigte Lsgg. von  $HgCl_2$  bzw. edann fügt man die  $HgCl_2$ -Lsg. zur Amidobenzolsulfon- melt den aus mikroskopischen Nadeln bestehenden weißen väscht ihn aus und läßt ihn nach Zugabe von Na Cl-Lsg. tzterer Lsg. sich auflösen. Nach 2 Tagen erhält man eine ern organische Substanzen ferngehalten werden. Außerdem Diazotierung bzw. Prüfung noch eine 0,4%ige NOOK- e gesättigte  $SO_2$ -Lsg. nötig. Um auf Cystin zu prüfen, einen Kolben mit eingeschlipfem Stopfen 100 ccm des W., fügt 5 ccm der  $HgCl_2$ -Verb., 2 ccm NOOK und HCl hinzu, schüttelt und läßt den verschlossenen Kolben ehen. Nach 6stündigem Stehen erreicht in Ggw. von ngefärbung ihr Maximum. Man läßt nunmehr nach Zu- em  $SO_2$ -Lsg. die Fl. noch 2 Stunden stehen. Tritt eine

898, S. 1421. — \*) Compt. rend. 130, 579—581. — \*) Daselbst,



Entfärbung hierbei ein, so ist Cystin im W. nicht zugegen und Färbung rührte von ammoniakalischen,  $H_2S$ -haltigen Wässern, degeneriertem cystinhaltigen W. her. Ein zweiter Fall kann eintreten, daß die über die ganze Oberfläche sichtbare Orangefärbung auf Zuzug von  $SO_2$  verschwindet, der Meniskus aber die ursprüngliche Färbung beibehält. Es liegen dann leicht cystinhaltige Wässer vor. Mehr oder weniger Cystin liegt vor, wenn die über die ganze FL verteilte Färbung durch  $SO_2$  nicht verschwindet. Die Bestimmung des Cystins kann entweder durch eine S- oder Fe-Bestimmung oder auf kolorimetrische Wege erfolgen. Alle Wässer, die aus Häusern stammten, in denen Typhus herrschte, enthielten Cystin, der höchste Gehalt desselben betrug 0,03 g pro Liter. Die Cystinmenge ändert sich mit der Jahreszeit, ist im Maximum im September und Oktober, im Minimum im Februar und März.

M. Molinié. Über die Prüfung auf Cystin in den Schmutzwässern <sup>1)</sup>. — Das von Causse zum Nachweise von Cystin <sup>2)</sup> empfohlene Reagens ( $HgCl_2$ -Verb. vom p-Diazobenzolsulfonat), das mit dieser Substanz eine orangegelbe, in Ggw. von  $SO_2$  beständige Färbung liefert, ist nach Vf. kein spezifisches Reagens auf Cystin, da es mit jedem sauren selbst mit destilliertem W. eine orangegelbe, durch  $SO_2$  nicht verschwindende Färbung gibt, sobald das W. saure Rk. zeigt.

H. Causse. Reaktion zwischen p-diazobenzolsulfonsaurem Natrium und Eisencystinat, das in Schmutzwässern enthalten ist <sup>3)</sup>. — M. Molinié <sup>4)</sup> sollen alle sauren Wässer, selbst destilliertes W. mit p-Diazobenzolsulfonsaurem Na reagieren, und deshalb soll die vom Vf. für den Nachweis von Cystin empfohlene Methode nicht charakteristisch sein. Vf. antwortet auf die Kritik von Molinié und teilt mit, daß er wie vor an seiner Methode festhalte. Tritt bei destilliertem W. eine orangegelbe Rk. mit dem genannten Reagens ein, so ist das ein Beweis für die Reinheit des destillierten W. Enthält W. Verbb. von Fe mit organischen Gruppen CSH und COH, so erhält man eine positive, durch  $SO_2$  nicht zerstörbare Rk. Phenole, wie Resorcin, Brenzkatechin und Phloroglucin zeigen dieselben Erscheinungen, jedoch mit besonderen Färbungen. Die Gruppen CSH und COH sind das Resultat einer putriden Gärung, die im W. eingetreten ist. Es ist daher die Beziehung, welche zwischen dem Grade der Verunreinigung eines W. und seinem Verhalten gegen obiges Reagens besteht, verständlich.

H. Causse. Über die Gegenwart von Cystin und Tyrosin in Schmutzwässern <sup>5)</sup>. — Nachdem Vf. in einer Einleitung die Bestimmung der organischen Substanz im W. ganz allgemein besprochen hat, wendet er sich zur speziellen Besprechung von Wässern, die Cystin bzw. Tyrosin enthalten. Zu den ersteren gehören z. B. die Brunnenwässer am linken Rhoneufer. (die Quartiere de la Guillotière und Brotteaux in Lyon). Wässer, die kein Cystin, wohl aber Tyrosin enthalten, findet man im Inneren der Stadt an. Die cystinhaltigen Wässer zeigen einen ausgesprochenen Geruch und Geschmack. Destilliert man sie, so tritt ein geringem Luftzutritt, so beobachtet man weiße Flocken von S.

<sup>1)</sup> Compt. rend. 131, 720—721. — <sup>2)</sup> Vgl. vorangehendes Referat. — <sup>3)</sup> Compt. rend. 131, 1220—1222. — <sup>4)</sup> Dasselbst, S. 720; vgl. vorstehendes Referat. — <sup>5)</sup> Bull. soc. chim. [3] 23, 481—496.

ilt  $H_2S$  und schwärzt Pb-Papier. Diese Wässer enthalten kein  $NH_3$ . W., das mit Nessler-Reagens die  $NH_3$ -Rk. nicht mehr, nachdem das W. einige Zeit bei 35 bis 40° ist. Durch eine sehr rege Bakterientätigkeit ist  $NH_3$  in  $NO_2OH$  verwandelt. Deshalb beobachtet man  $NH_3$  in Wässern vorzugsweise im Winter, kaum aber in der heißen Jahreszeit. Nitrite und Nitrate sind in reichlicher Menge in diesen Wässern enthalten. Mit p-diazobenzolsulfonsaurem Na geben die Wässer eine durch  $SO_2$  nicht verschwindende Orangefärbung (Unterschied von den tyrosinhaltigen Wässern). Essigsäure gibt eine violette Färbung, aber keine Fällung,  $NH_4SH$  fällt in kurzer Zeit; durch CNSK oder  $K_4Fe(CN)_6$  wird Fe nicht nachweisbar; die letztgenannten Reagenzien geben aber Fe-Rk., wenn man mit  $Br_2$  oxydiert. Erhitzt man cystinhaltiges W. mit Obermayer-Reagens und schüttelt dann mit Chlf., so färbt sich das Filtrat blau. Um die Verb. von Cystin und Fe zu extrahieren, durchläßt man das cystinhaltige W. durch eine lange Schicht Glaswolle und sammelt das Filtrat in einem Gemisch gleicher Voll. gesättigten Baryt- und  $BaCl_2$  (1:50). Der nach längerem Stehen gesammelte Niederschlag besteht aus  $BaSO_4$ ,  $BaCO_3$ ,  $CaO$ ,  $MgO$  und der Doppelverb. von Cystin und Baryumcystinat. Der Niederschlag wird mit  $K_2CO_3$ -Lsg. aufgewaschen, erhitzt, während man H durchleitet, indem man alle Teile des Niederschlags durch Schütteln mit dem Alkalicarbonat in Berührung bringt. Nach Absitzen der Fl. trennt man die geklärte Fl. vom Rückstand und wäscht den letzteren nochmals unter den gleichen Bedingungen mit verdünnter  $HCl$ . Die vereinigten Fl. dienen nach dem Filtrieren zur Bestimmung des Verhältnisses von C/N und Fe/S, sowie zu verschiedenen Rkk. Um das Verhältniß von C/N zu bestimmen, mißt man 100 ccm der alkalischen Fl. ab, neu aufgearbeitet mit  $H_2SO_4$ , dampft die Fl. ab, trocknet über  $H_2SO_4$ , wäscht den Rückstand mit  $CuO$  und verbrennt ihn in einem Rohr, das mit Sprengelschen Pumpe evakuiert ist. Das über Hg gesammelte Gas wird gemessen und  $CO_2$  absorptiometrisch ermittelt. Den Fe-Gehalt aus der Differenz. Um das Verhältniß Fe/S zu ermitteln, mißt man 100 ccm der alkalischen Fl. in der Hitze Bromwasser bis zur vollständigen Färbung, erhitzt nach einigen Stunden nach Zusatz von  $HCl$  zur Entfärbung und bestimmt in der Fl. das Fe kolorimetrisch und gravimetrisch. Den dritten Teil der oben erwähnten alkalischen Fl. benutzt man zur mikroskopischen Prüfung, sowie zu verschiedenen Rkk. Der Teil der Arbeit enthält die Einw. von p-diazobenzolsulfonsaurem Na auf cystinhaltige Fl., die Bereitung von diesem Reagens, sowie die Verwendung bei der Prüfung auf Cystin. Auch die Beziehungen von Cystin zum Typhusfieber, sowie die Veränderungen des Cystins bei der Fäulnis sind besprochen. Alle diese Tatsachen sind schon an anderer Stelle besprochen worden. Weitere in der Arbeit enthaltene Mitteilungen über tyrosinhaltige Wässer, die Isolierung des Tyrosins, seine Eigenschaften und Veränderung sind gleichfalls schon früher an anderer Stelle veröffentlicht.

Tr.

Chem. rend. 130, 785—788; 131, 1220—1222; vgl. vorstehende Referenzen. Chem. rend. 130, 1196—1198.

## Cyansäuren.

Jocelyn Field Thorpe. Die Konstitution des Natriumcyanessigesters und Natriummethylcyanessigesters<sup>1)</sup>. — Vf. kommt bei seinen Untersuchungen zu dem Schluß, daß das Verhalten der Natriumcyanessigester am besten mit der Formel  $\text{CN} \cdot \text{CR} : \text{C}(\text{ONa})\text{OC}_2\text{H}_5$  zusammengefaßt geht. Bei Einw. von W. auf Natriumcyanessigester bildet sich cyanessigsäures Na, aber ohne daß die Lsg. alkalische Rk. annimmt. Es kann sich also hierbei kein NaOH bilden, welches dann verseifend auf den Ester einwirken sollte. Vf. gibt für die Rk. folgende Gleichung:  $\text{CN} \cdot \text{CH} : \text{C}(\text{ONa})\text{OC}_2\text{H}_5 + \text{H}_2\text{O} = \text{CN} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}(\text{ONa})(\text{OH})\text{OC}_2\text{H}_5 = \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{Na} + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ . Die Kondensation zwischen Natriumcyanessigester und ungesättigten Estern der Acrylreihe kann auch durch Annahme der genannten Formel für Natriumcyanessigester leicht erklärt werden, wie in der Abhandlung näher erläutert wird. Die ungesättigte Natur der Verb. zeigt sich auch darin, daß sie Additionsprodd. mit Br<sub>2</sub> und Jod bildet. Diese konnten nicht rein gewonnen werden, weil sie sich bei Dest. unter vermindertem Druck zers. Solche Prodd. gibt also Natriummethylcyanessigester. Dieser kondensiert sich mit Dimethylacrylsäureester zu dem Ester  $\text{CO}_2\text{H} \cdot \text{CH}(\text{CN}) \cdot \text{C}(\text{CH}_3) \cdot \text{C}(\text{CH}_3) \cdot \text{CO}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2$  (Ausbeute nur 17 Proz.), welcher bei der Dest. in  $\gamma$ -Cyantrimethylbuttersäureester,  $\text{CN} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{CH}(\text{CH}_3) \cdot \text{CO}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2$ , übergeht, dem beim Verseifen die  $\alpha\beta$ -Trimethylglutarsäure,  $\text{CO}_2\text{H} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{CH}(\text{CH}_3) \cdot \text{CO}_2\text{H}$ , entsteht. Wird wieder die Na-Verb. des Kondensationsprodd. mit  $\text{CH}_3\text{J}$  behandelt und das entstandene Methyliden-ester verseift, so bildet sich unter  $\text{CO}_2$ -Abspaltung ein Gemisch von *cis-trans- $\alpha\alpha$ ,  $\beta\beta$ -Tetramethylglutarsäure*,  $\text{CO}_2\text{H} \cdot \text{CH}(\text{CH}_3) \cdot \text{C}(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{CH}(\text{CH}_3) \cdot \text{CO}_2\text{H}$ . Auch diese Rkk. lassen sich am besten durch die Formel  $\text{C}(\text{CH}_3) : \text{C}(\text{ONa})\text{OC}_2\text{H}_5$  erklären. Die genannten Verbb. werden in anderem Zusammenhang näher beschrieben.

G. Errera und F. Perciabosco. Wirkung der Halogene auf Natriumcyanessigester<sup>2)</sup>. — In der Absicht, Dicyanbernsteinsäureester darzustellen, ließen Vff. J und Br auf Natriumcyanessigester in äth. Lsg. einwirken. Die Rk. verläuft aber ganz anders. Neben zwei vorläufig nicht näher untersuchten Körpern (Smp. 145 und 70°) bildet sich *methylenetricyantricarbonester*,  $\text{C}_{15}\text{H}_{15}\text{N}_3\text{O}_6$ , Nadeln oder Blättchen, Smp. 119°, unl. in W., ll. in A. und w. Bzl. Es ist offenbar dieselbe Verb. wie die Thorpe und Joung als Dicyanbernsteinsäureester beschrieben haben. Der Ester wird zu *Trimethylentetracarbonsäure*,  $\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_8 + 2\text{H}_2\text{O}$ , Smp. 193 bis 194°, verseift. *Ca-Salz*,  $\text{C}_7\text{H}_2\text{O}_8\text{Ca}_2 + 3\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ . *Na-Salz*,  $\text{C}_7\text{H}_2\text{O}_8\text{Na}_3 + 8\text{H}_2\text{O}$ . Über 200° erhitzt, liefert die Säure *Trimethylentetracarbonsäure*,  $\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_6$  (Smp. 215°). Bei der Verseifung des Trimethylentetracarbonsäureesters mit  $\text{Ba}(\text{OH})_2$  bilden sich auch andere Verseifungsprodd., wie *Tricyantrimethylen* (Smp. 182 bis 184°) und eine bei 195° schmelzende Verb., wahrscheinlich *Trimethylenetricyantricarbonsäure*.

Gust. Komppa. Kondensation von Ketonen mit Cyanessigester. — Unter Anwendung von Diäthylamin gelang es Vf., Aceton mit C

<sup>1)</sup> Chem. Soc. J. 77, 923—935. — <sup>2)</sup> Ber. 33, 2976—2981. — <sup>3)</sup> Daselbst S. 3530—3534.

densieren, wobei zwei Substanzen gebildet werden, die  
ren getrennt werden können. *Dimethylmethylencyan-*  
 $C:C(CN).CO_2C_2H_5$ , Sdp.<sub>10</sub> 108°, erstarrt zu Nadeln,  
sich nicht verseifen. *Dimethylmethylenendicyanessigester*,  
 $.CO_2C_2H_5$ , Sdp.<sub>10</sub> 186 bis 188°. Aus Ligroin Tafeln,  
Gibt mit Na-Äthylat eine gelbe Na-Verb. Wird mit  
*Dimethylglutarsäure*,  $C_7H_{12}O_4$ , verseift. Flache Nadeln,  
hydrid, Smp. 124°.

Die Synthesen neuer Glutarsäure- und Trimethylen-  
areschi und Grande<sup>2)</sup> haben gefunden, daß bei  
und Cyanessigestern auf aliphatische Ketone Piperidin-  
Vf. hat diese Rk. auf *Methylpropyl- und Methyl-*  
*erwand.*  $\beta\beta$  - *Methylpropyl -  $\alpha\alpha$  - dicyanglutarimid,*  
wenn erstgenannten gewonnen, Smp. 201 bis 202°, l. in  
*NH<sub>4</sub>-Salz*, C<sub>11</sub>H<sub>13</sub>(NH<sub>4</sub>)N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, Smp. 192 bis 193°,  
gewöhnlicher Temperatur NH<sub>3</sub>. In wäss. Lsg. zerfällt  
und das NH<sub>4</sub>-Salz des *Methyldicyanglutarimids.* Ag-  
flockiger Niederschlag. *Bromderivat*, C<sub>11</sub>H<sub>11</sub>Br<sub>2</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>,  
fast unl. in kaltem, l. in sd. W. Liefert beim Er-  
3,3-*Methylpropyl-1,2-dicyantrimethylenendicarbonimid,*  
83°, fast unl. in kaltem, l. in w. W. Zerfällt beim  
H in NH<sub>3</sub> und 1,1-*Methylpropyl-2,3-dicyantri-*  
e, C<sub>11</sub>H<sub>12</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, kristallisierte Masse, Smp. 116 bis  
 $\beta$ -*Methylisopropyl- $\alpha\alpha$ -dicyanglutarimid*, C<sub>11</sub>H<sub>13</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>,  
eton, Cyanessigestern und wäss. NH<sub>3</sub>, große Platten,  
in A. In verd. NH<sub>3</sub>-Lsg. zerfällt das NH<sub>4</sub>-Salz  
ntw. (Propan?) in das NH<sub>4</sub>-Salz des *Methyldicyan-*  
O<sub>2</sub>. *Bromderivat*, C<sub>11</sub>H<sub>11</sub>Br<sub>2</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, Smp. 163 bis  
*Methylisopropyl-1,2-dicyantrimethylenencarbonsäure-*  
Prismen, schm. gegen 240°, wl. in W. Ag-Salz,  
ger Niederschlag.  
Ht.

stellung der  $\beta$ -Alkyl- $\alpha$ -cyancrotonsäureester,  $\text{CH}_3$ , isomer mit den Acetoalkylcyanessigestern,  $\text{CH}_3$  ( $\text{H}_5$ ). — Der Acetylcyanessigester enthält die, welche auch in dem Cyancampher vorkommt, ar, daß auch hier Alkylderivate der entsprechen- werden können. Wird das Ag-Salz des Acetyl- yljodid gekocht, so resultiert in der Tat  $\beta$ -Äther,  $\text{CH}_3 \cdot \text{C}(\text{OC}_2\text{H}_5) : \text{C}(\text{CN}) \cdot \text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$ , Nadeln, bzl., unl. in W. und KOH. Der saure Charakter ers ist verschwunden. Durch HCl wird der id und Acetylcyanessigester gespalten.  $\text{NH}_3$  er- otonsäureester, Smp. 185°. In ähnlicher Weise - Methoxy- $\alpha$ -cyancrotonsäuremethylester,  $\text{CH}_3$ , Smp. 134°;  $\beta$ -Propyloxy- $\alpha$ -cyancrotonsäureester, is 86°;  $\beta$ -Isobutyloxy- $\alpha$ -cyancrotonsäureester,



$C_{11}H_{17}NO_3$ , Smp.  $94^\circ$ , und  $\beta$ -Benzyl-oxy- $\alpha$ -cyanocrotonsäureester,  $C_{14}H_{17}NO_3$ , Smp.  $113^\circ$ . In allen Fällen bilden sich also Enoläther.

R. Thomas-Mamert und St. Weil. Einw. von Cyanwasserstoffsäure auf Ketipinsäureester <sup>1)</sup>. — Bei Einw. von naszierendem HCN auf Ketipinsäureester in äth. Lsg. bilden sich zwei Körper, der eine in Ä. l., der andere in Ä. unl. Der erstgenannte, von dem sich nur 3 g bilden, ist 3,4-Dioxy-3,4-dicyanhexandisäureäthylester,  $CO_2C_2H_5 \cdot C(CN)(OH) \cdot C(CN)(OH) \cdot CH_2 \cdot CO_2C_2H_5$ , große Tafeln, Smp.  $164^\circ$ . Beim Verseifen das Salz der zugehörigen Estersäure,  $C_{12}H_{18}O_{10}$ , wäsl. bei Einw. von HCN auf die freie Ketipinsäure das K-Salz des Ketipinsäuredicyanhydrins,  $C_8H_6O_6N_2K_2$ , entsteht. Die in Ä. unl. Verb. hat Zus.  $C_{21}H_{26}O_{12}K$  und ist entstanden nach der Gleichung  $2(C_{10}H_{14}O_4 + KCN + HCl = C_{21}H_{26}O_{12}K + NH_4Cl$ . Sie bildet eine gelbe Kristallmasse, ll. in W. Die entsprechende freie Säure ist ein dickes Öl. Das oben genannte Dicyanhydrin nur in ganz geringer Menge erhalten wurde, konnte es in bezug auf die zu erwartende Stereoisomerie nicht untersucht werden. — Einw. von Benzyliden- $\beta$ -naphthylamin auf Ketipinsäureester. Es bildet sich hierbei durch Kondensation bei den benachbarten Methylengruppen die Verb.  $C_{44}H_{40}N_2O_8$ , 2  $H_2O$ , Smp.  $125^\circ$ , l. in den meisten Lösungsmitteln, unl. in W.; findet die Kondensation in Gegenwart von Piperidin statt, so entstehen hellrote Kristalle vom Smp.  $80^\circ$ .

## Säureamide.

N. A. Menshutkin. Zur Frage der Struktur der Säureamide. — Vf. hält die neuerdings von vielen Forschern für das Acetamid angenommene tautomere Formel  $CH_3C(OH):NH$  für nicht richtig, dann müßte bei der Bildung des Acetamids aus  $CH_3COOH$  und  $NH_3$  nicht mit dem OH, sondern mit dem O der CO-Gruppe reagiert werden. Wenn das auch bei den Ketonen und Aldehyden der Fall ist, so findet diese Rk. aber doch nicht dort statt, wo eine OH-Gruppe zur Verfügung steht. Ebenso müßte man bei der Annahme der Formel  $CH_3C(OH):NH$  vermuten, daß bei der Rk. zwischen sekundären Aminen und Essigsäure eine sehr unwahrscheinliche Wanderung einer  $CH_3$ -Gruppe von N zum O stattfindet nach der Rk.  $CH_3COOH + NH(CH_3)_2 = C(OCH_3):N \cdot CH_3 + H_2O$ , da L. Musselins (vgl. diesen JB., S. 189) nachgewiesen hat, daß die Acetylierung des  $NH_3$  der primären und sekundären Amine ganz analog verläuft. Ebenso schwer verständlich wäre nach dieser Formel die Umlagerung bei der Spaltung des Dimethylacetamids nach der Rk.:  $CH_3C(OCH_3):N \cdot CH_3 + H_2O = CH_3COOH + NH(CH_3)_2$ . Vf. hält daher an der alten Formel  $CH_3CONH_2$ . Was den Umstand anbelangt, daß Tafel <sup>2)</sup> aus dem Ag-Salz des Benzyl- und Äthyljodids nicht Äthylbenzamid,  $C_6H_5CO \cdot NHC_2H_5$ , sondern Imidoäther,  $C_6H_5C(OC_2H_5):NH$ , erhalten hat, so erklärt ihn der Vf. durch eine vorhergegangene Anlagerung von  $C_2H_5J$  an  $C_6H_5CONHAg$ , vgl.

<sup>1)</sup> Bull. soc. chim. [3] 23, 430—437. — <sup>2)</sup> J. russ. phys.-chem. Ges. 35—40. — <sup>3)</sup> Ber. 23, 102; JB. f. 1890, S. 1755.

diär die Verb.  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CJ}-\text{NHAg}$  bildet, aus der durch  $\text{AgJ}$ -  
 $\text{OC}_2\text{H}_5$   
 die Verb.  $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}(\text{OC}_2\text{H}_5)=\text{NH}$  entsteht. *Lw.*

gesellschaft für Anilin-Fabrikation in Berlin. Ver-  
 arstellung von Alphoxylacetamiden. [D. R.-P. Nr. 108342]<sup>1)</sup>.  
 hält *Alphoxylacetamide*, wenn man *Chloracetamid* mit den  
 iger Alphole zur Rk. bringt. Hergestellt wurden die Alph-  
 le aus Phenol, Guajacol,  $\alpha$ -Naphtol,  $\beta$ -Naphtol, p-Nitrophenol,  
 und Tribromphenol. *Oett.*

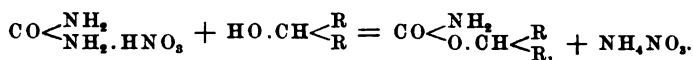
richs und G. Beckurts. Zur Kenntniss der Rhodanessig-  
 Wie Frerichs<sup>3)</sup> nachgewiesen hat, existieren die Rhodane-  
 in Verbb., welche zwei isomeren Rhodanessigsäuren an-  
 ff. haben gefunden, daß bei Einw. von Rhodankalium auf  
 ethane zunächst die *Isorhodanacetylurethane* sich bilden,  
 Erhitzen ihrer Lsgg. in die *normalen Rhodanacetylurethane*  
 Diese Verbb. sind voneinander sehr verschieden, unter  
 en die Isoverbb. mit Alkali tief rotgelbe Lsgg., welche beim  
 S und HCN entwickeln, während die normalen Verbb. beim  
 mit Alkali Thioglycolsäure liefern. Weiter haben Vff. ge-  
 die von Claesson<sup>4)</sup> beschriebenen Salze und Ester der  
 säure nicht Verbb. der normalen Säure, sondern der Iso-  
 säure sind, und daß die freie Säure ein Gemisch aus den  
 en ist, während das Amid der normalen Säure entspricht.  
 rb. beschreiben Vff. *Isorhodanacetamid*,  $\text{SCN} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CONH}_2$ ,  
 alium und Chloracetamid. Kann in enorm großen Kristallen  
 den, Smp. 115°, ll. in heißem A. und W. Von Alkali wird  
 $\text{H}_2\text{S}$  und HCN zersetzt. *Ht.*

richs und H. Beckurts. Zur Kenntniss der Rhodanessig-  
 Vff. haben beim weiteren Studium der Rhodanessigsäuren  
 ß die Verb., welche sie als *Isorhodanacetamid* beschrieben  
 iges Ref.), mit dem von Miolati<sup>6)</sup> dargestellten *Sulfocyan-*  
 ntisch ist, und daß sein Umlagerungsprod., sowie auch die  
 essigester und  $\text{NH}_3$  entstehende Verb. nicht normales  
 mid, sondern *Thiohydantoin* ist. Auch die übrigen als  
 r normalen Rhodanessigsäure angesprochenen Verbb. sind  
 re des Thiohydantoin. Die Rhodanacetylurethane sind  
 incarbonsäureester, Rhodanacetylmethylharnstoff ist Thio-  
 rbomethylamid usw. Es existieren wahrscheinlich überhaupt  
 le Rhodanessigsäure und keine Verbb. derselben. Die Verbb.  
 anessigsäure sind einer mol. Umlagerung fähig, wobei Thio-  
 entstehen. *Ht.*

nfabriken vorm. Fr. Bayer u. Co. in Elberfeld. Ver-  
 arstellung von Carbaminsäureestern sekundärer Alkohole.  
 114396]<sup>7)</sup>. — Durch Einw. der Salze des Harnstoffs oder,  
 weniger vorteilhaft, des Harnstoffs selbst auf gewisse sekun-

tbl. 21, 387. — <sup>1)</sup> Arch. Pharm. 238, 9—15. — <sup>2)</sup> JB. f. 1899,  
<sup>3)</sup> JB. f. 1877, S. 681. — <sup>4)</sup> Arch. Pharm. 238, 317—320. —  
 7, S. 975. — <sup>7)</sup> Patentbl. 21, 1475.

däre Alkohole erhält man *Urethane*, welche eine wesentlich intensivere schlafferregende Wirkung zeigen als das gewöhnliche Urethan:



In Anwendung gelangten folgende sekundäre Alkohole: Methyläthylcarbinol, Diäthylcarbinol, Methylpropylcarbinol, Methylisopropylcarbinol, Äthylpropylcarbinol, Äthylisopropylcarbinol, Methylbutylcarbinol, propylcarbinol. Oett

H. Flemming. Darstellung von Harnstoff aus Guanidin<sup>1)</sup>. Seitdem Guanidinsalze in reinem Zustande im Handel zu mäßigen Preisen zu haben sind, verdient die Darstellungsweise des Harnstoffs aus Guanidin durch Kochen mit Ba(OH)<sub>2</sub> Beachtung. Die Operation ist einfach und das Prod. sehr rein. Hat man Guanidinsulfat oder -carbonat als Ausgangsmaterial verwendet, so braucht man nur filtrieren und erhält beim Eindampfen des Filtrats direkt einen technisch reinen Harnstoff. Ht

Wl. Gulewitsch. Zur Frage nach dem Chemismus der vitalen Harnstoffbildung. I. Einleitung<sup>2)</sup>. — Vf. ist zu der Ansicht gekommen, daß die Harnstoffbildung im tierischen Organismus in verschiedener Weise geschieht, und daß also die meisten der diesbezüglichen Theorien eine gewisse Berechtigung haben. Ht

Julius Stieglitz und R. H. McKee. Über Methylisoharnstoff. — Wie Vf. früher mitgeteilt<sup>3)</sup>, bildet sich das HCl-Salz des Methylisoharnstoffs, NH<sub>2</sub>.C(OCH<sub>3</sub>):NH, aus Cyanamid und Methylalkohol. Einw. von HCl. Durch Einhaltung gewisser Bedingungen läßt sich das Salz der freie Äther mit KOH isolieren. Er bildet eine kristallisierte Masse, Smp. 44 bis 45°, Sdp.<sub>11</sub> 83°. Besitzt stark basische Eigenschaften. Spaltet beim Erhitzen auch mit sehr verd. HCl Methylchlorid ab. Äthylisoharnstoff, NH<sub>2</sub>.C(NH).OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, Smp. 42°, Sdp.<sub>15</sub> 95 bis 96°. Die Harnstoffäther können als Aminourethane betrachtet werden. Ht

C. Harries und Maurus Weiss. Über eine Darstellungsweise des Hydantoins<sup>4)</sup>. — Der salzsaure Glycocolläthylester setzt sich mit K-Cyanat in wäss. Lsg. zu Hydantoin säureäthylester, NH<sub>2</sub>.CO.NH.CO<sub>2</sub>C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, um, Nadeln, Smp. 135°, aus welchem beim Schmelzen oder Eindampfen mit HCl Hydantoin gewonnen wird. Die Rkk. gehen schnell und fast quantitativ vonstatten, und die Methode eignet sich vorteilhaft zur Darst. des Hydantoins. Ht

Wilhelm Traube in Berlin. Verfahren zur Darstellung eines Guanidin- und eines Pyrimidinderivates. [D. R.-P. Nr. 115 253]<sup>5)</sup>. Durch Einw. von Guanidin auf Cyanessigsäureäthylester in alkoh. Lsg. entstehen Cyanacetylguanidin und Imidomalonylguanidin, das auch 2,4-Diamino-6-oxypyrimidin bezeichnet werden kann. Ersteres kristallisiert aus der alkoh. Rk.-Fl., während das Pyrimidinderivat gelöst bleibt. Oett

<sup>1)</sup> Chemikerzeit. 24, 56. — <sup>2)</sup> Zeitschr. physiol. Chem. 30, 523—525. — <sup>3)</sup> Ber. 33, 1517—1519. — <sup>4)</sup> Daselbst, S. 807; vgl. diesen JB., Kap. Anilin. — <sup>5)</sup> Ber. 33, 3418—3420. — <sup>6)</sup> Patentbl. 21, 1561.

regor. Beiträge zur Physiologie des Kreatinins. I. Mit-  
Grund seiner Untersuchungen stellt Vf. die Hypothese  
*tinin* ein Prod. eines spezifischen Muskelstoffwechsels,  
die die Tätigkeit dieses Organs begleitende Dissimi-  
ntteile sei. *Ht.*

wantke. Zur Kristallform des Histidindichlorids<sup>2)</sup>.  
n der Kristalle des *Histidindichlorids* und der des  
ds hat Vf. zwischen denselben eine Morphotropie an-  
ristalle des ersteren sind indessen kristallwasserfrei,  
st die Übereinstimmung als auf Isomorphie beruhend,  
Mol. HCl bei dem Dichlorid die Rolle des Kristall-

*Ht.*

Über die Bildung von Arginin in den Koniferen<sup>3)</sup>.  
n entsteht *Arginin* nicht allein durch Zers. der Pro-  
etisch auch aus den Ammoniumsalzen und Nitraten.  
wird durch Assimilation der Ammoniumsalze nur  
r Arginin gebildet. Die synthetische Argininbildung  
d im diffusen Tageslicht. Im Dunkeln häuft sich  
Keimlingen der Koniferen an, im vollen Tageslicht  
stadium, dann nimmt es bei weiterer Belichtung  
hrt sich im Dunkeln wieder. In Ggw. mineralischer  
mwandlung in Proteide durch das Licht begünstigt.  
in den Keimlingen enthaltenen Arginins entsteht  
Zers. der Reserveproteide, ein anderer Teil scheint  
g anderer Amidoverbb. zu resultieren. *Tr.*

in Beitrag zur Kenntnis des Arginins<sup>4)</sup>. — Bei  
f die aus den Samen von *Cryptomeria japonica*,  
*Ginkgo biloba* dargestellten Proteide bilden sich  
denen das *Arginin* bemerkenswert ist. Die etio-  
a *Cryptomeria* und *Pinus* liefern neben anderen  
wiegend Arginin, während es aus den Schößlingen  
ringer Menge erhalten wird. Die Proteide aus  
ingen sind vermutlich dieselben. *Tr.*

a und A. Jochelsohn. Zur Frage nach dem  
Harnstoffbildung. II. Über das Vorkommen von  
— Zur experimentellen Bekräftigung der Ver-  
stoff durch hydrolytische Spaltung der Eiweiß-  
ntsteht, war es von Interesse, das *Arginin* als  
teil des Tierorganismus aufzufinden. Aus den  
f. geht hervor, daß die Ochsenmilz diese Base  
m erstenmal als ein Bestandteil des Organismus

*Ht.*

ige Bemerkungen über das Arginin<sup>5)</sup>. — Wie  
igen, liegt kein Grund mehr vor, eine Ver-  
dem tierischen und dem pflanzlichen *Arginin*

Chem. 31, 98—118. — <sup>1)</sup> Dasselbst 29, 492. —  
f Agriculture 4, 25—67; Ref. Chem. Centr. 71,  
College of Agriculture 4, 1—23; Komaba Tokio;  
126. — <sup>2)</sup> Zeitschr. physiol. Chem. 30, 533—538.  
3.



anzunehmen. Die verschiedenen Angaben über *Argininchlorid* beruhen darauf, daß es mit und ohne Kristallwasser kristallisieren kann. Nachdem W. oder A. als Lösungsmittel angewandt wird, *Argininchlorid* kristallisiert, unabhängig von der Herkunft der Base, mit 3 H<sub>2</sub>O. W. und schm. bei 112 bis 114°. Die gegen Mercurinitrat beobachtete Verschiedenheit ist wohl auf eine Verunreinigung zurückzuführen.

Martha Anna Whiteley. Über das Oxim des Mesoxamid (einige verwandte Verbindungen)<sup>1)</sup>. — Die Verb., welche bei Einwirkung von Nitrosylchlorid auf Malonamid entsteht, ist ein *Oxim*, (CO.NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>.OH, Smp. 187°, l. in W. mit saurer Rk. *Acetylverb.*, C<sub>3</sub>H<sub>4</sub>N<sub>3</sub>O<sub>5</sub>(C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>O)<sub>2</sub>, Smp. 190°. *Ag-Salz*, C<sub>3</sub>H<sub>4</sub>N<sub>3</sub>O<sub>5</sub>Ag. *Äthylverb.*, C<sub>3</sub>H<sub>4</sub>N<sub>3</sub>O<sub>5</sub>(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>O)<sub>2</sub>, Smp. 150 bis 151°. Das Oxim kann auch aus Malonamid bei Einw. von N<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, sowie aus Dibrommalonamid und Hydroxylamin gewonnen werden. Wirkt salpetrige Säure auf das Oxim ein, so entsteht ein *Pseudonitrol*, (CONH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>C(NO)NO<sub>2</sub>, Smp. 215 bis 220°, l. in W., und als Endprod. Oxalsäure. Durch Behandlung mit HJ wird das Oxim zu *Aminomalonamid*, (CONH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CH.NH<sub>2</sub>, red. Das *Oxim Brenztraubensäureamids*, CH<sub>3</sub>.C(N.OH).CONH<sub>2</sub>, entsteht durch Einwirkung von NH<sub>3</sub> auf das Oxim des Brenztraubensäureesters, Smp. 176 bis 177°, wl. in kaltem, ll. in heißem W. Ähnelt dem Oxim des Mesoxamid, gibt aber nicht gelbe Alkalisalze und erzeugt mit FeSO<sub>4</sub> eine blaue Färbung. Durch gleichzeitige Einw. von NH<sub>3</sub> und Hydroxylamin wird Brenztraubensäureester gewinnbar man nicht das Oxim, sondern *Hydroxamsäure*, CH<sub>3</sub>.C(N.OH).C(N.OH).OH, Smp. 143°. Versetzt man Oxime aus Succinamid durch Einw. von Nitrosylchlorid oder salpetrige Säure zu gewinnen, verliefen resultatlos.

S. Popoff. Über l-Asparagin<sup>2)</sup>. — Die Kristalle von l-Asparagin zeigen zwei Typen. Die beobachteten Formen sind: {001}, {010}, {011}, {021}, {101}, {111} und eine neue Form {102}. Alle Spiegelebenen sind linke. Die durch HCOOH, Weinsäure oder W. und HCl erhaltene Ätzhöhle auf den Prismenflächen und Pinakoiden besitzen sechsseitige Hemiëdrie.

A. A. Ferro. Über die Kristallform des Tetraacetylhydrazids — Das *Tetraacetylhydrazid*, (CH<sub>3</sub>CO)<sub>4</sub>N<sub>2</sub>, bildet aus A. rhombische Kristalle,  $a:b:c = 0,7355:1:0,5570$ .

## Analyse des Harns.

Jules Amann. Studium der numerischen Beziehung zwischen Dichte und dem Gewicht von festen Stoffen in Lösung von Urin. Auf Grund seiner Versuche kommt Vf. zu folgenden Schlüssen. Berechnung der Menge fester, im Urin gelöster Stoffe als Funktion der Dichte. D. mittels eines Koeffizienten, wie ihn z. B. Haeser vorschlägt, gibt in einer sehr großen Anzahl von Fällen falsche Resultate. Nach Vf. ist es besser sich für einen künstlichen Urin die Formel  $S = 6,4 + 1,02 P + 0,0001 P^2$

<sup>1)</sup> Chem. Soc. J. 77, 1040—1046. — <sup>2)</sup> Zeitschr. Krist. 32, 503—505.

<sup>3)</sup> Riv. di Mineral. Padua 18, 75—78; Ref. Zeitschr. Krist. 32, 505.

<sup>4)</sup> Schweiz. Wochenschr. Pharm. Chem. 38, 141—146.

den Wert des Koeffizienten  $\alpha = S/P$  gibt:  $\alpha = 2,2$   
 0,00105  $P_2$ . Wendet man diese Formeln auch für  
 an, so erhält man in der Mehrzahl der Fälle be-  
 ate. Da die genaue Bestimmung der gesamten, im  
 e lang und schwierig ist, auch zu beträchtlichen Irr-  
 an, so wäre es vorzuziehen, für das Gew. von quanti-  
 testen Stoffen das Gew. von Stoffen einzusetzen, welches  
 O. des Urins berechnet ist. Diese D. kann leicht und  
 erden, man nimmt dieses berechnete Gew. an, um  
 von verschiedenen anderen normalen oder anormalen  
 Etwas Ähnliches ist z. B. schon bei der Wein-, Bier-  
 n Gebrauch.

Tr.

Über die Absorption von freiem Sauerstoff durch  
 1). — Aus den Untersuchungen des Vfs. geht her-  
 chliche Harn mehr Sauerstoff absorbiert, als der  
 in W. entspricht. Die Harnbestandteile werden  
 uerstoff oxydiert, und der Harn ist also eine redu-  
 h er aus arteriellem Blut sezerniert wird. Bei der  
 Acidität des Harns nicht vermehrt. Die Menge des  
 Harn entspricht der Löslichkeit des Gases in reinem  
 gelösten  $\text{CO}_2$  wechselt zwischen 28 und 84 ccm im

Ht.

Bemerkungen über die Acidität des Harns<sup>2)</sup>. —  
 rschiedener Säureindikatoren, Methylorange, Lack-  
 lein, lassen sich bei der Titration verschiedene  
 oder die verschiedenen Säuren des Harns be-  
 züglichen Beobachtungen können diagnostische

Ht.

Zur Aciditätsbestimmung des Urins<sup>3)</sup>. — Vf. hat  
 d vorgeschlagenen Methoden der Acidimetrie des  
 n die Anwendung der verschiedenen Indikatoren  
 a. zu dem Ergebnis, daß Phenolphthalein der einzige  
 plötzlich und scharf eintretende Rk. gibt. Ht.

itz. Kritische Bemerkungen über die Rosinsche  
 ng der reduzierenden Kraft des Harns usw.<sup>4)</sup>.  
 nsche Methode nachgeprüft und gefunden, daß  
 rteilung des Oxydationsbestrebens unter physio-  
 verwerthen läßt.

Ht.

a. Eine Methode zur Bestimmung der reduzie-  
 , des Blutes und anderer Körperflüssigkeiten<sup>5)</sup>.  
 e ausgebildet, um die reduzierende Kraft tieri-  
 es Harns, zu bestimmen unter Anwendung von  
 tionsmittel und Methylenblau als Indicator. Das  
 bt infolge Reduktion seine Farbe. Bei Zusatz  
 n erst die reduzierenden Stoffe oxydiert, und  
 Farbe des Methylenblaus wieder auf. Ht.

547—552. — <sup>2)</sup> Daselbst, S. 552—553. — <sup>3)</sup> Zeitschr.  
 49. — <sup>4)</sup> Münch. med. Wochenschr. 47, 425—426;  
 5. — <sup>5)</sup> Münch. med. Wochenschr. 46, 1456—1457;  
 8.

J. H. Long. Über die Beziehung des Reduktionsvermögens normalen Harns zu der Menge gewisser vorhandener stickstoffhaltigen Verbindungen<sup>1)</sup>. — Für seine Untersuchungen benutzte Vf. eine Mischung von kristallisiertem  $\text{CuSO}_4$  (8,166 g),  $\text{NaOH}$  (15 g), Glycerin (25 ccm) und  $\text{NH}_3$ , D. 0,9 (350 ccm), mit W. zu 1 l aufgefüllt. Eine solche Mischung oxydiert auch Kreatinin so gleichmäßig wie Zucker, indem auf 1 M. Kreatinin 2 Moll.  $\text{CuO}$  verbraucht werden, weshalb die gewöhnlich angenommene Gleichung für die Oxydation der Base zu Oxalsäure Methylguanidin hier nicht zutreffend ist. Auch die Harnsäure oxydiert glatt unter Verbrauch von  $1\frac{1}{2}$  O oxydiert. Vf. hat 24 verschiedene normale Harnen untersucht. Das totale Reduktionsvermögen entsprach durchschnittlich 3,31 g Traubenzucker pro Tag, von denen 1,54 g auf Rechnung von Kreatinin und Harnsäure zu setzen sind, so daß das Maximum 1,77 g Zucker vorhanden sein können. Die mittlere Menge des Harnstoffs fand Vf. zu 29,75 g pro Tag, die des Kreatinins zu 1,6 g und die der Harnsäure zu 0,799 g. Die tägliche Harnmenge betrug im Mittel 1167 ccm.

Eugen Petry. Über die Bestimmung von leicht abspaltbarem Schwefel durch den Harn<sup>2)</sup>. — Durch Fütterungsversuche hat Vf. versucht die Frage zu beantworten, ob die Menge des leicht abspaltbaren Schwefels (Schulz<sup>3)</sup>) von Menge und Art der Nahrung abhängig ist. Vf. findet, daß diese Menge, welche übrigens bei verschiedenen Tierspezies sehr wechselt, nicht als Zers.-Prod. der Nahrung, sondern als Sulfidwechselprod. anzusehen ist.

R. O. Neumann. Der Einfluß größerer Wassermengen auf die Stickstoffausscheidung beim Menschen<sup>4)</sup>. — Aus den Versuchen von Vfs. ergibt sich als Resultat die Bestätigung der Anschauung, wonach die durch plötzliche erhöhte  $\text{H}_2\text{O}$ -Einfuhr bedingte vermehrte N-Stickstoffausscheidung als eine vermehrte Auslaugung der Gewebe anzusehen ist.

Meinhard Pfaundler. Über ein Verfahren zur Bestimmung des Amidosaurestickstoffs im Harn<sup>5)</sup>. — Die Untersuchung erstreckt sich auf folgende Analysen: 1. Bestimmung des Gesamtstickstoffs; 2. Bestimmung des durch Phosphorwolframsäure fällbaren Stickstoffs; 3. Bestimmung des leicht abspaltbaren Stickstoffs aus dem Phosphorwolframsäurefiltrat; 4. Bestimmung des schwer abspaltbaren Stickstoffs aus diesem Filtrat.

Arthur Keller. Organische Phosphorverbindungen im Säuglingsharn; ihr Ursprung und ihre Bedeutung für den Stoffwechsel<sup>6)</sup>. — Aus den 13 vom Vf. gemachten Versuchen schwankte die Menge des ausgeschiedenen Gesamtphosphors zwischen 0,0618 und 0,8510 g und die des organisch gebundenen Phosphors zwischen 0,00218 und 0,0101 oder auf 100 Tle. Gesamtphosphor 0,51 bis 9,9 Proz. organischer Phosphor. Die organischen P-Verbb. scheinen nicht aus der Nahrung sondern aus den Körperbestandteilen zu stammen.

H. Imbert und E. Badel. Ausscheidung des Natriumkakodyls durch den Harn nach Aufnahme auf gastrischem Wege<sup>7)</sup>. — Einer

<sup>1)</sup> Amer. Chem. Soc. J. 22, 309—327. — <sup>2)</sup> Zeitschr. physiol. Chem. 30, 45—60. — <sup>3)</sup> Dasselbst 25, 16; vgl. JB. f. 1898, S. 2632. — <sup>4)</sup> Hyg. 36, 248—263; Ref. Chem. Centr. 71, I, 558. — <sup>5)</sup> Zeitschr. physiol. Chem. 30, 75—89. — <sup>6)</sup> Dasselbst 29, 146—184. — <sup>7)</sup> Compt. rend. 130, 581—

g reines Natriumkakodylat ( $= 0,09374 \text{ g As}$ ) eingenommen, ausgeschiedene As-Menge im *Harn* bestimmt wurde. Es ein von Vffn. ausgearbeitetes Verfahren. Im Laufe des wurden  $0,0359 \text{ g As}$  ausgeschieden, am zweiten Tage . Noch nach 28 Tagen waren Spuren von As im Harn *Ht.*

olles und Ferdinand Winkler. Über die Beziehungen ns zum Bluteisen<sup>1)</sup>. — Als Mittelzahl für die tägliche dung im *Harn* bei Erwachsenen fanden Vff.  $8 \text{ mg}$  und als 1 l Harn  $5,8 \text{ mg}$ . Als Eisenkoeffizient wird das Verhältnis Prom. für Blut und Harn gefundenen Zahlen für Eisen si die Fe-Menge in 1 l Harn gleich 1 gesetzt wird. Beim wachsenen beträgt der Koeffizient im Mittel  $104,6$ , sinkt isch sehr herab, namentlich bei *Anaemia gravis*. *Ht.*

cher und W. L. Jung. Eine einfache und zuverlässige quantitativen Bestimmung des Quecksilbers im Harn<sup>2)</sup>. — rd mit Kaliumchlorat und Salzsäure behandelt, wobei die abstanz größtenteils zerstört, das Hg in  $\text{HgCl}_2$  verwandelt mit Zinnchlorür red. wird. Der abfiltrierte Niederschlag ls mit Kaliumchlorat und  $\text{HCl}$  behandelt und das  $\text{HgCl}_2$  wird durch besondere Filtrieramalgamiertröhrchen, welche st, worin noch feine Goldkörnchen verteilt sind, filtriert. nsten Spuren von Hg werden hierbei zurückgehalten. *Ht.*

er. Zur quantitativen Bestimmung des Quecksilbers im n der Methode von Schumacher und Jung vermißt man Nachweis, daß der Glühverlust des Filtrieramalgamier- klich von Quecksilber und nicht von anderen flüchtigen errührt. Vf. hat die Methode in dieser Hinsicht durch Vorrichtung ergänzt. *Ht.*

Jolles. Eine einfache und zuverlässige Methode zur Bestimmung des Quecksilbers im Harn<sup>3)</sup>. — Der Grund, macher und Jung nach der Methode des Vfs. keine über- Resultate erhalten haben, liegt in der Verwendung von at genügend großer Oberfläche. Am besten wird das Gold s galvanisch niedergeschlagenen Überzuges verwendet. *Ht.*

Jolles. Über eine schnelle und exakte Methode zum n Quecksilber im Harn<sup>4)</sup>. — Vf. hat die von ihm aus- ethode zur Bestimmung des Quecksilbers im *Harn* durch von vergoldetem Platinblech statt des gekörnten Goldes, Benutzung von  $\text{H}_2\text{S}$ -W. zum Nachweis des Quecksilbers h) vereinfacht und verbessert. *Ht.*

ich Eschbaum. Über eine neue klinische Methode zur Bestimmung von Quecksilber im Harn und die Ausschei- Metalls bei mit löslichem metallischen Quecksilber be-

experim. Pathol. u. Pharmakol. **44**, 464—476; Ref. Chem. Centr. <sup>1)</sup> Zeitschr. anal. Chem. **39**, 12—17. — <sup>2)</sup> Dasselbst, S. 358—359. <sup>3)</sup> experim. Pathol. u. Pharmakol. **44**, 159; Ref. Chem. Centr. **71**, 1, <sup>4)</sup> tschr. anal. Chem. **39**, 230—237; Wien. Akad. Ber. **109**, II b,

handelten Kranken<sup>1)</sup>. — Bei dem vom Vf. ausführlich beschriebenen Verfahren wird das im Harn befindliche Hg an Cu gebunden, von letzterem durch Erhitzen getrennt und mit einem Silberplättchen amalgamiert. — Beiluetischen Patienten, die mit 10%igem Unguentum Hydrargyr. colloidalis behandelt waren, wurde festgestellt, daß bereits 48 Stunden nach der ersten Einreibung Hg im Harn erschien und nach 6 Wochen nach beendeter Kur nachgewiesen werden konnte.

P. Farup. Über eine einfache und genaue Methode zur qualitativen Bestimmung von Quecksilber im Harn<sup>2)</sup>. — Der Harn wird mit HCl erwärmt, mit Zn-Staub geschüttelt und der auf Asbest abfiltrirte Niederschlag durch HCl und K-Chlorat gelöst. Das Hg wird mit Zn auszufällen und auf Goldasbest aufgefangen.

Julius Malkes. Zur quantitativen Bestimmung des Quecksilbers im Harn<sup>3)</sup>. — Die vom Vf. beschriebene Methode zur Bestimmung des Quecksilbers im Harn ist von Prof. Stukawenkow ausgearbeitet und beruht auf der Tatsache, daß das Quecksilber mit Eiweiß sich sehr leicht verbindet und beim Kochen als Quecksilberalbuminat sich ausscheidet. Die Methode soll einfach und genau sein.

M. Hoehnel. Der Nachweis des Quecksilbers im Harn<sup>4)</sup>. — Der Vf. beschreibt eine Methode, die auch exakte Resultate bei Ggw. von Jod liefert und bei der das Zerstören der organischen Substanz überflüssig ist. Dieselbe besteht darin, daß man den auf  $\frac{1}{4}$  Vol. eingedampften Harn ohne vorheriges Filtrieren mit einigen Gramm CNK  $\frac{1}{2}$  Stunde bei 70° digeriert und in die nunmehr filtrirte braune Fl. 2 bis 3 dünn Cu-Streifen (10 qcm) bringt. Die vor dem Einhängen auf das saureste fältigste gereinigten Cu-Bleche nimmt man nach 2 Stunden heraus, man erkennt die Ggw. von Hg entweder an der Farbe oder bei sehr geringen Mengen durch die von Ludwig empfohlene mit den Blechen ausgeführte Probe, bei der man das Hg in eine Kapillare sublimiert und eventuell dieses mit Jod in HgJ<sub>2</sub> umsetzt. Die Methode wurde hauptsächlich an natürlich sezernierten Hg-Harnen erprobt.

E. Salkowski. Über die Bestimmung der Oxalsäure und das Vorkommen von Oxalursäure im Harn<sup>5)</sup>. — Aus dem zur Hälfte eingedampften Harn wird nach Zusatz von HCl die Oxalsäure mit einem Gemisch von 9 bis 10 Vol. Ä. und 1 Vol. A. extrahiert. Die ätherische gedampfte Lsg. wird mit W. versetzt und die Oxalsäure als Calciumoxalat ausgefällt. In dem von Oxalsäure befreiten Harn läßt sich die Oxalursäure ermitteln durch Eindampfen mit Salzsäure und Bestimmung der Oxalsäure. Bei längerem Eindampfen des Harns ist die Oxalsäure nicht mehr mit Ä. ausziehbar, indem sich jedenfalls Oxalursäure bildet.

V. Arnold. Über Nachweis und Vorkommen der Acetessigsäure im pathologischen Harn<sup>6)</sup>. — Vf. bespricht die Rk. der Acetessigsäure mit Diazoacetophenon und p-Diazobenzolsulfosäure. Auf Grund zahlreicher Untersuchungen gelangte Vf. zu dem Ergebnis, daß eine eigentliche Acetonurie nicht besteht, sondern daß diese auf einer Ausscheidung

<sup>1)</sup> Deutsch. med. Wochenschr. 26, 52—55; Ref. Chem. Centr. 71, I, — <sup>2)</sup> Arch. experim. Pathol. u. Pharmacol. 44, 272—277; Ref. Chem. Centr. 71, II, 213. — <sup>3)</sup> Chemikerzeit. 24, 816. — <sup>4)</sup> Pharm. Zeitg. 45, 126. — <sup>5)</sup> Zeitschr. physiol. Chem. 29, 437—460. — <sup>6)</sup> Centralbl. f. inn. Med. 417—423; Ref. Chem. Centr. 71, II, 345.

(Diacetarie) beruht, deren Menge jedoch zu gering  
 die Rk. mit  $\text{FeCl}_3$  zu liefern. *Ht.*

Blumenthal. Zur Methode der Hippursäurebestim-  
 Vf. beschriebene und für die Fragen der Praxis befür-  
 schließt sich an das Salkowskische Verfahren an. *Ht.*  
 und C. Neuberg. Über den Nachweis gepaarter  
 ihr Vorkommen im normalen Harn<sup>2)</sup>. — Es wurden  
 ger, menthol- und thymolglucuronsäurehaltiger Harn  
 it Bleiessig ausgefällten Säuren wurden mit  $\text{HCl}$  im  
 und die freie Glucuronsäure als Bromphenylhydrazin-  
 (starke Linksdrehung), charakterisiert. Nach dieser  
 der Nachweis der Glucuronsäure in einwandfreier  
 doch nur, wenn der Harn erheblichere Mengen ge-  
 re enthält. Vf. haben auch nachgewiesen, daß diese  
 Form ein normaler Harnbestandteil, und zwar  
 hol, zum kleineren Teil an Indoxyl bzw. Skatoxyl

*Ht.*

Über die Bedeutung der Glucuronsäure für die  
 im Harn<sup>3)</sup>. — Wenn gewisse gepaarte Glucuron-  
 anden sind, reagieren sie mit Phenylhydrazin ganz  
 ume, und es können also unter Umständen Ver-  
 n. Der Wert der Hydrazinprobe zum Nachweis  
 wird aber dadurch für den mit den Verhältnissen  
 nicht wesentlich geschmälert. Durch die Gärungs-  
 eifel beseitigt werden.

*Ht.*

Über die quantitative Bestimmung des Harnstoffs  
 at die Freund-Töpfersche Methode auf ihre  
 und gefunden, daß sie gute Resultate liefert, daß  
 e Zwecke in ihrer Ausführung zu umständlich ist.  
 e Methode dadurch abgekürzt, daß er im Nieder-  
 xalat den Stickstoff, statt nach Kjeldahl, einfach  
 stimmt.

*Ht.*

. Über die Harnstoffbestimmung im Harn<sup>5)</sup>. —  
 gsmethode von Mörner-Sjöqvist ist infolge der  
 im Harn ungenau. Mit Rücksicht hierauf hat  
 abgeändert, daß nur der Harnstoffstickstoff be-

*Ht.*

inisches Urometer mit direkter Ablesung<sup>6)</sup>. —  
 änderte Anordnung bei dem Urometer von Dan-  
 e Gas verdrängt ein entsprechendes Vol. der Fl.  
 g kann direkt abgelesen werden. 0,4 ccm Gas  
 n.

*Ht.*

Ein neues Urometer zur klinischen Bestimmung  
 bespricht die Nachteile zunächst, die dem Uro-

d. 40, Heft 3—4; Ref. Chem. Centr. 71, II, 447.  
 chem. 29, 256—273. — <sup>2)</sup> Berl. klin. Wochenschr.  
 tr. 71, I, 284—285. — <sup>4)</sup> Zeitschr. anal. Chem. 39,  
 physiol. Chem. 31, 381—388. — <sup>5)</sup> Ann. Chim. anal.  
 m. Centr. 71, I, 486. — <sup>7)</sup> Schweiz. Wochenschr.  
 05.

meter von Southall anhaften, und kommt dann auf die Vorzüge sprechen, welche das von ihm konstruierte neue Modell besitzt. Es ist eingeteilt in ccm (jeder ccm ist in  $\frac{1}{5}$  ccm geteilt), die Teilung geht auf 15 ccm, was 34 bis 35 g Harnstoff entspricht. Ferner ist es mit einem festen Fuß versehen, und die zum Abmessen des Urins dienende Pipette besitzt zwei Marken zu 1 und 2 ccm. Der Gebrauchsmodus bei dem App. ist derselbe wie beim Urometer von Southall, der Urin wird mit BrONa im App. zusammengebracht und aus dem entwickelten Gas nach einer Tabelle unter Berücksichtigung der Temperatur die Harnstoffmenge berechnet.

André Job. Über ein neues Prinzip des Urometers<sup>1)</sup>. — Bei diesem Verfahren wird die Rk. und Bestimmung bei derselben Temperatur in einem 150 ccm fassenden länglichen Kölbchen ausgeführt, dessen seitliches Ansatzrohr mit einem Manometer von geringem Durchmesser verbunden ist. In den Hals des Kölbchens ist eine Pipette eingeschlossen, die graduirt und oben mit einem Stopfen verschließbar ist. In das Kölbchen bringt man ein bestimmtes Vol. (10 ccm) der Harn-Lsg., der man eine Spur Glucose zusetzt, in die Pipette ein bekanntes Vol. Harn, der zweckmäßig vorher verd. war. Das Hg-Niveau im Manometer wird vor und nach dem Ausfließenlassen des Urins abgelesen. Die am Manometer beobachtete Ablesung gibt, mit einem Koeffizienten multipliziert, das entwickelte N. Der Koeffizient ist  $\frac{V \cdot d}{760} \cdot \frac{1}{1 + \alpha t}$ , wo  $d$  die D. v. Harn ist,  $t$  die Temperatur,  $V$  das frei gewordene Vol. bedeutet.

L. Garnier und L. Michel. Einfluß der Glucose auf die Bestimmung des Harnstoffs mit Hypobromit<sup>2)</sup>. — Die Versuche der Autoren lehrten, daß Zusatz von Glucose zu einer Lsg. von Harnstoff oder Harnsäure eher schädlich als vorteilhaft ist, wenn man den Harnstoff mit BrONa bestimmen will. BrONa gibt mit Glucose eine starke Wärmewirkung, und dem aufgefundenen N ist CO<sub>2</sub> beigemischt, wenn man in Ggw. eines großen Überschusses von Alkali arbeitet. Weiterhin geht hervor, daß es bis jetzt keinen Weg gibt, durch BrONa allen Harnstoff-N frei zu machen. Es lassen sich jedoch für die Praxis genügend genaue Resultate erzielen, wenn man einen Kontrollversuch mit reiner Harnstofflsg. (3 Proz.) ausführt. Hat man 2 ccm Harn verwendet und entspricht  $V'$  dem Vol. des hieraus entwickelten N, das Vol.  $V$  dem N aus reiner Harnstofflsg., so findet man die in 1 l Harn enthaltene Harnstoffmenge nach der Formel:

$$p = 0,06 \times \frac{V'}{V} \times \frac{1000}{2} = 30 \cdot \frac{V'}{V}.$$

Die als Vergleichsfl. angewandte Harnstofflsg. hält sich im Dunkeln mindestens 8 Tage und kann durch Neßlers Reagens rasch auf ihre Verwendbarkeit geprüft werden.

E. Senft. Einige seltenere Formen der Harnsäure<sup>3)</sup>. — In den Abbildungen veranschaulicht Vf. einige seltenere Formen von Harnsäure.

<sup>1)</sup> J. Pharm. Chim. [6] 12, 417—420. — <sup>2)</sup> Dasselbst, S. 53—60.  
<sup>3)</sup> Pharm. Post 33, 273—274.

Harnsedimente aus dem *Harn* von gesunden und auch von Kranken stammen.

*Tr.*

Voll. Über die Fällbarkeit der Harnsäure durch Chlorbaryum. Vf. weist nach, daß der durch Chlorbaryum in neutralen Harn gefällende Niederschlag nur einen Bruchteil der vorhandenen Harnsäure enthält, dafür aber andere stickstoffhaltige Körper ausfällt. Die Anwendung des Chlorbaryums zur Bestimmung der Harnsäure (nach Geelmuyden) ist also absolut unzulässig. *Ht.*

Voll. Bestimmung der Harnsäure<sup>2)</sup>. — Zur Bestimmung der Harnsäure im *Harn* gibt Vf. zu 250 ccm des letzteren NaOH im Ueberschuß zugeben und nach dem Absetzen des Niederschlages die klare Flüssigkeit mit Asbestpulver, filtriert und sammelt 200 ccm des klaren Filtrates ab. Er gibt er 20 ccm einer Zn-Lsg. [30 ccm ZnSO<sub>4</sub> (1:3), 10 ccm 40 ccm gesättigte Sodalsg.] zu dem Filtrat und filtriert. Der gesammelte und gewaschene Niederschlag wird nach dem Trocknen in einer Porzellanschale mit 2 bis 3 ccm einer mit reiner Salzsäure versetzten HCl versetzt und die nach dem Abkühlen abfiltrirte Flüssigkeit gesammelt, getrocknet und gewogen. *Tr.*

Voll. Über eine einfache und zuverlässige Methode zur Bestimmung der Harnsäure, sowie der Purinbasen (Alloxurine). — Vf. bespricht die chemische Konstitution der Purinbasen und erläutert das Vorkommen dieser Stoffe im *Harn*. Harnhypoxanthin, Adenin sind Spaltungsprodd. des Organismus. Die Purinbasen Derivate stammen ausschließlich aus der Nahrung. Im *Harn* werden solche methylierte Stoffe teilweise entmethyliert. Zur Bestimmung der Purinbasen aus dem *Harn* verwendet man die Oxidation. Dieser Niederschlag wird mit schwefelsaurer Kaliumdichromat versetzt, das Oxidationsgemisch neutralisiert und im Ueberschuß von Bromlauge der N gemessen. Wenn man die Differenz des N im Ammoniumsalz und im Oxidationsgemisch vergleicht, so kann die Menge der Purinbasen aus der Differenz leicht ermitteln. Der N im Harnsäure-N zum Purinbasen-N bewegt sich auch in weiten Grenzen. *Tr.*

Über eine neue zuverlässige Methode zur Bestimmung der Harnsäure im *Harn*<sup>4)</sup>. — Die vom Vf. angegebene Methode ist eine Modifikation des Hopkins-Folinschen Verfahrens und gründet sich auf die Oxydation der Harnsäure durch Permanganat in saurem Medium. Hieraus entstehen ausschließlich Harnstoff und CO<sub>2</sub>. Die chemische Gleichung:  $C_4H_4N_4O_3 + 3O + 2H_2O = 2CO(NH_2)_2 + 2CO_2$ . Der Harnstoff wird mit Bromlauge nach Hüfner bestimmt, der Rest N nach Knopsches Azotometer dient. *Ht.*

Voll. Über die Zusammensetzung von Nierensteinen<sup>5)</sup>. — Operativ entfernte Nierensteine und Uretersteine, die nicht zerlegt waren, qualitativ untersucht. Einen Bestandteil neben Spuren von Verunreinigungen

Chem. 39, 355—357. — <sup>2)</sup> J. Pharm. Chim. [6] 12, 189. — <sup>3)</sup> Post 33, 331—332. — <sup>4)</sup> Zeitschr. physiol. Chem. 29, 189. — <sup>5)</sup> Ber. 109, IIb, 204—236. — <sup>6)</sup> Ber. deutsch. pharm.



enthielten nur 6 Steine, und zwar 2 *Phosphat*, 1 *Harnsäure*, 1 *Xanthin* und 2 *Cystin*. Entgegen der Ansicht Kukulas konnte Vf. konstatieren, daß auch Steine, die wesentlich aus Harnsäure, Uraten, Xanthin bestehen, also nur in saurem Harn entstanden sind,  $\text{CaCO}_3$  enthalten.

N. Schoorl. Über die quantitative Bestimmung von Zucker im Harn<sup>1)</sup>. — Vf. hat das Lehmannsche Verfahren zur quantitativen Zuckerbestimmung im Harn modifiziert. Bei der Bestimmung durch Polarisation ist zu beachten, daß man zum Klären nicht basisches, sondern neutrales Bleiacetat nehmen muß.

J. Eury. Fehlerquelle beim Nachweis des Zuckers im Harn mittels Fehlingscher Lösung<sup>2)</sup>. — Vf. hat nicht selten Harnen angetroffen, welche, obgleich sie reichlich Zucker enthalten, doch keinen roten Niederschlag mit Fehlingscher Lsg. geben. Die Ursache dieser Erscheinung liegt in der Anwesenheit von Kreatininbasen. Diese finden sich in braunen Niederschläge, welcher beim Erkalten der Lsg. entsteht. Experimentell wurde nachgewiesen, daß die Kreatininbasen bei Ggw. Glucose sich mit dem durch Reduktion entstandenen Kupferoxydul verbinden. Die l. Verb. oxydiert sich an der Luft unter Bildung eines braunen Niederschlages (entweder  $\text{CuO}$  oder eine Verb. von  $\text{CuO}$  und Kreatinin).

Margulies. Über die Neumannsche Modifikation der Fehlingschen Phenylhydrazinprobe zum Nachweis von Zucker im Harn<sup>3)</sup>. — Vf. hat die Empfindlichkeit der Neumannschen Probe geprüft. Es gelingt, 0,05 Proz. Zucker durch dieselbe sicher aufzufinden. In mehreren Fällen reichte sie bis zu 0,02 Proz. herab. Infolge der Empfindlichkeit kann die Probe zum Nachweis von Glucosurien geringen Grades Verwendung finden.

Theodor Lohnstein. Über die Dauer der Hefegärung in zuckerhaltigen Urinen<sup>4)</sup>. — Bei Anwendung des Lohnsteinschen Präzisionsgärungssaccharometers erreicht die Gärung bereits nach 3 bis 4 Stunden bei 35° ihr Ende.

Franz Musset. Zum Nachweis des Zuckers im Harn<sup>5)</sup>. — Vf. berichtet über einen besonderen Fall einer Zuckerprobe im Harn, in bekannter Weise ausgeführt, eine Ausscheidung eines lehmfarbenen, sich nicht absetzenden Niederschlages zeigte. Da Harn von demselben Patienten einen Tag später diese Erscheinung nicht mehr zeigte, so vermutet Vf. einen abnormen Harnbestandteil. Als der Harn, um haltbar zu machen, mit 3 Proz.  $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$  versetzt worden war, war obige Ausscheidung vollständig aus.

Dufau. Über einheitliche Methoden zum Nachweis und zur Bestimmung des Zuckers im Harn<sup>6)</sup>. — In einem Vortrage behandelt Vf. zunächst die Vorarbeiten bei der Zuckerprüfung im Harn, die eine Beseitigung der fremden, die Rk. beeinflussenden Prodd. bezwecken. Dann werden folgende Methoden, die zum Nachweis und zur Bestimmung

<sup>1)</sup> Nederl. Tijdschr. Pharm. 11, 359—366; Ref. Chem. Centr. 71, I, 1885. — <sup>2)</sup> Bull. soc. chim. [3] 23, 41—44. — <sup>3)</sup> Berl. klin. Wochenschr. 37, 881—882; Ref. Chem. Centr. 71, II, 1188. — <sup>4)</sup> Münch. med. Wochenschr. 47, 1385; Chem. Centr. 71, II, 1286. — <sup>5)</sup> Pharm. Centr.-H. 41, 599—600. — <sup>6)</sup> Pharm. Post 33, 501—503, 513, 525—528, 541—542, 564, 576—579.

im Harn dienen, besprochen. 1. Oxydationsmethoden, den zur Oxydation des Zuckers auf Kosten von minerali-organischen Substanzen, 2. optische Methode, 3. Gärung, welche nur den Nachweis auf Grund von Farbenrkk. und gewisser, in W. unl. oder schwer l. Glucosederivate in sich

*Tr.*

rich Eschbaum. Über den Nachweis von kleinen Mengen Harn<sup>1)</sup>. — Um sehr geringe Mengen Zucker im Harn nachzudeut sich Vf. der Osazonprobe. Zu diesem Zwecke bringt zsaures Phenylhydrazin und  $\text{CH}_3\text{COONa}$  in einem Reagenz-um zu prüfenden Harn zusammen, schüttelt das verschlossene g. der Reagenzien erfolgt, und bringt dann das lose ver-las in ein sd. Wasserbad, dessen Flamme hierauf entfernt Ganze bleibt über Nacht stehen, und erfolgt dann die che Prüfung der ausgeschiedenen Kristalle. Diese Rk. ge-0,01 Proz. Zucker nachzuweisen, doch gehört eine gewisse azu. In der Hand des Ungeübten ist die Gärungsprobe die lässige Probe, doch läßt sie bei kleinen Zuckermengen im n zur Prüfung entnimmt man beim Patienten am besten üttagessen.

*Tr.*

rober. Quantitative Zuckerbestimmung mit dem Eintauch-<sup>2)</sup>. — Vf. verwendet das Zeiss'sche Refraktometer, das s. und alkoh. Lsgg. von niederem Brechungskoeffizienten t und bei einfacher Handhabung gute Resultate liefert. Er as Prinzip dieses App. ausführlich und empfiehlt ihn zur u Zuckerbestimmung, speziell im diabetischen Harn. Als dem 1 Proz. Zucker entspricht, ergab sich die Zahl 2,9. Bei nmungen hat man also so zu verfahren, daß man die ersungsdifferenz durch 2,9 dividiert, um den Prozentgehalt

Eine beigefügte Tabelle gestattet ein sofortiges Ablesen und Prom.-Gehalts. — Ferner ist das Refraktometer für und Kontrolle von Normallsgg. und für die Bestimmung ehalts von Fll. herangezogen. Den verschiedenen Eiweiß- d verschiedene Brechungskoeffizienten eigen, und es schien lich, bei der Trennbarkeit der einzelnen Eiweißkörper durch rtige Aussalzung den Gehalt der Fll. an den einzelnen rn aus den Brechungskoeffizienten zu berechnen. Genaue en auf diesem Wege sind jedoch noch nicht möglich ge- die Brechungskoeffizienten nicht weit genug voneinander a 1 Proz. Eiweiß im Mittel nur einer Refraktometerdifferenz teilen entspricht. Immerhin soll diese Methode die Esbach- rfe übertreffen und bequemer ausführbar sein. Man säuert en der zu untersuchenden Fl. mit der gleichen Menge sehr ure wenig an, fällt in der einen das Eiweiß durch Aufkochen, e und vergleicht sie refraktometrisch. Dann dividiert man z beider Bestimmungen durch 0,3, um die Promm. Eiweiß

*Bsch.*

n. Zeitg. 45, 288—289. — <sup>2)</sup> Centralbl. f. inn. Med. 21, 201—207; Centr. 71, I, 626.

J. Troeger und W. Meine. Zur quantitativen Bestimmung Zuckers in diabetischem Harn<sup>1)</sup>. — Vff. haben ein Verfahren ausgearbeitet, welches es ermöglicht, bei anormalem, diabetischem Harn den Zuckergehalt desselben auch dann zu bestimmen, wenn solch diabetischer Harn nach dem Kochen mit Fehlingscher Lsg. das  $\text{Cu}_2\text{O}$  sehr fein verteiltem Zustande in der Lsg. enthält. Sie verwenden dabei eine modifizierte Fehlingsche Lsg., welche an Stelle der vorgeschriebenen 173 g Seignettesalz 100 g Glycerin im Liter enthält. Zur quantitativen Bestimmung des Zuckers im Harn werden 60 ccm glycerinhaltigen Cu-Lsg. in einer Porzellanschale mit 5 bis 20 ccm zu untersuchenden Harns (je nach dem Zuckergehalt) 15 Minuten erhitzt, der heiße Schaleninhalt in einen Maßkolben von 100 ccm Inhalt gespült und bis zu der Marke aufgefüllt, welche für eine Temperatur von  $45^\circ$  eingestellt ist. Der warme Kolbeninhalt, welcher das  $\text{Cu}_2\text{O}$  sehr fein verteilter Form suspendiert enthält, wird dann mit Talekräftig durchgeschüttelt und darauf, um ein schnelles Filtrieren zu ermöglichen, gleichzeitig durch zwei dichte Filter filtriert. Ein Teil des erkalteten Filtrats wird abgemessen, der Cu-Gehalt in demselben bestimmt und danach auf die Gesamtmenge, 100 ccm, umgerechnet. Zieht man nun diesen Cu-Gehalt von der in den angewandten 60 ccm enthaltenen Cu-Menge ab, so erhält man diejenige Cu-Menge, welche von dem Harnzucker reduziert ist. Mit Hilfe der Allihnschen Tabellen läßt sich die in dem abgemessenen Vol. Harn enthaltene Zuckermenge und somit der Prozentgehalt des Harns an Zucker leicht feststellen.

W. Ruschhaupt. Über Acetonglycosurie<sup>2)</sup>. — Durch Acetonglycosur vergiftung läßt sich künstliche Glycosurie erzeugen. Diese tritt namentlich beim Einatmen von Acetondämpfen, aber auch bei wiederholter Einführung subcutan, intravenös, per os ein. Der hierbei ausgeschiedene Zucker ist jedenfalls aus den Kohlehydratvorräten des Körpers entstanden, da bei Hungertieren die Glycosurie nur in geringem Grade eintritt.

Yvon. Glycosimeter<sup>3)</sup>. — Zur optischen Bestimmung des Harnzuckers wurde ein Halbschattenapp. so abgeändert, daß er nicht nur für monochromatisches, sondern für Licht jeder beliebigen Quantität brauchbar ist.

G. Edlefsen. Zum Nachweis des Phenetidins im Harn<sup>4)</sup>. — Befürwortet eine Modifikation der Müllerschen Methode zum Nachweis des Phenetidins im Harn durch Überführung in die Diazoverbindung. Behandlung letzterer mit  $\alpha$ -Naphtol in alkalischer Lsg. Das Phenetidindiazot kann nämlich unter Umständen als Ätherschwefelsäure vorkommen, weshalb eine Spaltung durch vorheriges Kochen mit HCl nötig ist.

Brieger. Zur Kenntnis des Wesens der Ehrlichschen Diazoreaktion<sup>5)</sup>. — Vf. versuchte die der Diazoreaktion zugrunde liegende Substanz, welche im Harn von Phthisikern und Typhuskranken vorkommt,

<sup>1)</sup> Arch. Pharm. 238, 305—309. — <sup>2)</sup> Arch. experim. Pathol. u. Pharmacol. 44, 127—141; Ref. Chem. Centr. 71, I, 1036. — <sup>3)</sup> Ann. Chim. anal. appl. 243—244; Ref. Chem. Centr. 71, II, 444. — <sup>4)</sup> Centralbl. f. inn. Med. 21, 2. — <sup>5)</sup> Ref. Chem. Centr. 71, I, 573. — <sup>6)</sup> Med. Woche 1900, S. 6; Ref. Chem. Centr. 71, I, 373.

aus dem Niederschlag mit Bleiacetat erhielt Vf. eine leicht  
uer reagierende Masse, welche in ausgezeichnetem Grade  
ibt. Die völlige Reindarst. des Körpers ist noch nicht

Ht.

. Oxydation von Urin. Die Phenole und Indican<sup>1)</sup>. —  
normalen Urin mit  $\frac{1}{20}$  seines Gew.  $\text{HNO}_3$ , so bleibt  
e, in der ersten nicht gekühlten Vorlage befindliche Fl.  
thält Benzoësäure. Die weiteren, sorgfältig gekühlten  
lten eine sehr leicht flüchtige Substanz, die von Ä. leicht  
wird und viel Ähnlichkeit mit Mononitrophenol besitzt.  
rückstände ist eine braunschwarze, in W. unl., in Alkali  
thalten, die aus der letztgenannten Lsg. durch Säuren  
werden kann. Behandelt man den kohlehaltigen Rück-  
, so geht eine rotviolette Substanz in Lsg., die in P.Ä.  
Chlf.-Lsg. in gefärbten prismatischen Kristallen erhalten  
hier ein Oxydationsprod. des Indicans vorliegen. Tr.

rnack. Über Indicanurie infolge von Oxalsäurewirkung<sup>2)</sup>.  
Gemeinschaft mit Else von der Leyen gemachten Ver-  
sich folgende Schlüsse ziehen: Indicanurie wird sowohl  
ng mit verd.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , als auch durch Einführung von  
os erzeugt, aber es bedarf im ersteren Falle größerer  
Indicanurie ist weniger anhaltend. Am zweckmäßigsten  
säure in Form ihres neutralen Na-Salzes subcutan bei-  
war genügen relativ sehr kleine Dosen. Die durch  
gte Indicanurie erscheint nicht auf einer Darm-, sondern  
wechselwirkung zu beruhen.

III.

Nachweis von Indican in pathologischem Harn<sup>3)</sup>. —  
n Nachweis des Indicans im Harn Ammoniumpersulfat  
Letzteres zeigt durch Blaufärbung das Vorhandensein

Ht.

na. Über die bei der Behandlung des Harnindicans mit  
säure auftretenden rotbraunen Farbstoffe<sup>4)</sup>. — Der rote  
bstoff, welche bei der Oxydation des Harns mittels Ferri-  
n, stimmen in allen Hinsichten mit Indigo überein und  
ionsprodd. des Indoxyls zu betrachten.

Ht.

ronose und Melaninharn<sup>5)</sup>. — Vf. beschreibt einen Fall  
bei welcher der hellgelbe oder bernsteinfarbene Harn  
025) frei von Eiweiß und Zucker war und beim Stehen,  
 $\text{Cl}_2$  sich tiefschwarz färbte. Reduktionsmittel entfärben  
lation gebildeten Farbstoff wieder.

Tr.

. Über einige interessante Harne<sup>6)</sup>. — Vf. teilt Unter-  
Cystinurie, Indicanurie und Diaceturie mit.

Ht.

iabko. Über das „Urein“ des Dr. Moor und seine  
Wirkungen<sup>7)</sup>. — Vf. weist nach, daß die von Dr. Moor  
vom 6. September d. J. in der Akademie als „Urein“

a. Chim. [6] 11, 59—61. — <sup>2)</sup> Zeitschr. physiol. Chem. 29,  
Chemikerzeit. 24, 690. — <sup>4)</sup> Zeitschr. physiol. Chem. 30,  
Pharm. Centr.-H. 40, 761. — <sup>5)</sup> Korrespondenzbl. d. allg.  
Ver. 1900, Nr. 212; Ref. Chem. Centr. 71, II, 919. —  
cad. Bull. [5] 13, 488—508.



beschriebene Substanz, welche er aus dem *Harn* erhielt, keine bestimmte chemische Verb. in reinem Zustande darstellt, sondern ein Gemisch verschiedener Bestandteile des Harns (Harnstoff, Kreatinin, Pigmente) mit einer bedeutenden Menge Wasser und mit einer größeren oder geringeren Beimischung von den noch wenig untersuchten Stoffen, die man gewöhnlich mit dem Namen extraktive Substanzen bezeichnet. Die Zus. des Ureïns könnte man am besten als verdichteten Wasser-Alkoholextrakt des Harns bezeichnen. Vf. wiederholte die Darstellung des „Ureïns“, fand aber, daß der Harn viel weniger davon enthält. Dr. Moor angibt, nicht mehr als 20 bis 30 ccm auf die gesamte tägliche Urquantität während 24 Stunden, während Dr. Moor 50 bis 60 ccm in 24 Stunden Tausend erhalten hat. Die Eigenschaften des „Ureïns“ stimmen mit den Angaben des Dr. Moor überein. Es red. energisch  $\text{KMnO}_4$ . Von Harn kann es nicht frei erhalten werden. Weiter beschreibt Vf. seine Versuche, welche die Giftigkeit des Ureïns zu beweisen zum Zweck hatten.

Th. Roman und G. Delluc. Über den Nachweis von Urobilin im Harn<sup>1)</sup>. — Vf. geben zu 100 ccm *Harn*, der sich in einem Schmelztrichter befindet, 8 bis 10 Tropfen  $\text{HCl}$ , sowie 20 ccm  $\text{Chlf.}$  und schütteln vorsichtig, daß keine Emulsion eintritt. Nach dem Ablassen fügt man zu 2 ccm der  $\text{Chlf.}$ -Lsg. 2 Vol. der Zinklsg. [ $1 \text{ g Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$  in 1000 ccm 95%igem A.], indem man hierbei ein Vermischen der Flüssigkeiten zu vermeiden sucht. Beobachtet man jetzt die Fl. auf einem dunklen Untergrund, so beobachtet man einen grünen Ring, beim Schütteln verbreitet sich die Fluorescenz durch die ganze Fl. Gewisse Alkohole des Handels geben mit Urobilin diese grüne Fluorescenz ohne  $\text{Zn-Sal.}$  absolutem A. unterbleibt sie jedoch. Die mit solchen Alkoholen tretende grüne Fluorescenz rührt von einem geringen  $\text{Zn-Gehalt}$  her.

J. H. Long. Über gewisse Besonderheiten im Harn von Vegetariern<sup>2)</sup>. — Es wurden 24 Analysen von *Harnen* vegetarisch lebender Menschen gemacht. Die Resultate sind tabellarisch zusammengestellt. Das Reduktionsvermögen erscheint höher als bei normalem Harn, indessen auf größerer Konz. des Harns bei Vegetariern beruht (87 pro Tag). Die Ausscheidung von Kreatinin ist niedriger (0,909 g pro Liter). Dasselbe muß durch Umsetzung von anderen Proteïden entstehen, da die Nahrung frei von Kreatin und Kreatinin war. Die Harnmenge betrug im Mittel 32,8, die Harnsäuremenge 0,767 g im Liter.

G. Pierallini. Kommen dem menschlichen Pankreas (post mortem) und dem Harn zuckerzerstörende Eigenschaften zu?<sup>3)</sup>. — Die an Sekundärmaterial vorgenommenen Untersuchungen lassen keine bestimmte Ausscheidung über eine glycolytische Funktion des Pankreas zu. Im Harn von Gesunden und Kranken, darunter Diabetikern, fand sich keine Glycolyse. Das Vorkommen eines glycolytischen Ferments im Harn bisher nicht erwiesen.

Adolf Jolles. Über den Nachweis von Albumin im Harn. Ein sehr empfindliches Reagens auf Albumin im *Harn* ist ein Ge-

<sup>1)</sup> J. Pharm. Chim. [6] 12, 49–50. — <sup>2)</sup> Amer. Chem. Soc. 392–395. — <sup>3)</sup> Zeitschr. klin. Med. 39, 26–31; Ref. Chem. Centr. 71, — <sup>4)</sup> Zeitschr. anal. Chem. 39, 146–147.

Eiweiß. Methyluracil. Barbitursäure. Methylviolursäure. 897

(10 g), Bernsteinsäure (20 g), NaCl (20 g) und W. (500 g).  
Fällt die Ferrocyankaliumprobe an Schärfe, und mit demselben  
auch Mucin und Nucleoalbumin von Albuminspuren sicher  
an.

Ht.

eq. Normales Harn-eiweiß<sup>1)</sup>. — Da alle Fll. aus dem tieri-  
nismus Eiweiß enthalten, so war es auffallend, daß Harn  
Ausnahme machen soll. Durch verschiedene Experimente  
ist Beweis zu erbringen, daß auch im normalen Harn Eiweiß  
ist.

Tr.

A mann. Klinische Untersuchung und Bestimmung von  
Harn<sup>2)</sup>. — Vf. bespricht zunächst die verschiedenen Mängel,  
von Medicinern meist angewandte Verfahren zur Bestimmung  
von Albumin nach Essbach besitzt, und empfiehlt schließlich  
Reagens (10 g HgCl<sub>2</sub>, 20 g Bernsteinsäure, 10 g NaCl, 50 g  
10 g A. und 500 ccm H<sub>2</sub>O), welches sich als sehr empfindlich  
erweist, nur Albuminoide fällt und einen rasch und vollständig  
erfolgenden Niederschlag erzeugt.

Tr.

### Uracil- und Puringruppe.

s Tafel und Arthur Weinschenk. Elektrolytische  
des Methyluracils<sup>3)</sup>. — Die elektrolytische Reduktion des  
Uracils in schwefelsaurer Lsg. vollzieht sich leicht und werden  
bei der Aufnahme von 6 At. H Methyltrimethylenharnstoff und da-  
methylaminobutan gebildet. Methyltrimethylenharnstoff, C<sub>5</sub>H<sub>10</sub>ON<sub>2</sub>,  
Smp. 202°, sublimierbar, ll. in kaltem W. Pikrat, in heißem  
W., wird durch konz. HCl in CO<sub>2</sub> und 1,3-Diaminobutan,  
H<sub>2</sub>N.CH<sub>2</sub>.CH<sub>2</sub>.NH<sub>2</sub>, gespalten, welches auch direkt bei der  
Reduktion entsteht. Sdp.<sub>738</sub> 140,5 bis 141,5°, raucht an der Luft. Hydro-  
lyse, I<sub>2</sub>.N<sub>2</sub>. 2 HCl, Smp. 170 bis 172°, sl. in W., schwer l. in A.  
e, goldgelbe Prismen, l. in 65 Tln. sd. W.

Ht.

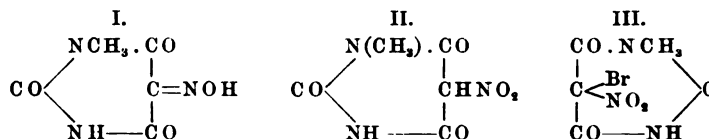
s Tafel und Arthur Weinschenk. Elektrolytische  
von Barbitursäure<sup>4)</sup>. — Barbitursäure liefert bei der elektro-  
lytischen Reduktion Hydrouracil und Trimethylenharnstoff. Hydrouracil,  
Smp. 274°, Platten, l. in 5 Tln. sd. W. Besitzt nicht basische  
Eigenschaften. Sehr beständig gegen Oxydationsmittel.  
Trimethylenharnstoff, C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>ON<sub>2</sub>, Smp. 260°, stimmt in seinen Eigen-  
schaften mit dem von E. Fischer und Koch<sup>5)</sup> beschriebenen überein. Ht.

f Andreasch. Über Methylviolursäure und Methylidilur-  
säure. Methylviolursäure oder Methylisonitrosomalonylharnstoff, C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>  
O (I), bereitete Vf. aus Methylalloxan und NH<sub>2</sub>OH.HCl,  
die Komponenten in konz. Lsg. auf dem Wasserbade erwärmte.  
Methylalloxan wurde nach verschiedenen Methoden bereit: 1. Aus  
Methylalloxan mit KClO<sub>3</sub> und HCl, wobei Methylalloxan und Methylharn-  
stoff; 2. durch Einw. von HNO<sub>3</sub> auf Dimethylalloxanthin; 3. aus

Pharm. Chim. [6] 11, 478—482. — \*) Schweiz. Wochenschr. Pharm.  
1885—269. — \*) Ber. 33, 3378—3383. — \*) Daselbst, S. 3383—3387.  
1886, S. 696. — \*) Wien. Akad. Ber. 109, IIb, 166—185.

J. Chemie für 1900.

3-Methylharnsäure (technisches Prod.) durch Einw. von  $\text{KClO}_3$ ,  $\text{HCl}$ . Die aus W. umkristallisierte Methylviolursäure bildet feine, lichweiße, zu Krusten oder Warzen vereinigte Nadeln, die in A. Aceton l. sind. Wäss. Lsgg. zeigen schwach violette Färbung. Färbung ist in der Wärme intensiver. Salze. Dieselben sind in tief veilchenblau gefärbt, in fester Form violett oder prächtig rot. Erhitzen zers. sie sich unter Entw. purpurroter Dämpfe.  $\text{K}$ - $\text{C}_6\text{H}_4\text{KN}_3\text{O}_4$ , pfirsichblütrote Nadelchen.  $\text{Na}$ -Salz,  $\text{C}_6\text{H}_4\text{Na} + 1\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ , rotbraune Kristalldrusen.  $\text{NH}_4$ -Salz,  $\text{C}_6\text{H}_4(\text{NH}_4)_2$ , rotviolette Krusten.  $\text{Ca}$ -Salz,  $(\text{C}_6\text{H}_4\text{N}_3\text{O}_4)_2\text{Ca}$ , braunviolett.  $\text{Ba}$ -Salz,  $(\text{C}_6\text{H}_4\text{N}_3\text{O}_4)_2\text{Ba}$ , prächtig karmoisinrote, kleine Prismen.  $\text{Pb}$ - $(\text{C}_6\text{H}_4\text{N}_3\text{O}_4)_2\text{Pb} + 3\text{H}_2\text{O}$ , pfirsichblütrote Nadeln.  $\text{Cd}$ -Salz,  $(\text{C}_6\text{H}_4\text{N}_3\text{O}_4)_2\text{Cd} + 6\text{H}_2\text{O}$ , prächtige, scharlachrote Kristalle.  $\text{Cu}$ -Salz,  $(\text{C}_6\text{H}_4\text{N}_3\text{O}_4)_2\text{Cu} + 3\text{H}_2\text{O}$ , schmutziggüne, kristallinische Krusten.  $\text{Zn}$ -Salz,  $(\text{C}_6\text{H}_4\text{N}_3\text{O}_4)_2\text{Zn} + \text{H}_2\text{O}$ , hellcarminrote Kristallkörner. Oxydiert man Methylviolur mit konz.  $\text{HNO}_3$ , so erhält man Methylidilursäure oder Methylmalonylharnstoff,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_3\text{O}_5 + 1\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$  (II), feine, weiße Nadelchen (W.); die wäss. Lsg. ist intensiv gelb gefärbt.



Die Salze leiten sich von der isomeren Isonitrosäure ab.  $\text{K}$ -Salz,  $\text{C}_6\text{H}_4\text{K}$ , schwerer, weißer Niederschlag.  $\text{Na}$ -Salz,  $\text{C}_6\text{H}_4\text{NaN}_3\text{O}_5 + \text{H}_2\text{O}$ , weiße Nadelchen.  $\text{NH}_4$ -Salz,  $\text{C}_6\text{H}_4(\text{NH}_4)_2\text{N}_3\text{O}_5$ , feine, stark glän. Nadelchen.  $\text{Ba}$ -Salz,  $(\text{C}_6\text{H}_4\text{N}_3\text{O}_5)_2\text{Ba} + \text{H}_2\text{O}$ , gelblichweiße Blätt.  $\text{Sr}$ -Salz,  $(\text{C}_6\text{H}_4\text{N}_3\text{O}_5)_2\text{Sr} + 3\text{H}_2\text{O}$ , weiße Nadeln.  $\text{Pb}$ -Salz,  $\text{C}_6\text{H}_4\text{N}_3\text{O}_5 + 2\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$  (?), weißer Niederschlag.  $\text{Cd}$ -Salz,  $(\text{C}_6\text{H}_4\text{N}_3\text{O}_5)_2\text{Cd} + 2$  kugelförmige, aus feinen Nadeln bestehende Drusen. Basen gegen ist die Methylidilursäure sehr beständig. Einw. von Br-W. auf wäss. Lsg. der Methylidilursäure führt zur Methylbromdilur.  $\text{C}_6\text{H}_4\text{BrN}_3\text{O}_5$  (III), schweres, weißes Kristallpulver, das aus W. ohne Zers. umkristallisiert werden kann. Smp. 138 bis 139°. Gasentw. Methylchloridilursäure,  $\text{C}_6\text{H}_4\text{ClN}_3\text{O}_5$ , Tafeln bzw. ein in N. erstarrender Firnis, Smp. 121°.

H. Steudel und A. Kossel. Über das Thymin<sup>1)</sup>. —  $\text{Th}$ ,  $\text{C}_8\text{H}_6\text{N}_2\text{O}_2$ , wird durch Kochen mit  $\text{POCl}_3$  chloriert, ebenso wie Ga und Colman Methyluracil chloriert haben. Das bei dieser Chlorierung entstehende Dichlorthymin,  $\text{C}_8\text{H}_4\text{N}_2\text{Cl}_2$ , rechteckige Tafelchen an Smp. 25 bis 26°, ist nicht identisch, aber isomer mit dem 4-Methyl-dichlorpyrimidin, Smp. 46 bis 47°, von Gabriel und Colman.

Walter Jones. Über die Darstellung des Thymins<sup>2)</sup>. —  $\text{Vf}$ . und findet eine einfachere Darstellungsmethode für das Thymin, welcher die Reindarst. der Nucleinsäure umgangen wird. Je Heringstestikel werden mit 20%iger  $\text{H}_2\text{SO}_4$  2 Stdn. auf 150° erh. hierbei wird Adenin zerstört, Thymin aber nicht. Das Prod. wir

<sup>1)</sup> Zeitschr. physiol. Chem. 29, 303—304. — <sup>2)</sup> Dasselbst, S. 461—4

Vol. W. versetzt, filtriert und mit fein pulverisiertem Baryt alkalischen Rk. auf Lackmus versetzt. Man filtriert, kocht mit W. aus und bringt die Fl. durch Einengen oder Verdampfen Vol., bei welchem 500 ccm 100 g trockener Testikel enthaltender aliquoter Teil dieser Fl. wird mit  $\text{HNO}_3$  angesäuert und  $\frac{1}{10}$  iger Silbernitratlg. aus einer Bürette versetzt, bis ein Niederschlag hervorkommt. In überschüssigem Ätzbaryt keinen weißen, sondern gelben Niederschlag hervorbringt. Nun wird die ganze Menge angesäuert, mit der ermittelten Menge  $\text{AgNO}_3$  versetzt und der Niederschlag abfiltriert. Das Filtrat mit Ätzbaryt bis alkalischen Rk. versetzt, liefert *Thyminsilber*, welches abfiltriert und mit  $\text{H}_2\text{S}$  zerlegt wird.

Fro.

Pl. Über die Konstitution des Thymins<sup>1)</sup>. — Thymin wird mit  $\text{KOH}$  eingetragen und so in *Thyminkalium*,  $\text{C}_8\text{H}_5\text{N}_2\text{O}_2\text{K}$  übergeführt, welches bei  $120^\circ$  1 Mol. W. verliert und mit Jod in *Dimethylthymin*,  $\text{C}_8\text{H}_4(\text{CH}_3)_2\text{N}_2\text{O}_2$ , Nadelchen aus Ä. bei  $53^\circ$ , übergeht. Dieser Stoff ist nicht identisch, aber mit Trimethyluracil, Smp.  $109^\circ$ , von Behrend. Durch Oxidation und darauf folgende Reduktion erhält Vf. einen Weidelsche Rk. mit Chlorwasser gibt. Dieselbe Rk. auf Hefenucleinsäure dargestellte Körper  $\text{C}_4\text{H}_4\text{N}_2\text{O}_2$ . In beiden Verbb. die Existenz eines Pyrimidinkerns

Fro.

J. und W. Hagen. Kritische Untersuchungen über die Harnsäure und Purinbasen im Blut und in tierischen Organextrakten. *Purinbasen* werden in den Organextrakten als Silberfällungsfällung und in dem Niederschlag der Stickstoff bestimmt. Ob vollständig in den Niederschlag gehen oder ob nicht fremde Stoffe mitgefällt werden, läßt sich entscheiden, wenn man den Niederschlag in zwei Hälften teilt, die eine Hälfte direkt, die andere nach Zusatz einer kleinen Menge Purinbase verarbeitet und sieht, ob die in der zweiten Fällung von Purin-N dem Zuwachs entspricht. Systematische Richtung ausgeführte Untersuchungen der Vff. ergeben experimentellen Einzelheiten, daß wir eine für alle Fälle der Basenbestimmung nicht besitzen. Fällung in  $\text{H}_2\text{SO}_4$  liefert je nach dem Gehalt der Basen und Albumen keine oder eine nur unvollkommene Fällung. Die Fällungsmengen durch Sättigen mit Ammonsulfat liefert bei  $\text{H}_2\text{SO}_4$  gute Resultate, während bei Organextrakten in Gegenwart anderer fällungshindernder Substanzen die Methode der Fällung mit Bleiacetatmethode. — Für die Harnsäurebestimmung, daß die Fällung derselben als Silbermagnesiumsalz in einer geringen Menge nicht verhindert wird. Für den Nachweis der Harnsäure Extraktion mit  $\frac{1}{2}\%$  iger  $\text{H}_2\text{SO}_4$  geeignet; 90 bis 100% Harnsäure können wiedergefunden werden. P. R.

Beiträge zur Kenntnis der Purinbasen<sup>3)</sup>. — Vf. berichtet über die Darstellung der unten referierten Untersuchungen. Die



angewandte Methode wird ausführlicher besprochen und sind die Resultate durch analytische Daten vervollständigt.

Adolf Jolles. Über eine quantitative Reaktion bei den Purin- und Purinderivaten <sup>1)</sup>. — Vf. hat früher nachgewiesen, daß bei gelinder Einw. von verd.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  und  $\text{KMnO}_4$  auf *Harnsäure* bei Einhaltung gewisser Bedingungen nur Harnstoff und kein  $\text{NH}_3$  entsteht. Es wurde jetzt andere Ureide der gleichen Behandlung ausgesetzt. Die Versuche ergaben, daß nach dem vom Vf. beschriebenen Verfahren Stickstoff des *Alloxans*, *Alloxanthins*, *Allantoins*, der *Harnsäure* und *Xanthins* quantitativ in Harnstoff übergeführt wird. Beim *Hypoxanthin*, *Adenin* und *Guanin* wurden von den 5 N-Atomen 4 als Harnstoff gefunden, während das 5. in Form von Glycocoll erscheint. Der Harnstoff wurde als oxalsaures Salz ausgefällt.

Adolf Jolles. Über eine quantitative Reaktion bei den Purin- und Purinderivaten <sup>2)</sup>. — In Verfolgung der Oxydationsversuche mit Purinbasen hat Vf. die bei der Oxydation von methylierten Purinbasen *Caffein*, *Hydroxycaffein*, *Theophyllin* und *Heteroxanthin* entstehenden Prodd. untersucht. Das gebildete Methylamin wurde durch Fällung mit Phosphorwolframsäure isoliert. Es zeigte sich, daß von den in den untersuchten Purinbasen enthaltenen 4 N-Atomen ebensoviele im Phosphorwolframsäureniederschlag wiedergefunden werden, als Methylgruppen vorhanden sind. Der übrige Teil des N tritt entweder als Harnstoff oder als  $\text{NH}_3$  auf, letzteres bei den Dimethyl- und Monomethylverbindungen wechselnden Mengen, je nach der Säurekonz.

Berthelot. Untersuchungen über die Harnsäurereihe <sup>3)</sup>. — Vf. hat die Verbrennungswärme folgender Purinkörper bestimmt: 7-Methylpurin, 6-Oxypurin oder Hypoxanthin, 8-Oxypurin und 7-Methylxanthin. Aus den erhaltenen Zahlen wurden die Bildungswärmen bei konstantem Druck und konstanter Temperatur berechnet. Die Bildungswärme des Purins aus seinen Elementen ist eine stark endothermische Reaktion. Aus den Unterschieden der Verbrennungswärmen der homologen Purine rechnet sich die Bildungswärme des Purins selbst zu — 34,2 cal., während aus den Oxydationsvorgängen sich der Wert — 44 cal. ergibt. Der Wert ist also — 39 cal.

Wilhelm Traube. Der synthetische Aufbau der Harnsäure, Xanthins, Theobromins, Theophyllins und Caffeins aus der Cyanursäure <sup>4)</sup>. — Wie aus einer weiter unten referierten Mitteilung ersichtlich ist, läßt sich der Cyanacetylharnstoff durch  $\text{NaOH}$ , Nitrosierung und Reduktion in 4,5-Diamino-2,6-pyrimidin umwandeln. Das Formylid dieser Verb. ist beständig, läßt sich aber unter Vermittelung seiner Oxidation in eine Carbonylgruppe überführen, welche schön kristallisiert, durch Erhitzen auf  $220^\circ$  in Xanthin überführen. Die Methode ist jedoch zur Gewinnung der Base in großer Menge nicht zu empfehlen, sondern ist der Umweg über Guanin vorzuziehen. Behandelt man das 4,5-Diamino-2,6-dioxypyrimidin mit Kohlendioxid (statt Ameisensäure), so wird zunächst ein N-C<sub>7</sub>H<sub>10</sub>N<sub>4</sub>O<sub>4</sub> gebildet, welches beim Erhitzen auf 180 bis  $190^\circ$  in Harnsäure übergeht. Die betreffenden Synthesen des Xanthins und

<sup>1)</sup> Ber. 33, 1246—1248. — <sup>2)</sup> Daselbst, S. 2119—2121. — <sup>3)</sup> Compt. rend. 130, 366—372; Ann. chim. phys. [7] 20, 189—205. — <sup>4)</sup> Ber. 33, 3035—

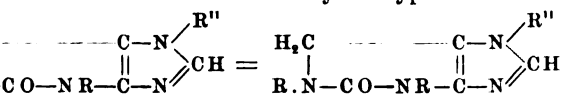
und allgemeinerer Anwendung fähig, da man den dazu verwendbaren Stoff durch seine Alkylderivate substituieren und so zur Herstellung alkylierter Xanthine und alkylierter Harnsäuren gelangt.

Aus dem *Cyanacetylmethylharnstoff*,  $C_6H_7N_3O_2$ , erhält man *4-amino-2,6-dioxyypyrimidin*,  $C_6H_7N_3O_2$ , dessen *Isonitroso-*  $N_4O_3$ , durch Reduktion in *3-Methyl-4,5-diamino-2,6-dioxyypyrimidin*,  $C_6H_8N_4O_3$ , übergeht. Sein *Formylderivat*,  $C_6H_8N_4O_3$ , (s. Verb.) beim Erhitzen *3-Methylxanthin*. Aus dem Diamin *Chlorkohlensäureester* die *3-Methylharnsäure* gewinnen. Auf diese Weise gelangt man bei Anwendung von Dimethylharnstoff zu *Theophyllin* und zu *1,3-Dimethylharnsäure*. *Theophyllin* kann durch Methylierung in *Caffein* übergeführt werden. *1,3-Dimethyldiaminodioxypyrimidin* entsteht bei der Nitrosierung von *3-Methylharnsäure*,  $C_6H_7N_5O_2$ , welcher als ein *Azimid* aufzufassen ist. *Ht.*

von Burian und Heinrich Schur. Über die Stellung der Purine im menschlichen Stoffwechsel. I. Über die endogenen und exogenen Purine des Menschen<sup>1)</sup>. — Die vom Menschen ausgeschiedenen Harnpurine sind entweder *exogen* oder *endogen*, je nach dem Ursprunge der Nahrungspurine. *Vf.* hat gefunden, daß die Harnpurine unabhängig von der Nahrung sind. Wird die Menge des Harns bestimmt und von dieser die vorher ermittelte Menge der endogenen Purine des betreffenden Individuums abgezogen, erhält man die Menge der exogenen Purine. Es hat sich gezeigt, daß nur ein Teil der Nahrungspurine als Harnpurine abgeführt wird und daß dieser Teil unabhängig von der Natur der Nahrung ist. Die Menge der endogenen Purine schwankt bei verschiedenen Menschen 0,1 und 0,2 g. *Ht.*

von Ehringer u. Söhne in Waldhof bei Mannheim. Verfahren zur Gewinnung von Chlorparaxanthin aus 1,7-Dimethylharnsäure. [D. R.-P. Nr. 107507]<sup>2)</sup>. — Läßt man  $POCl_3$  nach dem Verfahren des *Oett.* (D. R.-P. Nr. 6562<sup>3)</sup>) auf trockene 1,7-Dimethylharnsäure einwirken, so erhält man das aus dem Patent Nr. 105050<sup>4)</sup> bekannte *Chlorparaxanthin*. *Oett.*

von Ehringer u. Söhne in Waldhof bei Mannheim. Verfahren zur Gewinnung sauerstoffärmerer Basen aus alkylierten Xanthinen durch elektrolytische Reduktion in saurer Lösung. [D. R.-P. Nr. 108577]<sup>5)</sup>. — Bei der elektrolytischen Reduktion von alkylierten Xanthinbasen in saurer Lösung erhält man Derivate eines Dihydrooxypurins:



Die alkylierten Xanthinbasen sollen als Genußmittel und Arzneimittel Verwendbar sein. *Oett.*

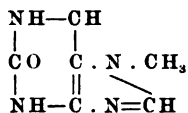
von Krüger. Über 1-Methylxanthin<sup>6)</sup>. — Der von Krüger neben Heteroxanthin im menschlichen Harn gefundene

<sup>1)</sup> Arch. 80, 241–343; Ref. Chem. Centr. 71, II, 133. — <sup>2)</sup> D. R.-P. Nr. 185. — <sup>3)</sup> D. R.-P. Nr. 17, 362. — <sup>4)</sup> D. R.-P. Nr. 20, 811; vgl. J.B. 9. — <sup>5)</sup> Patentbl. 21, 483. — <sup>6)</sup> Ber. 33, 3665.

isomeren Base wurde die Konstitution des bis dahin unbekannten 1-Methylxanthins zugeschrieben. Bei der Methylierung gab es Coffein. Zwischenprod., ein Dimethylxanthin, konnte nicht sicher identifiziert werden. Vf. hat dasselbe jetzt als *Theophyllin* (1, 3-Dimethylxanthin) erkannt, dessen Na-Salz in 10%iger Natronlauge schwer l. ist. 1-Methylxanthin kristallisiert in rhombischen Blättchen.

Manfredi Albanese. Über die Wirkung des 7- und 3-Methylxanthins<sup>1)</sup>. — Beide Methylxanthine bewirken bei Fröschen Starre der Körpermuskulatur. Bei 7-Methylxanthin ist die letale Dosis für Frösche 0,01 g, während 3-Methylxanthin weniger giftig wirkt. Die Basen wirken in ihren physiologischen Wirkungen, in bezug auf Tetanus, Vermehrung der Diurese usw., mit Coffein und Theobromin verglichen.

Julius Tafel und Arthur Weinschenk. Über 3-Methylxanthin und Desoxyheteroxanthin<sup>2)</sup>. — Wie das Coffein und Theobromin, sind auch das 3-Methylxanthin und Heteroxanthin der elektrolitischen Reduktion in schwefelsaurer Lsg. zugänglich:  $C_6H_8O_2N_4 + 2H^+ = C_6H_8ON_4 + H_2O$ . Das in der Weise gewonnene 3-Methylxanthin,  $C_6H_8ON_4$ , kristallisiert aus heißem W. mit 1 Mol.  $H_2O$ , schmilzt bei 210 bis 220°, l. in 10 Tln. heißem W., in 135 Tln. bei 100°. Prismen oder feine Nadeln, ll. in Mineralsäuren und in verd. Alkalien. Sulfat,  $(C_6H_8ON_4)_2$ ,  $H_2SO_4$ , ll. in W. Pikrat, l. in 100 Tln. sd. W. Base liefert bei der Oxydation mit  $PbO_2$  in Eisessigsäure 3-Methyl-2-purin,  $C_6H_8ON_4$ , ll. in kaltem W. Sulfat,  $(C_6H_8ON_4)_2$ ,  $H_2SO_4$ , schmilzt l. in W. Desoxyheteroxanthin,  $C_6H_8ON_4$ , zers. sich bei 260 bis 265° in 257 Tln. W. bei 18°, in 11 Tln. sd. W. Hydrochlorid,  $C_6H_8ON_4 \cdot HCl$ , und Sulfat,  $(C_6H_8ON_4)_2$ ,  $H_2SO_4$ , ll. in W. Pikrat, schwer l. bei der Oxydation 7-Methyl-2-oxypurin,  $C_6H_8ON_4$ , identisch mit dem von E. Fischer aus 7-Methyl-2,6-dichlorpurin erhaltenen Verb. Desoxyheteroxanthin besitzt demnach die Konstitution:



Georg Cohn. Die Physiologie und Pharmakologie der Coffein-Gruppe<sup>3)</sup>. — Vf. gibt eine Zusammenstellung der Abkömmlinge des Coffeins in bezug auf ihre chemischen Eigenschaften und ihr physiologisches und pharmakologisches Verhalten nach der in der Literatur vorhandenen Angaben.

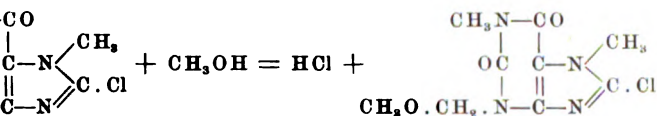
Johannes Bock. Über die Wirkung des Coffeins und des Theobromins auf das Herz<sup>4)</sup>. — Die beiden Basen wirken in gleicher Weise auf das isolierte Herz. Sie rufen schon in kleinen Mengen eine Erregung der Pulsfrequenz hervor und verringern die Elastizität der Herzmuskulatur. Bei größeren Dosen sinkt der Blutdruck.

Ludwig Bernegau in Hannover. Verfahren zum Aufschließen von Kolanüssen mit phosphorsaurem Natron. [D. R.-P. Nr. 107529]

<sup>1)</sup> Arch. experim. Pathol. u. Pharmacol. 43, 305—310; Ref. Chem. 71, I, 558. — <sup>2)</sup> Ber. 33, 3369—3377. — <sup>3)</sup> Berl. klin. Wochenschr. 3, 1. Ref. Chem. Centr. 71, I, 211. — <sup>4)</sup> Arch. experim. Pathol. u. Pharmacol. 367—399; Ref. Chem. Centr. 71, I, 559. — <sup>5)</sup> Patentbl. 21, 252.

werden mit phosphorsaurem Natron (1 g pro Kilogramm Nüsse) 10fachen Wassermenge 4 Stunden gekocht, die Lsg. wird im Vakuum eingedampft. Man erhält ein haltbares, in Milch verarbst. von Genußmitteln geeignetes Extrakt. Aus dem Rückstand der ersten Auskochung kann durch Kochen mit größeren Mengen phosphorsaurem Natron bei hohem Drucke durch längere Zeit ein weiteres zweites Prod. gewonnen werden. Oett.

Massolimo. Über die Einwirkung von Jodäthyl auf Coffein<sup>1)</sup>. Es wurde mit einem Überschuß von Äthyljodid (es ist besser, die doppelte Menge  $C_2H_5J$  zu nehmen, weil sich in ihm das Jod leicht löst und so von der übrigen Masse getrennt werden kann) 20 Stdn. auf 160 bis 170° im zugeschmolzenen Rohr erhitzt. Das erhaltene Jodäthylcoffein,  $C_8H_{10}N_4O_2 \cdot C_2H_5J$ , bildet schön gefärbte Kristalle, Smp. 182 bis 183° unter Zers. Dabei wird noch eine jodfreie Substanz, Smp. 147°, isoliert, über die berichtet wird. Durch Erwärmen auf dem Wasserbade zerfällt das Salz in 2 Stdn. mit trockenem, frisch gefälltem  $AgCl$  geht das Jod in Chloräthylcoffein,  $C_8H_{10}N_4O_2 \cdot C_2H_5Cl$ , Smp. 182 bis 183° über. Der Umstand, daß beide Verbb. den gleichen Smp. zeigen, deutet darauf hin, daß sie beide bei dieser Temperatur zerfallen, daß das eine Prod. des Zerfalls dann schmilzt, während das andere förmig entweicht. Das  $PtCl_4$ -Doppelsalz des Chloräthylcoffains,  $(C_8H_{10}N_4O_2 \cdot C_2H_5Cl)_2PtCl_4$ , orangerotes Pulver, zers. sich vorsichtigen Erwärmen auf dem Wasserbade. Dagegen ist das Salz  $C_8H_{10}N_4O_2 \cdot C_2H_5Cl$ ,  $AuCl_3$ , Smp. 188°, sehr beständig. Lw. Söhner u. Söhne in Waldhof bei Mannheim. Verfahren zur Gewinnung von Derivaten des (3<sup>1</sup>)-Hydroxycoffeins. [D. R.-P. 191, 212]. — Durch Einw. von Alkoholen auf das (3<sup>1</sup>,8)-Dichlorcoffein (Patents Nr. 105050<sup>3</sup>) erhält man Alkoholäther des (3<sup>1</sup>)-Hydroxycoffeins:



Einwirkung oder Einw. von Alkalialkoholaten oder  $NH_3$  erhält man das (3<sup>1</sup>)-Hydroxycoffein oder (3<sup>1</sup>,8)-Dialkoxycoffein, (3<sup>1</sup>)-Alkoxy-8-amino-3-methylxanthin.

Starelli. Über die Verfälschung des gebrannten Kaffees durch Zusatz von Wasser und Borax<sup>4)</sup>. — Eine derartige Verfälschung erkennt man daran, daß man den gemahlten Kaffee von der Asche auf Borsäure prüft oder letztere in einem Aufguss verreibt. Durch das Trocknen der mit Boraxlsg. behandelten Kaffeebohnen werden diese härter, glänzender und gestatten, einen Wasserzusatz zu verdecken.

Tr.

<sup>1)</sup> Ann. phys.-chem. Ges. 32, 727—732. — <sup>2)</sup> Patentbl. 21, 868. — <sup>3)</sup> D. R.-P. 191, 212; vgl. JB. f. 1899, S. 1429. — <sup>4)</sup> Zeitschr. Unters. Nahrungsm. 3, 681—683.



Adolf Beythien, Paul Bohrisch und Joseph Deiter. träge zur chemischen Untersuchung des Tees<sup>1)</sup>. — Vff. haben eine Anzahl von Teesorten auf Beimengungen fremder Blätter, mineralische Beschwerungsmittel und Farbstoffe geprüft, ferner haben sie, um die Anwesenheit gebrauchten Tees zu ermitteln, das Extrakt bestimmt in der  $H_2O$ -l. Asche durch die  $AgNO_3$ -Probe auf Katechu geprüft. Extrakt wurden 29,53 bis 44,75 Proz., Asche 5,32 bis 6,4 Proz., was Asche 2,08 bis 3,99 Proz. ermittelt. Zur Extraktbestimmung wurde entweder der in mit Bleistücken beschwerten Leinwandsäckchen beladene Tee in Emailletöpfen unter zeitweiliger Wasserergänzung gekocht oder in dem B. Fischerschen Extraktionsapp. ausgezogen.

His jun. und Paul. Verhalten und Reaktionen der Harnsäure und ihrer Salze<sup>2)</sup>. — Die Löslichkeit der *Harnsäure* in W. ist niedriger als bisher angenommen wurde, nämlich bei 18° 1:88,000. Harnsäure bildet aber leicht übersättigte Lsgg. Die übersättigten Lsgg. der Harnsäure bilden leicht kolloidale Lsgg., die keine bestimmte Löslichkeitsgrenze besitzen. Die amorphen Urate besitzen eine andere Löslichkeit als die kristallisierten Salze. In verd.  $HCl$  und  $H_2SO_4$  ist die Harnsäure leichter l. als in W. Auch die Ggw. von Harnstoff ändert weder die Löslichkeit, noch das Ausfallen der Harnsäure bei Zusatz von Säuren. Dagegen wird die Löslichkeit des primären Natriumurats durch die Ggw. anderer Natriumsalze beträchtlich vermindert. Die Ggw. von Metallen, wie K und Li, welche II. Urate bilden, erhöhen die Löslichkeit des Natriumsalzes nicht, was natürlich ist, da die Salze in Lsg. dissoziiert sind. Gichtische Ablagerungen können demnach durch K- und Li-Salze nicht leichter l. gemacht werden.

Wilhelm His jun. und Theodor Paul. Physikalisch-chemische Untersuchungen über das Verhalten der Harnsäure und ihrer Salze in wässrigen Lösungen. 1. Abhandlung<sup>3)</sup>. — Die Untersuchungen der Vff. ergaben folgendes: Die *Harnsäure* löst sich in reinem W. bei 18° im Verhältnis 1:39,480. Die Löslichkeitsgrenze wird schon nach 1 Stde. erreicht, wenn die fein verteilte Säure mit W. geschüttelt wird. Durch Abkühlen der heiß gesättigten Lsg. läßt sich wegen der leichten Zers. der Harnsäure deren Löslichkeitsgrenze nicht bestimmen. Die mol. Leitfähigkeit einer gesättigten wäss. Harnsäurelsg. beträgt 39,8 bei 18° und nach Abzug der spez. Leitfähigkeit des zur Lsg. benutzten W. 32,24°. Die mol. Leitfähigkeit ( $\mu_\infty$ ) beträgt 339 bei 18°. In einer gesättigten Lsg. sind 11,6 und nach Abzug des W. 9,5 Proz. der gelösten Säure als  $H$ -Ionen und primäre Harnsäureionen dissoziiert. Die Angaben, daß die Harnsäure bei längerer Berührung mit W. sich zers. und in wäss. Lsg. leichter l. wird, wurden bestätigt.

Wilhelm His jun. und Theodor Paul. Physikalisch-chemische Untersuchungen über das Verhalten der Harnsäure und ihrer Salze in wässrigen Lösungen. 2. Abhandlung<sup>4)</sup>. — Es lassen sich aus den Untersuchungen der Vff. folgende Schlußfolgerungen ziehen: Die Ansicht, daß die *Harnsäure* in wäss. Lsgg. starker Säuren erheblich leichter l. sei als in

<sup>1)</sup> Zeitschr. Unters. Nahrungs- u. Genußm. 3, 145—153. — <sup>2)</sup> 18. Jahrg. f. innere Med., Wiesbaden; Ref. Chem. Centr. 71, II, 42. — <sup>3)</sup> Zeitschr. physiol. Chem. 31, 1—42. — <sup>4)</sup> Dasselbst, S. 64—78.

inem Irrtum. Die Löslichkeit erwies sich in normaler HCl im Gegenteil geringer wie in reinem W. Diese Löslichkeit steht im vollen Einklang mit der elektrischen Dissoziation. Sie ließ sich nicht nur voraussehen, sondern zahlenmäßig. Auch in sechsfach normaler HCl und  $H_2SO_4$  findet Keitszunahme der Harnsäure gegenüber der in W. statt;  $O_4$  geht die Löslichkeit sogar auf 1:54,890 zurück. In vermag die Harnsäure keine positive Ionen zu bilden, d. h. funktionieren. Die Zers. der Säure, welche bei längerer mit W. eintritt, geht bei Ggw. starker Säuren nicht oder ist geringem Maße vor sich.

Ht.

unncliffe und Otto Rosenheim. Beitrag zur Kenntnis des Salzes<sup>1)</sup>. — Vf. legen dar, daß die sogenannten *Quadriurate*,  $C_5H_3N_4O_5$ , nicht existieren und daß die als solche bezeichneten Gemische von Harnsäure mit den bekannten

Ht.

olles. Über die Einwirkung von Jodlösungen und alkalischen Jodatlösungen auf Harnsäure<sup>2)</sup>. — Die Versuche bestätigen Kreidl's in bezug auf die Einw. von Jodlsg. auf Harnsäure, aber zugleich, daß seine Harnbestimmungsmethode nicht für die Praxis in Betracht kommen kann. Auch die Jodlsg. eignet sich nicht zur quantitativen Bestimmung der Harnsäure. Aus den Oxydationsversuchen ergibt sich, daß der Perbromverbrauch abhängig ist von der Menge der hinzugefügten Jodlsg., sowie von der Kochdauer und der Ggw. von Salzen, so daß diese Methode zur Harnsäurebestimmung sich nicht vortreten läßt.

Ht.

hringer u. Söhne in Waldhof bei Mannheim. Verfahren zur Darstellung methylierter Harnsäuren. [D. R.-P. Nr. 109665]<sup>3)</sup>. — Nach dem Patent Nr. 105345<sup>4)</sup> kann man die Anwendung der Formaldehydverb. umgehen, wenn man die Harnsäure Alkylderivate bei Ggw. von Formaldehyd der Einw. eines Mineralsalzes unterwirft, so daß die Bildung und Reduktion der Alkylderivate in einer Operation erfolgt.

Oett.

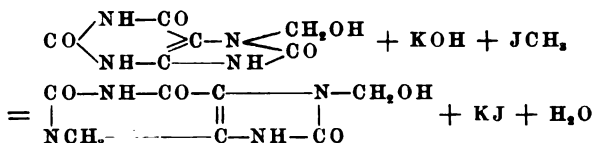
hringer u. Söhne in Waldhof bei Mannheim. Verfahren zur Darstellung von Monoformaldehydverbindungen alkylierter Harnsäuren. [D. R.-P. Nr. 106503]<sup>5)</sup>. — Dieselben Oxymethylenverb. der Harnsäuren wie nach Patent Nr. 102158<sup>6)</sup> werden auch erman beim Erhitzen der wäss. Lsgg. der beiden Komponenten ohne Zusatz wegläßt. Harnsäure selbst liefert unter diesen Bedingungen Monoformaldehydverb., sondern es werden 2 Moll. des Mineralsalzes zugesetzt<sup>7)</sup>.

Oett.

öhringer u. Söhne in Waldhof bei Mannheim. Verfahren zur Darstellung alkylierter Oxymethylenharnsäuren. [D. R.-P. Nr. 106503]<sup>8)</sup>.

Lancet 1900; Ref. Chem. Centr. 71, II, 628. — <sup>2)</sup> Zeitschr. f. phys. Chem. 29, 193—204. — <sup>3)</sup> Patentbl. 21, 627. — <sup>4)</sup> Daselbst 20, 873; 29, S. 1439. — <sup>5)</sup> Patentbl. 21, 215. — <sup>6)</sup> Daselbst 20, 318; 29, S. 1438. — <sup>7)</sup> Ber. 30, 2514; vgl. JB. f. 1897, S. 1692.

Nr. 106 493<sup>1)</sup>. — Die Oxymethylenverbb. der Harnsäure und Alkylderivate lassen sich trotz ihrer leichten Spaltbarkeit durch Haalkyl in alkalischer Lsg. alkylieren.



Die *Alkyloxymethylenharnsäuren* sind zum Teil mit den nach Nr. 102 158<sup>2)</sup> und 106 503<sup>3)</sup> darstellbaren Verbb. identisch. Sie lassen sich durch Abspaltung von Formaldehyd oder durch Reduktion in Alkylharnsäuren überführen.

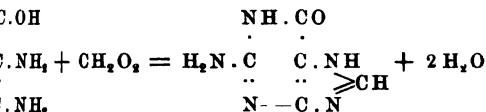
Emil Fischer in Berlin. Darstellung einer 3-Methylharnsäure [D. R.-P. Nr. 111 668]<sup>4)</sup>. — Läßt man auf 1 Mol. Harnsäure nur 2 Moll. des Patents Nr. 91 811) Alkali und Halogenalkyl bei Gegenwart von Natriumacetat einwirken, so erhält man eine 3-Methylharnsäure, welche sich von den bekannten Monomethylharnsäuren durch Löslichkeit, Kristallform usw. scharf unterscheidet. Das Prod. soll als Ausgangsmaterial zur Darst. chemisch-pharmazeutischer Präparate Verwendung finden.

E. Frankland Armstrong. Über 9-Äthylharnsäure<sup>5)</sup>. — Vervollständigt die 9-Äthylharnsäure nach demselben Verfahren, welches E. Fischer zur Synthese der Phenylharnsäure angegeben hat, aus Uramil und Phosgenisocyanat bereitet. Als Zwischenprod. entsteht dabei die 9-Äthylharnsäure, welche beim Kochen mit HCl die entsprechende Harnsäure liefert. 9-Äthylpseudoharnsäure,  $\text{CO}(\text{NH} \cdot \text{CO})_2\text{CH} \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH}_2$ , l. in 750 Tln. sd. W., kristallisiert daraus aus in feinen Nadelchen, unl. in A. und Ä. Die neutralen Alkalisalze sind ll. in W., NH<sub>4</sub>-Salz ziemlich schwer l. 9-Äthylharnsäure,  $\text{C}_7\text{H}_9\text{N}_4\text{O}_3$ , Blättchen oder Nadeln, schm. nicht bei 350°, l. in 500 Tln. sd. W., schwerer l. in starker W. in A., fast unl. in Ä. K-Salz,  $\text{C}_7\text{H}_7\text{N}_4\text{O}_3\text{K}$ , ziemlich schwer l. Bei Einw. von Alkali und Jodäthyl entsteht Diäthylharnsäure,  $\text{C}_9\text{H}_{11}\text{N}_4\text{O}_3$ , verschieden von der von Sembritzki<sup>7)</sup> beschriebenen Säure, schm. gegen 314°, l. in ungefähr 120 Tln. sd. W. und 50 Tln. sd. A. Nadeln. Zur Umwandlung der Äthylharnsäure in Chlorid ist Anwendung von  $\text{PCl}_5$  neben  $\text{POCl}_3$  nötig. 9-Äthyl-8-oxy-2,6-dichlorpurin,  $\text{C}_7\text{H}_6\text{N}_4\text{OCl}_2$ , Prismen, Smp. 256 bis 259°, l. in 900 Tln. sd. W. Beim Erwärmen mit HJ gibt das Chlorid 9-Äthyl-8-oxyjodpurin,  $\text{C}_7\text{H}_7\text{N}_4\text{OJ}$ , Smp. 241 bis 241°. Gibt bei Reduktion mit Zn-Staub 9-Äthyl-8-oxypurin,  $\text{C}_7\text{H}_9\text{N}_4\text{O}$ , Smp. 243 bis 244°, l. in 10 Tln. sd. W., ll. in konz. Säuren und in verd. Alkalien.

Wilhelm Traube. Über eine neue Synthese des Guanin (Xanthins<sup>8)</sup>). — Cyanessigester kondensiert sich mit Guanidin zu acetylguanidin,  $\text{C}_4\text{H}_6\text{N}_4\text{O}$ , welches beim Eindampfen der Lsg. od.

<sup>1)</sup> Patentbl. 21, 269. — <sup>2)</sup> Dasselbst 20, 318; vgl. JB. f. 1899, S. 189. — <sup>3)</sup> Patentbl. 21, 215; vgl. vorangehendes Referat. — <sup>4)</sup> Patentbl. 21, 215. — <sup>5)</sup> Ber. 33, 2308—2317. — <sup>6)</sup> Dasselbst, S. 1701; vgl. diesen JB., Kap. A. — <sup>7)</sup> JB. f. 1897, S. 1688. — <sup>8)</sup> Ber. 33, 1371—1383.

in das isomere *2,4-Diamino-6-oxypyrimidin*,  $C_4H_6N_4O$ . Die Verb. ist eine einsäurige Base und bildet ein Salz. Die *Isonitrosoverb.*,  $C_4H_5N_5O_2$ , geht durch Reduktion in *6-oxypyrimidin* über. *Sulfat*,  $C_4H_7N_5O \cdot H_2SO_4 + H_2O$ , kochen mit starker Ameisensäure geht die Base glatt



mit salpetriger Säure wurde das synthetische Prod. führt. — Vf. versuchte auch eine direkte Synthese von Cyanessigsäure zu bewerkstelligen. Zu diesem Zwecke wurde Harnstoff,  $C_4H_5N_3O_2$  (aus Cyanessigsäure, Harnstoff) mit  $\text{NaOH}$  in *2,6-Dioxy-4-amino-pyrimidin*,  $C_4H_5N_3O_2$  übergeführt. Durch Nitrosierung und Reduktion läßt sich *2,6-dioxy-4-amino-pyrimidin*,  $C_4H_5N_3O_2$ , gewinnen. Das Salz,  $H_2SO_4 + 1\frac{1}{2} H_2O$ , ist schwer l. Kocht man das Salz unter Zusatz von Na-Formiat, so resultiert ein Salz  $C_4H_5N_3O_2 + \frac{1}{2} H_2O$ , das sich zweifellos durch Xanthin verwandeln lassen wird. *Ht.*

### Säurenitrile.

zum Nachweise von Blausäure und giftigen Cyaniden. Ferrocyanverbindungen in der toxikologisch-chemischen Analyse. Die von Jacquemin vorgeschlagene Methode, nach der man aus der mit konz.  $\text{NaHCO}_3$ -Lsg. versetzte Probe vorsichtig, ev. auch unter Einleiten von  $\text{CO}_2$ , auf  $\text{CN}^-$  prüft, ist von Guido Gigli als nicht anwendbar zum Nachweise von Ferrocyanverbindungen bezeichnet worden, da letztere bei Abgabe von  $\text{CNH}$  zers. werden sollen. Vf. zeigt, daß bei der Dest. die Temperatur von  $60^\circ$  nicht überschritten werden darf, da sonst der Ferrocyanverb. nicht eintritt. *Tr.*

Nitriladditionen an Trichlorotripyridinchrom und -aminchromsalze. (Vorläufige Mitteilung <sup>2</sup>). — Beschriebene *Trichlorotripyridinchrom*,  $\text{CrCl}_3\text{Py}_3$ , reagiert mit Nitril zu einem lockeren Additionsprod. von unbekannter Natur. Chromchlorid und Äthylendiamin entstehende *Chromchlorid*,  $\text{Cr}(\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2)_3\text{Cl}_3$ , tauscht seine Chloride gegen andere negative Reste aus, besonders leicht gegen  $\text{SCN}^-$  bei Bildung einer Verb.  $[\text{Cr}(\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2)_3] \text{SCN}$ . Dieses Salz, so spaltet es 1 Mol. Äthylendiamin in 2 Moleküle. *Verb.*  $[\text{Cr}(\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2)_2] \text{SCN}$ . Diese



gibt beim Erwärmen mit Säuren *Dirhodanatodiäthylendiaminchromirhodanid*,  $\left[ \text{Cr} \left\langle \begin{smallmatrix} (\text{NH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2) \text{NH}_2 \\ (\text{SCN})_2 \end{smallmatrix} \right\rangle \right] \text{X}$ . Schüttelt man *Trichlorotripyridin* mit *Acetonitril* bei gewöhnlicher Temperatur, so entsteht  $\text{CrCl}_3(\text{NC}(\text{CH}_3) \cdot \text{CN})_2$ , ein kristallinisches Additionsprod., welches hellgrüne, rhombische Blättchen bildet. *Propionitril* bildet ein ähnliches Additionsprod., dessen Zus. wahrscheinlich  $\text{CrCl}_3(\text{NC}_5\text{H}_9)_3(\text{C}_2\text{H}_5\text{CN})$  ist. Wird *Triäthylendiaminchromrhodanid*,  $[\text{Cr}(\text{NH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{NH}_2)_3](\text{SCN})_3$ , auf 120 bis 130° bis zum berechneten Gewichtsverlust erhitzt, so erhält man nach Umkristallisieren des Prod. aus W. das *Dirhodanatodiäthylendiaminchromirhodanid*,  $\left[ \text{Cr} \left\langle \begin{smallmatrix} (\text{NH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{NH}_2)_2 \\ (\text{SCN})_2 \end{smallmatrix} \right\rangle \right] \text{SCN} + 2\text{H}_2\text{O}$ , in la orange gelben Nadeln, die an der Luft einen Teil ihres W. verlieren. Erwärmt man dieses Salz mit halbkonz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , so entsteht das *Dirhodanatodiäthylendiaminchromsulfat*,  $\left[ \text{Cr} \left\langle \begin{smallmatrix} (\text{NH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{NH}_2)_2 \\ (\text{SCN})_2 \end{smallmatrix} \right\rangle \right] \text{SO}_3\text{H} + 2\text{H}_2\text{O}$ , lange orangefarbige Prismen. Zers. sich bei 100°. Aus dem Sulfat entsteht das Chlorid, Bromid und Nitrat. Bs

Ferd. Tiemann. Über eine eigentümliche Aufspaltung des Campherringes<sup>1)</sup>. — Die  $\alpha$ - und  $\beta$ -Camphernitrilsäuren, aus den entsprechenden Campheraminsäuren nach dem Verfahren von Hoogewerff und van Dorp<sup>2)</sup> gewonnen, liefern bei trockener Dest. ihrer Calciumsalze im Vakuum, unter Aufspaltung des Campherringes, *2,6-Dimethylheptennitril-1*,  $(\text{CH}_3)_2\text{C}:\text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{CH}_3) \cdot \text{CN}$ . Merkwürdigerweise geben die beiden Nitrilsäuren dasselbe aliphatische Nitril. Das Nitril ist flüssig, Sdp.<sub>16</sub> 92 bis 95°. Wird schwer verseift, wobei sich *methylheptensäure*,  $\text{C}_9\text{H}_{16}\text{O}_2$  (Sdp. 236 bis 240°, bei 18 mm 140 bis 141°), und deren Amid,  $\text{C}_9\text{H}_{17}\text{NO}$  (Smp. 84°), entstehen. Die Säure wird durch  $\text{KMnO}_4$  zu Aceton,  $\alpha$ -Methylglutarsäure und Methylbernsteinsäure übergeführt.

Ferd. Tiemann. Die Konstitution der  $\beta$ -Camphernitrilsäure. Wie Vf. in vorstehend referierter Abhandlung nachgewiesen, liefern die beiden Camphernitrilsäuren dasselbe aliphatische Nitril, was nur durch eine Wanderung der Nitrilgruppe erklärt werden kann, wenn nämlich die Camphernitrilsäuren den Campheraminsäuren entsprechend konstituiert sind. Vf. hat gezeigt, daß dies der Fall ist. Die  $\alpha$ -Nitrilsäure läßt sich nämlich in die  $\alpha$ -Aminosäure überführen, und die  $\beta$ -Nitrilsäure läßt sich unter Vermittelung des Amids in Aminolauronsäure, was unzweifelhaft die Carboxylgruppe in der  $\beta$ -Stellung enthält, verwandeln. Das  *$\beta$ -Camphernitrilsäureamid*,  $\text{C}_8\text{H}_{14}(\text{CN}) \cdot \text{CO} \cdot \text{NH}_2$ , Prismen, Smp. 130 bis 131°. Bei Einw. von Br und Alkali auf das Amid bildet sich *Aminolauronsäurenitril*,  $\text{C}_8\text{H}_{14}(\text{NH}_2) \cdot \text{CN}$ , Base, Prismen, Smp. 132 bis 133°, welches in *Aminolauronsäure* (Smp. 303 bis 305°) übergeht. Nach dem Nitril bildet sich ein *Körper*,  $\text{C}_{19}\text{H}_{32}\text{N}_4\text{O}$ , Smp. 293°, und eine *Säure*,  $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_3$ , welche eine Carbaminsäure ist und in  $\beta$ -Camphernitrilsäure (Isolauronsäure) überführbar ist. Auch aus dem  $\alpha$ -Camphernitrilsäureamid (Smp. 130 bis 131°) wurde eine entsprechende isomere

<sup>1)</sup> Ber. 33, 2953—2959. — <sup>2)</sup> JB. f. 1896, S. 839. — <sup>3)</sup> Ber. 33, 2960—2965.

$N_2O_3$ , gewonnen. Smp. (wasserhaltig)  $105^\circ$ , (wasserfrei)

Ht.

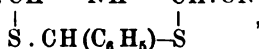
lewski. Neue Bildungsweise von Kanarin<sup>1)</sup>. — Trägt umpersulfat portionsweise in eine Lsg. von Ammoniumscheidet sich reines *Kanarin* aus, während die nach anderen gestellten Präparate einer mühseligen Reinigung bedürfen. Ist nach der Gleichung:  $3CN \cdot SH + O = C_3N_3S_3H + H_2O$ . Die mit Ammoniumpersulfat getränkt sind, können durch Eintauchen in Rhodanammoniumlg. intensiv mit Kanarin n.

Ht.

Hellsing. Über das Chrysean<sup>2)</sup>. — Vf. hat seine Unterer das *Chrysean*<sup>3)</sup> fortgesetzt. Es ist in Eisessig ll., schwer und Chlf., Smp.  $204^\circ$ . Durch Kochen mit verd. Säuren und vollständig zers. Lsgg. von Schwermetallsalzen geben den Metallsalze des Chryseans. *Cu-Salz*,  $Cu \cdot (C_4H_4N_3S_3)_2$ , W. unl., olivenbraune Prismen. *Quecksilberchloriddoppel-S<sub>2</sub>*,  $HgCl_2$ . *Chryseanpikrat*,  $C_4H_5N_3S_2 \cdot C_6H_2(NO_2)_3OH$ .  $C_4H_4N_3S_2(C_2H_5O)$ , Smp.  $237^\circ$ . — Mit Aldehyden kon-Chrysean leicht zu Prodd., welche, bei der vom Vf. an-Konstitution dieser Verb., als *Dihydroazdithine* anzusehen



yl-2,6-dicyandihydroazdithin,



nung einer alkoh. Chryseanlg. und Benzaldehyd gewonnen, s  $184^\circ$ . 4-Isopropylphenyl-2,6-dicyan-dihydroazdithin, Smp.  $118^\circ$ . 4-o-Oxyphenyl-2,6-dicyan-dihydroazdithin, Smp.  $187^\circ$ . 4-Furyl-2,6-dicyan-dihydroazdithin,  $C_5H_7N_3S_2O$ , Acetyl-4-dimethyl-2,6-dicyan-dihydroazdithin,  $C_9H_{11}N_3S_2O$ , — Die Silber- und Bleisalze des Chryseans sind ziem-dig, indem sie leicht unter Bildung von Schwefelmetall entschwefelungsprodukt, 2,4-Dicyan-dihydro-azthiotetrid,

$>CH \cdot CN$ , zerfallen. Dasselbe entsteht durch Kochen

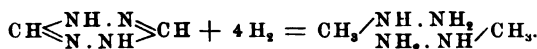
geschlämmtem Chrysean mit  $Ag_2SO_4$ . Gelbweiße Nadeln, werden. In W., A. und Ä. ll., Smp.  $103^\circ$ . Ag-Nitratdoppel-S.  $AgNO_3$ . Hg-Chloriddoppelsalz,  $C_4H_3N_3S \cdot HgCl_2$ . Acetyl-SO, Smp.  $189^\circ$ . Amidoxim,  $C_4H_6N_4SO$ , Smp.  $166^\circ$ . Ver-tylderivate des Amidoxims wurden dargestellt. Ht.

## Diazoverbindungen.

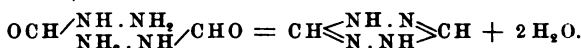
zsch und O. Silberrad. Über die Polymerisationsprodukte ester<sup>4)</sup>. — Die Vff. fanden, als sie die von Curtius ger-per von der vermeintlichen Molekulargröße  $(CH_2N_2)_3$  daß diese Körper, sowie auch ihre Stammsubstanz, die re,  $C_3H_3N_6(COOH)_3$ , durchweg *dimol.* sind. Die von Lang aus sog. Triazoessigsäure erhaltene angebliche Di-

3, 3164. — <sup>2)</sup> Dasselbst, S. 1774—1781. — <sup>3)</sup> JB. f. 1899, S. 1450. 58—89.

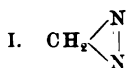
carbonsäure wurde als *Tetracarbonsäure* erkannt. Sie entsteht dimol. Diazoessigsäure im Sinne folgender Gleichung:  $3 \text{C}_2\text{H}_2\text{N}_4(\text{COOH}) = \text{C}_6\text{H}_8\text{N}_{12}(\text{COOH})_4 + 2\text{CO}_2$ . Bei dieser Rk. entsteht auch Einw. von KOH eine *Bisdiazoessigsäure*,  $\text{C}_2\text{H}_2\text{N}_4(\text{COOH})_2$ , welche die ursprünglichen ist. Diesen beiden isomeren Säuren entsprechen wahrscheinlich die von Curtius mit Triazoacetamid und Pseudoacetamid bezeichneten Polymeren des einfachen Diazoacetamids, welche jedenfalls auch dimol. sind. Sämtliche untersuchte Kondensationsprodukte aus Diazoacetessigester sind also dimol. und nicht trimol.; die existieren ferner mindestens in zwei isomeren Reihen. So kennt man sicher zwei isomere dimol. Diazoessigsäuren,  $(\text{CHN}_2\text{COOH})_2$ , auch wahrscheinlich die zwei zugehörigen Amide und zwei dimol. Methane,  $(\text{CH}_2\text{N}_2)_2$ . *Konstitution der dimol. Kondensationsprodukte aus Diazoessigester.* Das nach Curtius aus sog. Triazoessigsäure dargestellte *Trimethintriazimid* vom Smp.  $78^\circ$  ist eine gut charakterisierte Base, die sauer reagierende Salze bildet von der Formel  $\text{C}_2\text{H}_4\text{N}_6$  und  $\text{C}_2\text{H}_4\text{N}_4 \cdot 2\text{HX}$ . Es bildet ein *Acetylderivat*,  $\text{C}_2\text{H}_3(\text{COCH}_3)\text{N}_6$ , mit  $\text{HNO}_2$  eine wenig beständige *Nitrosoverb.* Benzoylchlorid bildet das Trimethintriazimid in Ameisensäure und *sym. Dibenzoylhydrazin*,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ . Durch Zn und Essigsäure wird *Methylhydrazin* red.



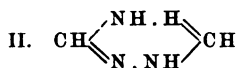
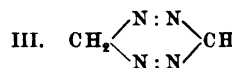
Die Vff. haben unabhängig von Ruhemann und Stapelton <sup>1)</sup> das Trimethintriazimid ziemlich glatt erhalten durch Kondensation zweier Methylhydrazin,



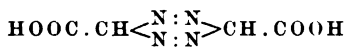
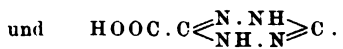
Demnach ist unter Berücksichtigung der Konstitution des *Diazomethans* (Formel I) dem sog. Trimethintriazimid die Zus. eines *Dihydrotetrazins* (Formel II) und seinem von Curtius beschriebenen indifferenten Isomeren vom Smp.  $145^\circ$  die Zus. eines *Bisdiazomethans* (Formel III) zuzuschreiben.



Diazomethan

Isobisdiazomethan  
oder N-DihydrotetrazinBisdiazomethan  
oder C-Dihydrotetrazin

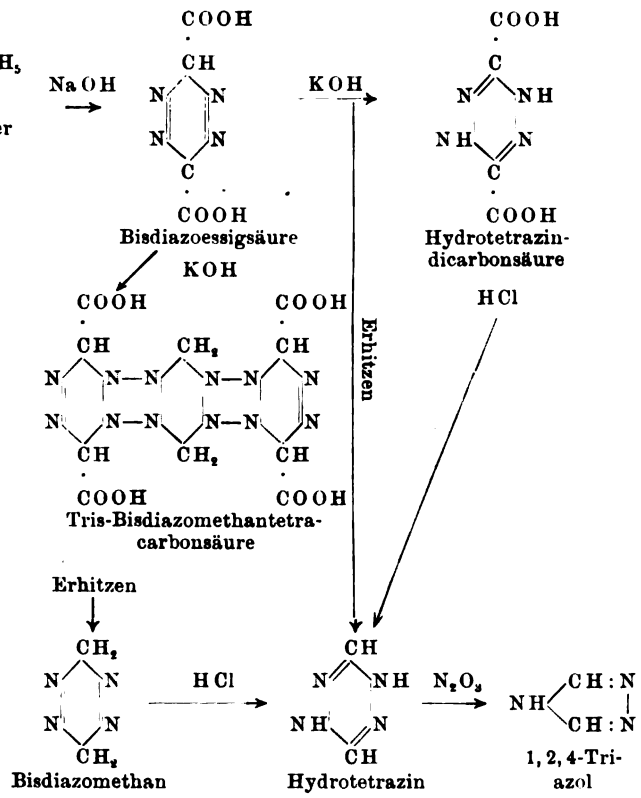
Bisdiazomethan zeigt eine ähnliche Reaktionslosigkeit wie das Diazomethan, geht aber bei Einw. von Säuren allmählich in die stabile isomere Hydrotetrazin über. Dieser Vorgang ist ganz analog dem von E. Fischer <sup>2)</sup> erwähnten Übergange von Äthanazon zu Äthylidenphenylhydrazin. Die beiden isomeren Säuren  $\text{C}_2\text{H}_2\text{N}_4(\text{COOH})_2$  besitzen die Zus.

Bisdiazoessigsäure oder  
C-Dihydrotetrazindicarbonsäure

N-Dihydrotetrazindicarbonsäure

<sup>1)</sup> Chem. Soc. J. 75, 1131; vgl. JB. f. 1899, S. 2432. — <sup>2)</sup> Ber. 27, 1896, S. 1948.

log. *Triazoessigsäure* von Curtius nicht in das Bisdiazo-  
Unbeständigkeit wegen verwandelt werden konnte, muß  
Zus. einer Bisdiazoessigsäure zukommen, erstens, weil sie  
direktes Kondensationsprod. des Diazoessigesters diesem  
analog ähnlich sein muß, zweitens, weil sie wie das Bisdiazo-  
bible Isomere ist. Der Tetracarbonsäure,  $C_6H_8N_{12}(COOH)_4$ ,  
aus einer *Tris-Bisdiazomethantetracarbonsäure* zukommen,  
Erhitzen vollständig in *Bisdiazomethan* übergeführt werden  
Hydrotetrazin bildet bei Oxydation 1, 2, 4-Triazol, das iden-  
tisch auch wohl tautomer mit dem von Freund und  
aus Formylthiosemicarbazid erhaltenen Triazol ist.



es. *Darst. von salzsaurem Aminoessigester.* 10 kg Mono-  
e, in 5 Liter W. gelöst, werden unter Rühren in 120 Liter  
 $N_2O_5$  (D.<sup>15</sup> = 0,913) einlaufen gelassen. Nach 24 Stunden  
geg. eingekocht, bis kein  $NH_3$  mehr entweicht. Hierauf  
mit konz. HCl (D. = 1,19) zugefügt und die Lsg. ein-  
dieselbe anfängt gelb zu werden. Während des Kühlens  
in die Masse durch fortgesetztes Umrühren. Die auf diese

9, 2485; vgl. JB. f. 1896, S. 235.



Weise gewonnenen weißen Körnchen werden — was die wesentliche Verbesserung bedeutet — 12 Stunden lang in einem doppelwandigen kupfernen Thermostaten, dessen Zwischenraum mit einer siedenden  $\text{CaCl}_2$ -Lsg. gefüllt ist, getrocknet, heiß gepulvert und nochmals 6 Stunden bei  $115^\circ$  getrocknet. Die Mischung von Glycocyankaliumhydrat und Chlorammonium wird auf dem Wasserbade mit 4 Teilen absolutem A. durch einen Strom trockenen  $\text{HCl}$ -Gases esterifiziert, die sd. alkoh. Lsg. rasch abfiltriert. Das sich abscheidende Glycocyankaliumesterchlorhydrat (Ausbeute 70 Proz.) wird von der anhaftenden Mutterlauge durch mehrtägiges Trocknen im Thermostaten bei  $100^\circ$  befreit. Darst. von *Bisdiazoessigsäure* (sog. Triazoessigsäure) aus Diazoessigsäure haben die Vff. folgendes hinzuzufügen: Das nach Curtius und Lang dargestellte natronhaltige Salz der Bisdiazoessigsäure wird zur Reinigung von Carbonat mit A. gewaschen, abgesaugt, mit W. zu Brei angerührt, abgesaugt, mit W. nochmals zu einer Paste aufgeschwemmt, bei  $0^\circ$  langsam mit 800 ccm eiskalter  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (D. 1,12) versetzt, 6 Stunden sich selbst überlassen und abgesaugt. Für die Mol.-Gew.-Bestimmung wurde der *Bisdiazoessigester*,  $\text{C}_2\text{H}_2\text{N}_4(\text{COOC}_2\text{H}_5)_2$ , gewählt, der in 60 Proz. Ausbeute als nach Curtius und Lang durch Einw. von 90 Proz. berechneten Menge  $\text{C}_2\text{H}_5\text{J}$  in 10 %iger Bzl.-Lsg. auf frisch getrocknetem mit A., Ä. und Bzl. gewaschenes, aber nicht weiter getrocknetes diazoessigsäures Ag erhalten wurde. Rubinrote, monosymmetrische Prismen aus Ä., die erst bei  $113,5^\circ$  schm. und sich, nach verschiedenen Methoden geprüft, als *dimol. erwiesen*. — *Bisdiazoessigsäures Ag* Hellgelbe, pulvrige Masse, wird beim Übergießen mit konz.  $\text{HN}_3$ , wo es von der Fl. getroffen wird, tief purpurrot, wo es nur an der Oberfläche Dämpfen in Berührung kommt, dunkelblau gefärbt. Der Ag-Rückstand explodiert heftig beim Erhitzen. Das *Hydrat der Bisdiazoessigsäure*,  $\text{C}_2\text{H}_2\text{N}_4(\text{COOH})_2 + \text{H}_2\text{O}$ , konnte nicht ganz rein erhalten werden. Es scheint Beimengungen eines wasserreicheren Hydrats,  $\text{C}_2\text{H}_2\text{N}_4(\text{COOH})_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ , zu enthalten, das bei niederen Temperaturen kristallisiert. Beim Erhitzen auf  $100^\circ$  zerfällt dieses Hydrat langsam, aber vollständig in  $\text{CO}_2$  + Hydrotetrazin. Ebenso verhält sich die *wasserfreie Bisdiazoessigsäure*,  $\text{C}_2\text{H}_2\text{N}_4(\text{COOH})_2$ . Blaßgelbes Pulver, in den meisten Lösungsmitteln unlöslich, Smp.  $180^\circ$ . Wird auf dem wasserhaltigen Säure durch Kochen mit absolutem A. bis zum Ausweichen der  $\text{CO}_2$ -Entw. unter Bildung von Hydrotetrazin erhalten. *Hydrazincarbonsäure*,  $\text{C}_2\text{H}_2\text{N}_4(\text{COOH})_2$ , entsteht aus der isomeren Bisdiazoessigsäure durch  $\text{KOH}$ , ferner aus dem Diazoessigester neben Triazoessigsäure diazomethantetracarbonsäure in Form ihres K-Salzes. Farblose, glänzende Nadeln, Smp.  $287^\circ$  unter Zers. *K-Salz*,  $\text{C}_2\text{H}_2\text{N}_4(\text{COOK})_2$ , verd. Lsg. farblose Prismen, aus konz. Lsg. Nadeln. *Ag-Salz*,  $\text{C}_2\text{H}_2\text{N}_4(\text{COOAg})_2$ , weißer, gelatinöser Niederschlag. *Tris-Bisdiazoessigsäure*,  $\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_{12}(\text{COOH})_4$ . 100 Tle. Diazoessigester werden zu einer Lsg. von 160 Tln.  $\text{KOH}$  in 120 Tln. W. hinzugefügt, die erhaltene breiige Masse wird sodann in eine Lsg. von 57 Tln. W. gegeben, getragen und auf dem Wasserbade so lange erhitzt, bis der durch Verseifung des Diazoessigesters gebildete A. größtenteils vertrieben ist.

<sup>1)</sup> J. pr. Chem. [2] 38, 532; vgl. JB. f. 1888, S. 1734.

gelöst ist. Man wäscht mit A. und fügt der öligen Fällung Vol. A. und gerade so viel W. hinzu, daß die Fll. sich beim Stehen scheidet sich dann hydrotetrazindicarbonsaures verändertes bisdiazooessigsäurem K ab, während die Mutter-Salz der Tris-Bisdiazomethantetracarbonsäure enthält, aus  $\text{H}_2\text{SO}_4$  die freie Säure abgeschieden wird. Smp. der Säure Bildung von Bisdiazomethan. Farblose, haarartige Nadeln Salz,  $\text{C}_{30}\text{H}_{24}\text{N}_{40}\text{O}_{36}\text{Ag}_{16} = 6 \text{C}_2\text{H}_4\text{N}_4(\text{COOAg})_2 \cdot (3 \text{C}_2\text{H}_4\text{N}_4 \text{ analog der Zus. des Silbernitratdoppelsalzes des Bisdiazomethans } \text{H}_4\text{N}_4 \cdot \text{AgNO}_3$ . Reinweißes, lichtbeständiges Pulver, ll. in  $\text{HNO}_3$ . Bisdiazomethan-C-Dihydrotetrazin,  $\text{C}_2\text{H}_4\text{N}_4$ , entsteht aus der Tris-Bisdiazomethantetracarbonsäure. Smp.  $149^\circ$ . Bei vorsichtigem Erhitzen in langen Nadeln. Smp.  $154^\circ$ . Wird HCl zu Dihydrotetrazin isomerisiert. Symmetrisches N-Dihydrotetrazin (Iso-Bisdiazomethan),  $\text{C}_2\text{H}_4\text{N}_4$ , wird in Form seines HCl-Let beim wochenlangen Stehen seines isomeren Bisdiazomethanalkoh. HCl. Ferner entsteht es beim Erhitzen der Hydrotetrazinsäure. Zur Darst. erhitzt man ein Gemisch von 1 Th. hoher Bisdiazooessigsäure mit etwa 25 Thn. völlig absolutem Wasserbade, filtriert und destilliert den A. ab. Die zurückbleibende Masse wird kristallinisch unter Ausscheidung von Hydrotetrazin aus A. + Ligroin oder A. + Ä. umkristallisiert, in stark glänzenden, prismatischen, sehr zerfließlichen Nadeln erhalten. In kleinen Mengen unverändert bleibenden Zimtsäureäthylesters, leicht wieder entfernt werden kann, verläuft die Rk. schneller. Hydrotetrazins. Chlorhydrat,  $\text{C}_2\text{H}_4\text{N}_4 \cdot \text{HCl}$ . Aus heißem Wasser, naphthalinähnliche, glänzende Blättchen oder flache, hexagonalen. Smp.  $151^\circ$ . Pt-Salz,  $(\text{C}_2\text{H}_4\text{N}_4)_2 \cdot \text{PtCl}_4$ . Hydrobromid, farblos, glänzende Blättchen oder Nadeln, Smp.  $136^\circ$ . Bei Zers. Hydrojodid,  $\text{C}_2\text{H}_4\text{N}_4 \cdot \text{HJ}$ . Glänzende, lange Nadeln. Smp.  $134$  bis  $135^\circ$  unter Entw. von J und Bildung von Hydrotetrazinoxalat,  $\text{C}_2\text{H}_4\text{N}_4 \cdot \text{C}_2\text{O}_4\text{H}_2$ . Kleine Nadeln, zerfallen bei Zers. Monoacetylhydrotetrazin,  $\text{C}_4\text{H}_6\text{N}_4\text{O}$ . Dicker, sirup, der bei längerem Stehen Kristalle absetzt. Reine Hydrotetrazins. Sn + HCl liefern Ammoniumsalze, Natriumacetat reagiert nicht ein, Zn + Essigsäure red. zu Methylhydrazin.  $\text{N}_2 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$ , Smp.  $139^\circ$ . Symmetrisches Dibenzoylhydrazin, farblose, seideartige Nadeln aus A. Smp.  $238^\circ$ . Dihydrotetrazin entsteht beim langsamen Erhitzen von Formylhydrazin auf  $2 \text{CHO} \cdot \text{NH} \cdot \text{NH}_2 = \text{C}_2\text{H}_4\text{N}_4 + 2 \text{H}_2\text{O}$ . 1, 2, 4-Triazol,  $\text{H}_3\text{O}_3$ ,  $\text{HNO}_3$ , entsteht aus Hydrotetrazin durch Einw. von  $\text{HNO}_3$ , eiskalter Lsg. Kurze Nadeln aus A., Smp.  $138^\circ$ . Zers.  $130^\circ$  unter Entw. von N und  $\text{CO}_2$ ; bei höherer Temperatur oxydiert auf. Doppelverbb. des Triazolnitrats. Triazolnitrat,  $3 \text{C}_2\text{H}_3\text{N}_3 \cdot \text{HNO}_3 \cdot 4 \text{AgNO}_3$ . Schwerer, weißer, lichtkristallinischer Niederschlag. Triazolnitratquecksilberchlorid,  $\text{O}_3 \cdot 2 \text{HgCl}_2$ , große, glänzende, durchsichtige Kristalle aus  $60^\circ$ . Triazolnatriumnitrat,  $\text{C}_2\text{H}_3\text{N}_3 \cdot \text{NaNO}_3$ : Kurze, farblose Nadeln in absolutem A. Triazolsilbernitrat,  $\text{C}_2\text{H}_3\text{N}_3 \cdot \text{AgNO}_3$ , oder  $\text{HNO}_3$ . Aus dem Na-Salz und  $\text{AgNO}_3$ . Schweres, kristallini-

sches weißes Pulver. *Triazolkupfernitrat*,  $C_2H_2(CuNO_3)_3$ , aus Triazolnatriumnitrat und Kupfernitrat. Türkisblauer Niederschlag. *Triazolhydrat*, aus Triazolnitrat durch mehrstündiges Erhitzen mit konz. H<sub>2</sub>O, 150° in nicht sehr glatter Rk. Am besten erhält man es aus dem Triazolhydrat, wenn man die HNO<sub>3</sub> durch Reduktion (Natriumamalgam) zerstört und nach dem Austreiben von NH<sub>3</sub> mit HCl versetzt. Glitzernde, feine, rhombische Tafeln vom Smp. 168 bis 169°. *Freies* 1, 2, 4-Triazol

$NH \begin{smallmatrix} \diagup CH:N \\ \diagdown CH:N \end{smallmatrix}$ , wird aus der Lsg. des Chlorhydrats durch feuchtes Natriumoxyd abgeschieden. Farblose Nadeln, Smp. 120°. *Triazolhydrat* ( $C_2H_2N_3$ )<sub>2</sub>. Cu. Blauer Niederschlag.

A. Hantzsch und M. Lehmann. Über Bisazoxyessigsäure und Bisazoxymethan und Hydrazinessigsäure<sup>1)</sup>. — Hantzsch und Silberstein haben bewiesen, daß die sog. Triazoessigsäure von Curtius<sup>2)</sup> eine Bisazoxyessigsäure,  $COOH.CH \begin{smallmatrix} \diagup N:N \\ \diagdown N:N \end{smallmatrix} CH.COOH$ , ist. Die Verf. haben nun gefunden, daß das rote Umwandlungsprod. der sog. Triazoessigsäure, welches nach Curtius<sup>3)</sup> Triazoessigsäure,  $C_4H_4O_9N_6$ , sei,

als *Bisazoxyessigsäure*,  $COOH.CH \begin{smallmatrix} \diagup O \\ \diagdown N-N \\ \diagup N-N \\ \diagdown O \end{smallmatrix} CH.COOH$ , aufzufassen ist.

Die Bildung der Säure aus Bisdiazooessigsäure und NO<sub>2</sub> ist nur ein zweifacher Oxydationsprozeß:  $C_2H_2N_4(COOH)_2 + 2NO_2 = 2NO + C_2H_2N_4(COOH)_2$ . Die Salze der zweibasischen Bisazoxyessigsäure sind wie die der Diazooessigsäure rot gefärbt. Während die neutralen Salze in wäss. Lsg. beständig sind, zerfallen die sauren Salze, wie die freie Säure selbst, in Ggw. von W. in *Hydrazinessigsäure*.

$NH \begin{smallmatrix} \diagup \\ \diagdown \end{smallmatrix} CH.COOH$ , über. Diese letztere Säure entsteht

aus Bisazoxyessigsäure und Bisdiazooessigsäure bei der Reduktion mit Natriumamalgam. Ihre Ester gehen durch Oxydation mittels FeO<sub>2</sub> in Diazooessigesther über. Beim Erwärmen von Bisazoxyessigsäure zerfällt sie

sich in geringer Menge *Bisazoxymethan*,  $CH_2 \begin{smallmatrix} \diagup O \\ \diagdown N-N \\ \diagup N-N \\ \diagdown O \end{smallmatrix} CH_2$ , neben

Erstere Verb. gleicht dem Bisdiazomethan durch ihre Wasserlöslichkeit, die neutrale Rk. und das indifferente Verhalten gegen Säuren und Basen. Sie ist wenig beständig und schon bei gewöhnlicher Temperatur flüchtig. Die Dämpfe sind purpurrot gefärbt. Bei der Reduktion geht das Bisazoxymethan in Bisdiazomethan über. — *Darst. der Bisazoxyessigsäure*,  $C_4H_4O_6N_4$ . 20 g trockener, fein verriebener Bisazooessigsäure werden unter Eiskühlung mit NO<sub>2</sub> [aus HNO<sub>3</sub> (D. 1,48) und As<sub>2</sub>O<sub>3</sub>] so lange behandelt, bis sich eine Probe des sofort purpur werdenden Präparates in wenig kaltem W. mit carminroter Farbe färbt.

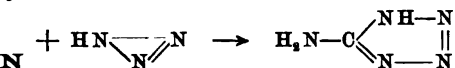
<sup>1)</sup> Ber. 33, 3668—3685. — <sup>2)</sup> Daselbst, S. 58; vgl. vorstehendes R. — <sup>3)</sup> J. pr. Chem. 38, 557; vgl. JB. f. 1888, S. 1734.

dar löst. Zur Entfernung anhaftender Stickoxydverbb.  
 Prod. 2 Tage über Natronkalk im Vakuum. Ausbeute  
 Die Säure bildet ein kristallinisches, purpurrotes  
 48° sich zers., ohne zu schm. Die Lsg. der Säure in  
 s. sich bald unter Bildung von Hydrazinessigsäure;  
 NaOH ist dagegen unbegrenzt haltbar. Durch über-  
 wird die Bisazoxyessigsäure wiederum zers. *Na-Salz*,  
 che, rote Blättchen. *Ba-Salz*, Ba. C<sub>4</sub>H<sub>2</sub>O<sub>6</sub>N<sub>4</sub>, orange-  
 ag. *Ag-Salz*, Ag<sub>2</sub>C<sub>4</sub>H<sub>2</sub>O<sub>6</sub>N<sub>4</sub>, dunkelgrüner Nieder-  
 explodierend. *Bisazoxymethan*, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>O<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, entsteht  
 eute (1 bis 2 Proz der Theorie) beim Erhitzen kleiner  
 (bis 2 g) Bisazoxyessigsäure, die mit der dreifachen  
 errieben ist, im Sandbade bis zum Auftreten roter  
 limat ist reines *Bisazoxymethan*. Purpurrote Nadeln,  
 her Temperatur sich verflüchtigen, rasch erhitzt bei  
 gNO<sub>3</sub> und HgCl<sub>2</sub> schon in der Kälte. *Hydrazin-*  
 N<sub>2</sub> + 1/2 H<sub>2</sub>O, wird gebildet, wenn man 5 g Bisazoxy-  
 g W. bei 25 bis 30° digeriert, bis Entfärbung ein-  
 t dann ab und läßt die Säure auskristallisieren:  
 4 O<sub>2</sub>N<sub>2</sub> + 2 CO<sub>2</sub> + N<sub>2</sub>. Weißes Kristallmehl. Smp.  
 ers. Beim Erwärmen des *hydrazinessigsäuren Silbers*,  
 t CH<sub>3</sub>J in Bzl.-Lsg. entsteht *Hydrazinessigsäure-*  
 2 N<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>), Nadeln aus Bzl. Smp. 102°. *Bsch.*

und A. Vagt. Über das sogenannte Diazoguanidin<sup>1)</sup>.  
 Untersuchung wird der Beweis erbracht, daß die  
*oguanidins*<sup>2)</sup> vielmehr Salze des *Carbamidimidazids*,

Nach Thiele sollen diese sog. Diazoguanidinsalze

und salpetriger Säure durch echte Diazotierung  
 analog der Bildung von Diazobenzolsalzen aus Anilin.  
 oblich einzige Repräsentant aliphatischer Diazoverbb.,  
 din, einen auffallenden Mangel an den bekannten  
 die Verb. schon früher von Hantzsch und Smythe  
 chmaliger Untersuchungen gemacht worden<sup>3)</sup>, mit  
 Diazoguanidinsalze weder, wie echte Diazoniumsalze,  
 OH eine basische Verb. von der Zus. der Diazonium-  
 überschüssiger NaOH den Diazotaten entsprechende  
 Mol. Diazoguanidinnitrat und 1 Mol. NaOH bildet  
 nicht alkalisch reagierende Substanz, die durch über-  
 bst bei 0° sofort in *Cyanamid* und *Stickstoffwasser-*  
 die ohne Zusatz von NaOH aber bald in *Amido-*  
*triat* Smp. 174 bis 175° unter Zers.). Gleichzeitig  
 daß Cyanamid und N<sub>3</sub>H in wäss. Lsg. langsam



14, 339—369. — <sup>2)</sup> Daselbst, 270, 1. — <sup>3)</sup> Smythe,  
 1899.



Bei Fortsetzung der Untersuchungen von Smythe kamen Vff. zu eingangs mitgeteilten Resultat, daß die vermeintlichen Diazoguanidinsalze tatsächlich Salze des Carbamidimidazids,  $\text{C} \begin{smallmatrix} \diagup \text{N} \diagdown \\ \text{=NH} \end{smallmatrix} \begin{smallmatrix} \diagup \text{N} \diagdown \\ \text{=N} \end{smallmatrix} \text{NH}_2 \cdot \text{HX}$  sind.

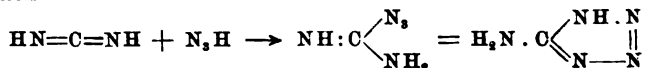
sog. Diazoguanidin gehört aber der Klasse der Azide an, von der infolge der Anwesenheit der basischen Amidgruppe,  $\text{C}(\text{NH}_2)$ , durch seine Fähigkeit, Salze zu bilden, abweicht. Es entsteht, wie Azide, nach Curtius, indem die Gruppe  $\text{NH} \cdot \text{NH}_2$  in den  $\text{N}_3$  übergeht.  $\text{HN} : \text{C} \begin{smallmatrix} \diagup \text{NH} \cdot \text{NH}_2 \diagdown \\ \text{=NH}_2 \cdot \text{HX} \end{smallmatrix} + \text{NO}_2\text{H} = \text{HN} : \text{C} \begin{smallmatrix} \diagup \text{N}_3 \diagdown \\ \text{=NH}_2 \end{smallmatrix}$ . W

den Säureaziden spaltet das freie Carbamidimidazid durch  $\text{NaOH}$  verd. Säuren den  $\text{N}_3$ -Ring als  $\text{N}_3\text{H}$  ab. Eine vollkommene Analogie zwischen dem Carbamidimidazid und dem Carbaminsäureazid ergibt daraus, daß beide Verbb. beim Behandeln mit  $\text{SnCl}_2$  und  $\text{H}_2\text{S}$   $\text{N}$  abspalten und Harnstoff bzw. Guanidin liefern. Ferner wird sog. Diazoguanidin durch  $\text{NaOH}$  intramol. in Cyanamid und  $\text{N}_3$  spalten, während Carbaminsäureazid primär in Cyansäure und  $\text{N}_3$  fällt, so daß bei beiden Aziden ein H-At. an die  $\text{N}_3$ -Gruppe geht, während der Rest primär Carbimid (tautomer mit Cyansäure) bzw. Carbimid (tautomer mit Cyanamid) bildet nach den Gleichungen:



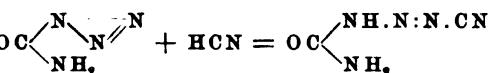
Bei beiden Aziden erfolgt diese Spaltung auch schon durch  $\text{AgNO}_3$  in Übereinstimmung damit erwies sich das vermeintliche Carbaminsäureazidsilber von Thiele,  $\text{N}_3\text{CONAg}_2$ , als ein Gemisch von stoffsilber und cyansaurem Silber. Die Analogie beider Azide geht aus ihren Synthesen, ausgehend vom  $\text{N}_3\text{H}$ , hervor. Aus  $\text{N}_3\text{H}$  und Cyansäure bildet sich direkt Carbaminsäureazid,  $\text{CO} : \text{NH} + \text{N}_3\text{H} = \text{CO} : \text{NH} \cdot \text{NH}_2$ .

Da sich nun Carbamidimidazid ziemlich schnell in das Amidotetrazol umsetzt, so wird bei der Synthese des Carbamidimidazids aus  $\text{N}_3$  Cyanamid auch analog der obigen Bildung des Carbaminsäureazids zuerst Carbamidimidazid und aus diesem erst sekundär Amidotetrazol entstehen:

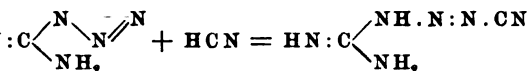


Der ganze Unterschied der beiden Rkk. beruht nur darin, daß die eine aus vorläufig nicht ermittelter Ursache — das Carbaminsäureazid zu Oxytetrazol isomerisiert. Nur eine Rk. schien zugunsten der ersten Formel zu sprechen: die Überführung des sog. Diazoguanidins durch  $\text{KCN}$  in das Diazoguanidincyanid. Indessen hat sich gezeigt, daß diese Rk. durchaus nicht allein für Diazoniumsalze charakteristisch ist, sondern, daß sie merkwürdigerweise auch manchen echten, wahrscheinlich aber nur aliphatischen Aziden und gerade dem Carbaminsäureazid zukommt, welches dem Carbamidimidazid am nächsten verwandt ist. Dieses Azid liefert, wenn auch nicht gerade glatt, sondern ebenfalls eine echte aliphatische Diazoverb. — das Harnstoffazid.

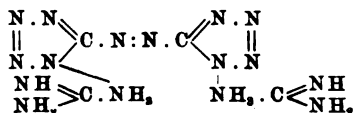
thylcyantriazen),  $\text{H}_2\text{N.CO.NH.N:N.CN}$ , welches dem Cyanid bzw. Guanidinazocyanid sehr ähnlich ist. In diesem Aufspaltung des Azidringes durch KCN anzunehmen:



Weise wird auch das sog. Diazoguanidincyanid als Carbin das echte Guanidinazocyanid übergehen können:

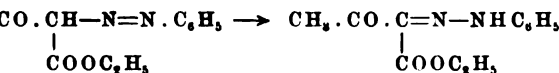


auch die einzige Stütze für die Thielesche Diaziformel und obiger Feststellungen ist auch das *Azotetrazoldiazocoffein*<sup>1)</sup> als *Azotetrazolcarbamidimidazid* aufzufassen und diese Formel zuzuerkennen:

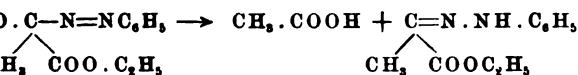


Bsch.

berg. Diazocoffein<sup>2)</sup>. — Diejenigen aliphatischen Amine, die Haupt Diazoderivate geben, haben die Amidogruppe an ein sekundäres C-At. gebunden. Ihr Hauptunterschied den von Verb. der aromatischen Reihe gegenüber ist der, daß die nicht mit Phenolen oder Aminen zu Azofarbstoffen, wie aromatischen Diazoverbb., kuppeln. Die Diazoverbb. heterocyclische, bei denen die Diazogruppe an ein tertiäres C-Atom gebunden ist, zeigen dagegen wie die aromatischen, die Fähigkeit, mit Aminen zu kuppeln. Vf. hat nun das Amidocoffein, in dem die Amidogruppe auch an ein tertiäres C-Atom gebunden ist, auf Diazotierbarkeit untersucht. Das *Diazocoffein* ist sehr unbeständig, kuppelt aber leicht z. B. mit Phenolen unter Bildung von Diazofarbstoffen. Daß bei der Diazotierung der Coffeinsäure geblieben ist, wird bewiesen durch Reduktion der Azosäure mit  $\text{SnCl}_2$ , wobei wieder Amidocoffein regeneriert wird. Das Amidocoffein kuppelt ferner auch mit Acetessigestern, Acetessigsäure und Nitroäthan, Nitropropan usw. Diese Prodd. sind nicht als Hydrazone aufzufassen, sondern als *Hydrazone*, deren Bildung durch Umlagerung zurückzuführen ist:

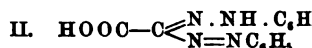
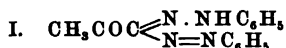


Acetessigestern kommt es sogar zur Spaltung:



Chem. 303, 61; vgl. JB. f. 1897, S. 2321. — <sup>2)</sup> Amer. Chem.

In bestimmten Fällen kann in solche Verbb. ein zweites Diazomom. geführt werden, und zwar entsteht aus Acetessigester je nach den Umständen entweder *Acetylformacyl* (I) oder *Formacylameisensäureester*



Der Körper, welcher aus Diazocoffein und Acetessigester entsteht, spricht aber nicht den Formacylverbb., sondern ist ein Diazok.  $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{C}(\text{N}=\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4\text{N}_4\text{O}_2)_2 \cdot \text{COOH}$ . Auch bei den alkylierten essigestern entstehen Diazoverbb., aber unter Abspaltung der Acetylgruppe. Daß keine Formacylverbb. entstehen, folgt aus dem Verhalten der Nitroparaffinderivate. Hier entstehen bekanntlich, wenn der Eintritt der Diazogruppe an einem sekundären C-Atom stattgefunden

Hydrazone, z. B. aus Nitromethan  $\text{CH}_3 \cdot \text{NO}_2 > \text{C} = \text{N} \cdot \text{NHC}_6\text{H}_5$ . Bei

der Eintritt an einem tertiären C-Atom statt, so entstehen Diazoverbb.

z. B. aus Nitropropan  $\text{CH}_3 > \text{C} \begin{smallmatrix} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{smallmatrix} < \begin{smallmatrix} \text{NO}_2 \\ \text{N}=\text{C}_6\text{H}_5 \end{smallmatrix}$ , während, wenn dies

an einem primären C-Atom, z. B. beim Nitromethan, vor sich geht, Formacylverbb. entstehen, z. B.  $\text{NO}_2 \cdot \text{C} \begin{smallmatrix} \text{N} \cdot \text{NHC}_6\text{H}_5 \\ \text{N}=\text{NC}_6\text{H}_5 \end{smallmatrix}$ . Nun gibt sowohl

Nitromethan als auch Nitropropan mit Diazocoffein Verbb., die den Acetessigesterderivaten gleichen; letztere können also auch nicht als Formacylverbb. aufgefaßt werden. *Diazocoffeinchlorid*. Man löst Amidocoffein in der fünffachen Menge HCl (D. = 1,2), kühlt auf  $-18^\circ$  ab und gibt bei  $-10^\circ$  die berechnete Menge Nitrit, in wenig W. gelöst, *Coffein-p-azophenol*,  $\text{C}_8\text{H}_9\text{N}_4\text{O}_2\text{N}:\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{OH}$ , entsteht durch Vermischen in eiskalter Lsg. von Diazocoffein und Phenol in W. Nadeln aus Eisessig. Die schwach alkalische Lsg. färbt ungefärbte Baumwolle. *Coffein-p-azodimethylanilin*,  $\text{C}_8\text{H}_9\text{N}_4\text{O}_2\text{N}:\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_3)_2$ , entsteht aus Diazosalzlsg. und Dimethylanilin in Ggw. von Natriumacetat. Lange, dunkelrote Nadeln aus Chlf. Liefert mit  $\text{SnCl}_2$  Amidocoffein. *Coffeinazo-2,4-diamidobenzol*,  $\text{C}_8\text{H}_9\text{N}_4\text{O}_2\text{N}:\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_3(\text{NH}_2)_2$ . Braune Kristalle aus Eisessig. Smp. über  $285^\circ$ . *Coffeinazo-β-naphthol*,  $\text{C}_8\text{H}_9\text{N}_4\text{O}_2\text{N}:\text{N} \cdot \text{C}_{10}\text{H}_6 \cdot \text{OH}$ . Kleine ponceaurote Nadeln aus Eisessig. *Verbb.*

$(\text{C}_8\text{H}_9\text{N}_4\text{O}_2\text{N}_2)_2 \cdot \text{C} \begin{smallmatrix} \text{CO} \cdot \text{CH}_3 \\ \text{COOH} \end{smallmatrix}$ . 6,5 g Acetessigester werden in

kalter Lsg. aus 3 g KOH in 100 ccm W. gelöst. Nach 24 Stunden wird eine Diazolsg. aus 10,5 g Amidocoffein zu der kalten, schwach angesäuerten und mit 100 Natriumacetat in 300 ccm W. versetzten Lsg. hinzugefügt. Dunkelblaue Kristalle aus Eisessig oder Chloroform.

*Verb.*  $(\text{C}_8\text{H}_9\text{N}_4\text{O}_2\text{N}_2)_2 \cdot \text{C} \begin{smallmatrix} \text{C}_3\text{H}_7 \\ \text{COOH} \end{smallmatrix}$ . Entsteht auf gleiche Weise aus Benzylacetessigester und Diazocoffein. Dunkelbraunes Kristallpulver aus Eisessig.

*Verb.*  $(\text{C}_8\text{H}_9\text{N}_4\text{O}_2\text{N}_2)_2 \cdot \text{C} \begin{smallmatrix} \text{C}_7\text{H}_7 \\ \text{COOH} \end{smallmatrix}$ , aus Benzylacetessigester und Diazocoffein. Dunkle Kristalle aus Ä.-Chlf.

*Verb.*  $(\text{C}_8\text{H}_9\text{N}_4\text{O}_2\text{N}_2)_2 \cdot \text{C} \begin{smallmatrix} \text{CH}_3 \\ \text{NO}_2 \end{smallmatrix}$ . Eine Lsg. von Diazocoffein wird zu einer Lsg. von 1/10

Nitroäthan in W. und Kalilauge unter Kühlung hinzugegeben. Tiefgelbe



Chlf. Smp. 218 bis 219°. Verb.  $(C_2H_5N_4O_2N_2)_2C \begin{smallmatrix} C_2H_5 \\ NO_2 \end{smallmatrix}$   
 in und Nitropropan. Tiefblaue Kristalle mit Metallglanz  
 Smp. 237 bis 238°. Bsch.

## Antimonverbindungen. Metallorganische Verbindungen.

Partheil und A. van Haaren. Phosphorquecksilber und Verbindungen <sup>1)</sup>. — Vff. fanden bei der versuchten Darst. Quecksilber durch Einw. von  $PH_3$  auf  $HgCl_2$ , daß je nach  $PH_3$  und der  $HgCl_2$ -Lsg. entweder der Rosasche Körper <sup>2)</sup>,  $(Cl_2)_2 \cdot 3 H_2O$ , oder eine, ein schweres dunkelbraunes Pulver verb.,  $P_2Hg_6O_4$ , entsteht, deren Natur noch nicht aufgeklärt. Quecksilberphosphid,  $P_2Hg_3$ , wurde demnach nach den Angaben <sup>3)</sup> dargestellt, bei der Einw. von Jodalkylen auf das Silber nicht die erwarteten, den Hexaalkyldiarsoniumverb. <sup>4)</sup> in hexaalkylierten Diphosphoniumverb., sondern Tetraphosphoniumverb. erhalten. Phosphorquecksilber,  $P_2Hg_3$ , aus  $P_2J_4$  schweres, braunes Pulver. Tetraäthylphosphoniumquecksilber- $(C_2H_5)_4J \cdot 2 HgJ_2$ , mittels Jodäthyls, kleine, gelbe Nadeln oder Blättchen aus Aceton-A., unl. in W. und Ä., schwer l. in A., ll. Smp. 117°. Tetraäthylphosphoniumhydroxyd,  $P(C_2H_5)_4OH$ ,  $Ag_2$ -Doppelsalz und  $AgOH$ , kristallinische Masse. Tetramethylphosphoniumchlorid,  $P(C_2H_5)_4Cl$ , hygroskopische Kristallmasse. Tetramethylphosphoniumquecksilberchlorid,  $P(C_2H_5)_4Cl \cdot 2 HgCl_2$ , weiße Kristalle in sd. W. und A., fast unl. in Ä., Smp. 130°. Tetramethylphosphoniumgoldchlorid,  $P(C_2H_5)_4Cl \cdot AuCl_3$ , fast würfelförmige Kristalle in A. und schöne goldglänzende Nadeln aus W., Smp. 179°. Tetramethylphosphoniumplatinchlorid,  $[P(C_2H_5)_4Cl]_2 \cdot PtCl_4$ , wohlauagebildete Kristalle aus W., schwer l. in A., unl. in Ä., schm. noch nicht bei 260°. Tetramethylphosphoniumquecksilberjodid,  $P(CH_3)_4J \cdot 2 HgJ_2$ , mittels Jodäthyls, gelbe, prismatische Kristalle aus A., Smp. 172°. Tetramethylphosphoniumquecksilberchlorid,  $P(CH_3)_4Cl \cdot 2 HgCl_2$ , weiße Nadeln in sd. W., wl. in A., unl. in Ä., Smp. 249°. Tetramethylphosphoniumplatinchlorid,  $[P(CH_3)_4Cl]_2 \cdot PtCl_4$ , kleine, gelbe Oktaëder in A. und Ä., schm. noch nicht bei 260°. Tetramethylphosphoniumgoldchlorid,  $P(CH_3)_4Cl \cdot AuCl_3$ , gelbe Nadeln aus W., schm. bei 260°. Die Einw.-Prodd. von n-Propyl- und Allyljodid auf Quecksilber wurden nur in öligem Zustande erhalten. W. Partheil und E. Mannheim. Einwirkung von Antimon auf Methyljodid und Propyljodid <sup>5)</sup>. — Vff. stellten durch Einwirkung von Antimon auf Äthyljodid bzw. Propyljodid Tetraäthylphosphoniumverb. dar, die sich als völlig identisch mit den von Coewig und Schweizer <sup>6)</sup> aus Jodalkyl und Quecksilber-

Pharm. 238, 28—42. — <sup>2)</sup> Pogg. Ann. 40, 75. — <sup>3)</sup> Compt. rend. 1892, S. 816 f. — <sup>4)</sup> Siehe Partheil, Amort und Gronover, Pharm. 237, 121; JB. f. 1899, S. 500. — <sup>5)</sup> Arch. Pharm. 238, 173—184. — <sup>6)</sup> m. 75, 315, 338; 97, 322; vgl. JB. f. 1850, S. 470.

antimonid gewonnenen Tetraäthylstiboniumderivaten erwiesen. *Äthylstiboniumquecksilberjodid*,  $\text{Sb}(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{J} \cdot \text{HgJ}_2$ , weißlich gelbe Kr. aus Ä., unl. in W. und Ä., schwer l. in kaltem A., ll. in sd. A. Aceton, Smp. 93 bis 95°. *Tetraäthylstiboniumchlorid*,  $\text{Sb}(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{Cl}$ , kleine, farblose, äußerst hygroskopische Kristalle von der Form des salzes. *Tetraäthylstiboniumjodid*,  $\text{Sb}(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{J} \cdot \text{H}_2\text{O}$ , weiße, glänzl. lange Nadeln, ll. in W. und Ä., sehr schwer l. in Ä. *Tetraäthylstiboniumquecksilberchlorid*,  $\text{Sb}(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{Cl} \cdot 4 \text{HgCl}_2$ , kleine weiße Kr. öder aus W., ll. in A. und Aceton, unl. in Ä., Smp. 141 bis 142°. *Äthylstiboniumgoldchlorid*,  $\text{Sb}(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{Cl} \cdot \text{AuCl}_3 \cdot \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$ , gelbe, nadelförmige, sich häufig zu Blättchen aneinander lagernde Kristalle, l. in W. und Aceton, unl. in W. und Ä., Smp. 178°. *Tetraäthylstiboniumplatinchlorid*,  $[\text{Sb}(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{Cl}]_2 \cdot \text{PtCl}_4$ , prächtige, große, gelbrote Oktaëder aus HCl-haltigem W., schwerl. in kaltem W. und Ä., ll. in sd. W. Aceton, unl. in Ä., zers. sich bei 141°. *Tetrapropylstiboniumquecksilberjodid*,  $\text{Sb}(\text{C}_3\text{H}_7)_4\text{J} \cdot \text{HgJ}_2$ , glänzende, gelbe, säulenförmige Kristalle in Aceton, unl. in Ä. und W., Smp. 103,5°. *Tetrapropylstiboniumhydroxyd*,  $\text{Sb}(\text{C}_3\text{H}_7)_4\text{OH}$ , stark hygroskopische, widerwärtig riechende an der Luft schnell  $\text{CO}_2$  anziehende Masse. *Tetrapropylstiboniumquecksilberchlorid*,  $\text{Sb}(\text{C}_3\text{H}_7)_4\text{Cl} \cdot \text{HgCl}_2$ , kleine, weiße, lange, seidenglänz. Nadelchen aus W., ll. in A. und Aceton, fast unl. in Ä., Smp. 121 bis 121°. *Tetrapropylstiboniumgoldchlorid*,  $\text{Sb}(\text{C}_3\text{H}_7)_4\text{Cl} \cdot \text{AuCl}_3$ , sehr feine gelbe, lange, sehr feine Nadelchen aus 80%igem A., sl. in kaltem A. und sd. A., sehr schwerl. in Ä., Smp. 98°. *Tetrapropylstiboniumplatinchlorid*,  $[\text{Sb}(\text{C}_3\text{H}_7)_4\text{Cl}]_2 \cdot \text{PtCl}_4$ , derbe gelbrote, oktaëdrische Kristalle aus HCl-haltigem W., ll. in sd. W., A. und Aceton, so gut wie unl. in Ä., Smp. 133° unter Zers. *Tetrapropylstiboniumpikrat*,  $\text{Sb}(\text{C}_3\text{H}_7)_4\text{C}_6\text{H}_2(\text{NO}_2)_3$ , kleine, gelbe, nadelförmige Kristalle aus 20%igem A. in Aceton, ll. in W., Ä. in der Wärme, Smp. 67,5°.

Arthur Lachman. Die Darstellung von Zinkäthyl<sup>1)</sup>. — Wies nach, daß die von Simonovitsch<sup>2)</sup> angegebene Methode zur Darst. von Zinkäthyl gegenüber der von ihm<sup>3)</sup> veröffentlichten Vorteile bietet.

K. A. Hofmann. Über das Mercarbid,  $\text{C}_2\text{Hg}_6\text{O}_4\text{H}_2$ <sup>4)</sup>. — nennt *Mercarbide* alle Verbb., welche eine oder mehrere, vollständig durch 3 Hg-Atome substituierte Methylgruppen enthalten. Die schon von ihm<sup>5)</sup> beschriebene *Base*  $\text{C}_2\text{Hg}_6\text{O}_4\text{H}_2$  ist demnach das *carbid des Äthans*. Sie wurde als Endprod. der Einw. von g. HgO und etwas wäss. Alkali auf Acetaldehyd, Äthyl-, Propyl-, Amyl-A., Cellulose, Stärke und Rohrzucker erhalten. Sie besitzt besonders ausgeprägte Eigenschaften, eine außerordentliche Beständigkeit gegen wäss. Reagenzien, eine ausgesprochene Basennatur und die Fähigkeit, bei höherer Temperatur äußerst heftig zu explodieren. Jodäthyl wird sie in äth. Lsg. in das *Jodid*,  $\text{C}_2\text{Hg}_6\text{J}_6$ , übergeführt, gibt beim Erhitzen mit starker HCl das *Chlorid*,  $\text{C}_2\text{Hg}_6\text{Cl}_6$ , das

<sup>1)</sup> Amer. Chem. J. 24, 31—39. — <sup>2)</sup> J. russ. phys.-chem. Ges. 31, 3. Chem. Centr. 70, I, 1066 (Ref.); JB. f. 1899, S. 6. — <sup>3)</sup> Amer. Chem. J. 410; JB. f. 1897, S. 1719. — <sup>4)</sup> Ber. 33, 1328—1339. — <sup>5)</sup> Ber. 31, 1900 f. 1898, S. 1537.

sln mit 10%iger HCl bei Zimmertemperatur das *Chlorid*,  
 Mit  $\text{HClO}_4$  entsteht das *Perchlorat*,  $\text{C}_2\text{Hg}_6\text{O}_2(\text{ClO}_4)_2$ .  
 $\text{C}_2\text{Hg}_6\text{O}_2\text{Cl}_2$  lieferte beim Behandeln mit einer Lsg. von  
 ammoniakwasser die Verb.  $\text{C}_2\text{Hg}_6\text{O}_2(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2$ , gelbstichig  
 , und das *Nitrat*,  $\text{C}_2\text{Hg}_6\text{O}_2(\text{NO}_3)_2$ , beim Behandeln mit  
 n  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  in Ammoniakwasser die Verb.  $\text{C}_2\text{Hg}_6\text{O}_2(\text{NH}_3)_2$   
 KCN liefert das Mercarbid das *Cyanid*,  $\text{C}_2\text{Hg}_4(\text{CN})_2$ ,  
 andeln mit  $\text{H}_2\text{S}$  die Verb.  $\text{C}_2\text{Hg}_4\text{S}_2\text{H}_2$  und mit HCl die  
 $\text{Cl}_4\text{H}_2$  gibt. Letztere bildet farblose, rechteckige Blätter,  
 Ä., Smp. 173°, und gibt mit JK ein *Jodid*, feine, weiße  
 mit  $\text{H}_2\text{S}$  ein *Sulfid*, weiße Kristalle.

Wt.

n Jackson Pope und Stanley John Peachey. Asym-  
 trisch-aktive Zinnverbindungen. d-Methyläthyl-n-propyl-  
 orläufige Mitteilung <sup>1)</sup>. — Nach den Untersuchungen der  
 h Sn-Verbb. von dem Typus  $\text{SnX}'\text{X}''\text{X}'''\text{X}''''$ , in welchen  
 r verschiedene Gruppen gebunden ist, aus dem Trimethyl-  
 ch folgende Rkk. erhalten: 1.  $2\text{Sn}(\text{CH}_3)_3\text{J} + \text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$   
 $\text{J}_2 + \text{ZnJ}_2$ . 2.  $\text{Sn}(\text{CH}_3)_3(\text{C}_2\text{H}_5) + \text{J}_2 = \text{Sn}(\text{CH}_3)_2$   
 $\text{H}_5\text{J}$ . 3.  $2\text{Sn}(\text{CH}_3)_2(\text{C}_2\text{H}_5)\text{J} + \text{Zn}(\text{C}_3\text{H}_7)_2 = 2\text{Sn}(\text{CH}_3)_2$   
 $\text{J} + \text{ZnJ}_2$ . 4.  $\text{Sn}(\text{CH}_3)_2(\text{C}_2\text{H}_5)(\text{C}_3\text{H}_7) + \text{J}_2 = \text{Sn}(\text{CH}_3)$   
 $\text{J} + \text{CH}_3\text{J}$ . Das Endprod. dieser Rkk. ist das äußerlich  
*Methyläthyl-n-propylzinnjodid*,  $(\text{CH}_3)(\text{C}_2\text{H}_5)\text{Sn}(\text{C}_3\text{H}_7)\text{J}$ . J,  
 es Öl, fast unl. in W., Sdp. 270°, liefert beim Eindampfen  
 . von Silber-d-camphersulfonat *d-Methyläthyl-n-propylzinn-*  
*onats*,  $\text{Sn}(\text{CH}_3)(\text{C}_2\text{H}_5)(\text{C}_3\text{H}_7)(\text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{OSO}_3)$ , glänzende, vier-  
 schwer l. in kaltem W., Smp. 125 bis 126°. Aus den Mutter-  
 Salzes ein linksdrehendes Salz zu gewinnen, gelang nicht,  
 Umwandlung der l-Base in die d-Base durch fortgesetzte  
 g beruht. Daraus, daß vierwertige, asymmetrische Sn-Verbb.  
 rphen Konfigurationen mit optischer Aktivität existieren  
 Vff. gezeigt, folgt, daß die Raumkonfiguration der vier-  
 Verbb. dem für die C-Verbb. bewiesenen tetraëdrischen  
 chen muß. Da auch bewiesen ist, daß asymmetrische fünf-  
 erbb. optische Aktivität zeigen, so müssen alle enantio-  
 ob. optisch-aktiv sein. Höchstwahrscheinlich sind, da das  
 der Gruppe IV des periodischen Systems, das Nichtmetall  
 as Endglied dieser Reihe, das Metall Sn, in ihren asym-  
 Verbb. optische Aktivität zeigen, alle zwischen beiden  
 emente dieser Gruppe ebenfalls befähigt, als Centren  
 ivität zu wirken, und ebenso auch, da es für den N be-  
 e Elemente der Gruppe V.

Wt.

m Jackson Pope und Stanley John Peachey. Die  
 g optisch-aktiver Zinnverbindungen. *d-Methyläthylpropyl-*  
*mphersulfonat* <sup>2)</sup>. — Vff. zeigten, daß, ebenso wie bei dem  
 von Methyläthyl-n-propylzinnjodid mit einer wäss. Lsg. von  
 hersulfonat nur das d-Methyläthylpropylzinn-d-campher-  
 nnen wird, auch bei dem Eindampfen von äußerlich kom-  
 ethyläthyl-n-propylzinnjodid mit Silber-d- $\alpha$ -bromcampher-



sulfonat in wäss. Lsg. stets nur das *d*-Methyläthyl-*n*-propylsinn-*d*-camphersulfonat,  $(\text{CH}_3)(\text{C}_2\text{H}_5)(\text{C}_3\text{H}_7)\text{Sn}(\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{BrOSO}_2)$ , erhalten farblose Tafeln aus Aceton, Smp. 194 bis 197°. Das *d*-Camphersulfonat und das *d*-Bromcamphersulfonat zeigen also beide das gleiche Verhalten, welches für die Raumkonfiguration der vierwertigen S-Verbb. und die Darst. solcher Verbb., die ihre optische Aktivität dem stereometrischen N-Atom verdanken, von großer Wichtigkeit ist.

## Aromatische Reihe.

### Allgemeines.

Oechsner de Coninck. Betrachtungen über die Isomerie in der aromatischen Reihe<sup>1)</sup>. — Durch frühere Untersuchungen hat sich ergeben, daß von den isomeren Amido- und Nitrobenzoesäuren je zwei einander ähnlich sind. In vorliegender Abhandlung stellt Vf. die Isomeren- und Smp. einer Reihe von o-, m- und p-Verbb., z. B. Halogenbenzoesäuren, Nitroderivate der Kohlenwasserstoffe, Phenole, Diphenole, Halogenphenole, Oxysäuren, zusammen und erläutert, daß zuweilen die o-Verbb. mit m-Verb., oft auch die p-Verb. der o-Verb. oder der m-Verb. ähnliche Analogie Beziehungen ergeben sich auch bei vergleichender Betrachtung der Dichte, Lösungswärme, Bildungswärme und chemischen Reaktionen der o-, m-, und p-Verbb.

H. Rey. Zahlenstudien in der Naphtalinreihe<sup>2)</sup>. — Vf. berechnet an der Hand einer Tabelle, wie viele Substitutionsprodd. des Naphtalins (Mono- bis Octosubstitutionsprodd.) möglich sind, und kommt zu dem Schluß, daß sich 10 766 600 verschiedene Naphtalinderivate erhalten lassen, von denen heute kaum  $\frac{1}{100}$  Proz. bekannt sind.

H. Kauffmann. Isomeriezahlen beim Naphtalin<sup>3)</sup>. — Die von Rey<sup>4)</sup> angegebene Berechnung der Anzahl isomerer Naphtalinderivate ist schon früher von Fulda<sup>5)</sup> mit geringen Abänderungen durchgeführt worden. Damals berichtete auch der Vf. in der Soc. de Chimie zu Paris über diese Berechnungsmethode, und im Jahre dieses Berichtes hat dasselbe Thema nochmals behandelt<sup>6)</sup>. Wenn  $F(n)$  eine Funktion von  $n$  ist, die die Eigenschaft hat, für jeden nicht ganzzahligen oder negativen Wert von  $n = \infty$  zu werden, so wird für jeden ganzzahligen oder positiven Wert von  $n$  dann:

$$F(n) = n(n-1)(n-2)(n-3) \dots 3 \cdot 2 \cdot 1 = n!$$

Bezeichnet man durch die Buchstaben  $A, B, C$  usw. beliebige einwertige Atome oder Radikale, mit  $n_h$  die Anzahl der H-Atome, mit  $n_a$  die

<sup>1)</sup> Ann. chim. phys. [7] 20, 136—144. — <sup>2)</sup> Ber. 33, 1910—1917. — <sup>3)</sup> Kauffmann, nachstehendes Referat. — <sup>4)</sup> Ber. 33, 2131—2134. — <sup>5)</sup> Ber. 33, 1900—1917; vgl. vorstehendes Referat. — <sup>6)</sup> Vgl. Noelting, Monit. sc. [4] 8, I, 178; vgl. JB. f. 1894, S. 1255. — <sup>7)</sup> Zeitschr. angew. Chem. 8, 209; vgl. nachstehendes Referat.

ie der  $B$  usw., so kann man die Zahl  $Z$  der isomeren  
n der Formel  $C_{10}H_{n_h}A_{n_a}B_{n_b} \dots$  leicht berechnen.

$$\frac{8!}{(n_a) \cdot F(n_b) \dots} + \frac{3!}{F\left(\frac{n_h}{2}\right) \cdot F\left(\frac{n_a}{2}\right) \cdot F\left(\frac{n_b}{2}\right) \dots}.$$

or Formel läßt sich auf rein mathematischem Wege  
en den verschiedenen Argumenten  $n$  besteht natür-  
 $n_h + n_a + n_b \dots = 8$ . An Beispielen wird der Ge-  
erläutert. Die sich aus der Formel ergebenden  
t denen nach Rey überein. Außer den eben be-  
zahlen hat Rey noch andere Zahlen berechnet, und  
he angeben, wieviel verschiedene Substitutionsprodd.  
a Fall, daß acht verschiedene Elemente oder Atom-  
r betreffenden Substitution beteiligen können. Die  
stitutionsprodd., welche Rey fälschlich als Isomerie  
nannt. Für den Faktor  $Z'/Z$  erhält man:

$$\frac{8!}{n_2! n_3! \dots (8 - n_1 - n_2 - n_3 - \dots)!}$$

si der Bestimmung der  $n$  nicht mitzuzählen. Diese  
en Zahlen, wie Rey sie errechnet hat. Mit Hilfe  
lassen sich auch andere Isomeriezahlen, z. B. die  
Verbb. mit offener Kette berechnen. *Bsch.*  
ann. Einige noch wenig berücksichtigte Schluß-  
Atomtheorie<sup>1)</sup>. — Der Inhalt deckt sich im wesent-  
en der Arbeit „Isomeriezahlen beim Naphtalin“<sup>2)</sup>.  
in der genannten Arbeit gegebenen Formel wird  
läutert. *Tr.*

inger. Über die Dampfspannungen einer Reihe  
— Vf. hat mittels einer statischen Methode unter  
Konowalow<sup>4)</sup> verwendeten App. die Dampftensionen  
serstoffe: *Benzol, Hexylen, Hexan, Toluol, Octan,*  
*p-Xylol, Isopropylbenzol, Propylbenzol, Diamyl, Iso-*  
*mol, Cymol, Mesitylen* ermittelt. Dieselben wurden  
dann bei fallender Temperatur bestimmt. Die Be-  
nnerhalb  $0^\circ$  und Sdp. der geprüften Substanz. Vf.  
Grund seiner umfangreichen Untersuchung folgende  
Differenz der Siedetemperaturen gleichen Druckes  
er einer homologen Reihe nimmt mit dem Druck  
intritt von  $CH_3$  erzeugte Siedetemperaturerhöhung  
ken größer als bei niederen. Eine Ausnahme bildet  
zol und Isobutylbenzol. 2. Die Prodd. der um einen  
den zu vergrößernden Differenzen der Siedepunkts-  
um einen anderen konstanten Summanden zu ver-  
nd sämtlich gleich groß. 3. Die Dampfspannungs-  
ger Substanzen verlaufen stets so, daß die Differenzen

v. Chem. 1900, S. 209. — \*) Ber. 33, 2131; vgl. vorstehen-  
schr. physik. Chem. 34, 257—289. — \*) Wied. Ann. 14.



der Siedetemperaturerhöhungen für gleiche Druckzunahme eine gegenseitige Hyperbel bilden. 4. Je höher der Druck, je mehr nähern sich die Homologen dem Daltonschen Gesetz, und zwar um so mehr, je höher sie in der homologen Reihe stehen. 5. Unter der letztgenannten Bedingung werden die Scheitelwände kleiner, und die Hyperbeln nähern sich 2 Geraden. 6. Die Differenzen je zweier durch Eintritt von Wasser bei gleichem Druck erzeugten Temperaturerhöhungen homologer Substanzen bilden arithmetische Reihen, die mit dem Druck zunehmen oder abnehmen. 7. Entstehen höhere homologe Glieder durch Verlängerung oder Verzweigung der Seitenketten des Bzls., so ist die Siedetemperaturerhöhung für  $\text{CH}_2$  um so geringer, je größer das Mol.-Gew. berechnete wird. Der Satz gilt auch, wenn der Benzolring fehlt. 8. Entstehen homologe Verbindungen durch Anfügen gleicher Radikale an den Benzolkern, so sind die hierdurch erzeugten Siedetemperaturerhöhungen gleichen Druckes nahezu gleich. Sie nehmen ab mit dem Druck. 9. Bei Ortsisomeren des Benzols sind diejenigen am höchsten, bei denen die Substituenten am nächsten beieinander liegen (symmetrische Verbb. haben den niedrigsten Siedepunkt). Wie für den Normaldruck, gilt dies auch für alle niedrigeren Drücke. 10. Alle Sätze und Regeln, die für die Normalsiedetemperatur isomerer Verbb. gelten, bleiben für die Siedetemperaturen aller niedrigeren Drücke richtig. Die Temperaturerhöhungen nähern sich in ihrem Verlaufe mit zunehmendem Druck dem Daltonschen Gesetze. 11. Bei isomeren Verbb. sind bei allen Drucken die aromatischen schwerer flüchtiger als die Methanverbb., von diesen wieder die gesättigteren, von diesen wieder die am meisten Seitenketten haben.

B. Woringer. Eine Erwiderung zu Herrn A. Winkelmanns Bemerkung zu meiner Arbeit: Über die Dampfspannungen einer Reihe von Benzolkörpern<sup>1)</sup>. — Vf. antwortet auf die Arbeit von Winkelmann<sup>2)</sup> und hat nichts Besonderes gegen die Einwendungen von dem genannten Autors anzuführen. Nach Vf. könne man wohl von Winkelmannschem Gesetz reden, doch sei es kein selbständiges Gesetz, sondern bestehe nur in Verb. mit dem Koppschen Gesetze, aus dessen Beziehungen abgeleitet sind. Nach Winkelmann bilden die Siedetempendifferenzen homologer Substanzen eine arithmetische Reihe.

A. Winkelmann. Zu der Arbeit des Herrn B. Woringer: Über die Dampfspannungen einer Reihe von Benzolkörpern<sup>3)</sup>. — In der erwähnten Arbeit behandelt Woringer<sup>4)</sup> das Daltonsche und Koppsche Gesetz, sowie eine Beziehung, die Vf. aus dem letzteren Gesetz abgeleitet hatte. Da die Arbeit Woringers den Eindruck hervorrufen könnte, als wenn Vf. diese abgeleitete Beziehung als dem Koppschen Gesetze gleichwertig angesehen habe oder die aufgestellte Beziehung nicht richtig sei, so entwickelt Vf. von neuem als Gegenbeweis seine früheren Überlegungen.

John Theodore Hewitt. Über die Beziehung zwischen der Dampfspannung und der Fluorescenz einiger Substanzen<sup>5)</sup>. — Vf. nimmt an, fluorescierenden Körpern an, daß sie eine doppelt symmetrische Temperaturabhängigkeit zeigen.

<sup>1)</sup> Zeitschr. physik. Chem. 35, 723—724. — <sup>2)</sup> Daselbst, S. 480. — <sup>3)</sup> Nachstehendes Referat. — <sup>4)</sup> Zeitschr. physik. Chem. 35, 480—482. — <sup>5)</sup> Daselbst, 34, 257; vgl. diesen JB., S. 923. — <sup>6)</sup> Zeitschr. physik. Chem. 34,

n. Körper mit weniger stark ausgeprägter Fluoreszenz zeigen auch nur eine einfache Tautomerie. Eine Substanz soll nach Vf. in 2 Modifikationen existenzfähig sein. In einer Form soll sie Energie aufnehmen und dieselbe mit derselben Wellenlänge in anderer Form abgeben. Von Farbstoffen dieser Art sind diejenigen aus der Gruppe des Fluoresceins, des Eosins, des Methanoxys, des Acridins, des Paradiazins, des Oxazins und des Anthracens und des Anthrachinons berücksichtigt. Als Folge seiner Theorie, die mit den Tatsachen im Einklang steht, unterscheidet Vf. die Substanzen in 3 Klassen: 1. Substanzen, die keine Fluoreszenz zeigen, 2. fluoreszierende Substanzen, die eine doppelt symmetrische tautomere Struktur nicht zukommt. Es ist es möglich, daß Energie von solcher Wellenlänge auftritt, die nicht im sichtbaren Spektrum liegt. Zweitens kann die Tautomerie ins Spiel kommen und die Tautomerie, welche durch die Wellenlänge verursacht, decken. Ein solcher Fall könnte beim Tetra-*anthracen* vorliegen, das sich in Alkalien ohne Fluoreszenz auflöst. Nach Vf. wahrscheinlich ein Übergang der Nitro- in die Nitro-Form anzunehmen. Die Möglichkeit einer Tautomerie, wie bei Fluorescein gezeigt wird, ist dadurch ausgeschlossen und die Tautomerie aufgehoben. Daß nicht tautomere Körper Fluoreszenz zeigen, ist die Ggw. fremder Substanzen zurückzuführen. Bei Oxazinen ist die Möglichkeit der Tautomerie ganz ausgeschlossen, Rosinduline sind stark und besitzen keine symmetrische Struktur. Vielleicht ist die Fluoreszenz der letzteren Verbb. durch eine hohe Reaktionsgeschwindigkeit zwischen den 2 Formen erklären. Ein gleiches gilt für die Fluoreszenz des 3-Aminochinoxalins und des Um-*phenyl*. Die Muttersubstanzen dieser beiden Körper fluorescieren und können auch nicht tautomer aufgefaßt werden. Tr.

H. Pfann. Untersuchungen über das Ringsystem des Benzols. 1). — Das Ringsystem des Bzls. zeigt bekanntlich einen ringförmigen Charakter und eine stets wechselnde Reaktionsgeschwindigkeit nach der Natur und Stellung der mit den 6 Ring-C-Atomen verbundenen Atome und Atomgruppen. Dieser Wechsel im Verhalten der Substanzen kann zu der Annahme führen, daß der Benzolring aus 6 Ringen besteht und die Zahl der Substituenten sich in verschiedenen Zuständen ändern kann. Die Dämpfe gewisser Benzolverbb., welche unter höheren Temperaturen unter Luftdruck Teslaströmen ausgesetzt werden, bleiben dunkel, wogegen einige wieder unter diesen Bedingungen leuchten. Diese Substanzen geben, die nach Ansicht des Vfs. einen ausgeprägten ringförmigen Charakter besitzen. Die Farbe dieser Lichterscheinungen ist meistens violett, und die Substanzen, welche beim Leuchten leuchten, weisen aufweisen, lassen sich ungezwungen in eine chemische Gruppe von Benzolringen befinden sich in diesen leuchtenden Verbb. nach Vf. in einem eigenartig lockeren Zustande, in welchem sie sich in Ringe von chinonartiger Struktur überzugehen. Vf. nennt Vf. einstweilen den *X-Zustand*. Benzol und seine

Homologen den Teslaströmen ausgesetzt, leuchten nicht oder sehr schwach dagegen findet ein Leuchten statt bei allen Kohlenwasserstoffen mehrere unmittelbar miteinander verkettete Benzolringe enthalten, Naphthalin, Anthracen, Phenanthren, Acenaphten, Chrysen und Diphenole mit nur einer OH-Gruppe befinden sich nicht im X-Zustand wohl aber solche mit mehreren OH-Gruppen. Alkylierte Phenole leuchten stärker. Noch entschiedener als die OH-Gruppe wirkt die  $\text{NH}_2$ -Gruppe. Alle aromatischen Amine leuchten, alkylierte stärker als solche mit  $\text{NH}_2$ -Gruppe. Acetyl-, Benzyliden-, Nitro-, Carboxylgruppen, die Halogene Cl und Br verringern das Leuchtvermögen der Verbindungen, entfernen also dieselben von ihrem X-Zustande. Kehrt man ist bei rein chemischen Betrachtungen zu einem ähnlichen Schluss kommen, indem er fand, daß negative Substituenten die Tendenz zur Chinonbildung verringern. Chinone und gefärbte Benzolderivate leuchten nicht, Auxochrome verstärken das Leuchtvermögen, Chromophore schwächen es ab. Leukoverbindungen leuchten.

W. N. Hartley und J. Dobbie. Ultraviolette Absorptionsspektren einiger Kohlenstoffverbindungen mit geschlossener Kette. II. Teil. Dimethylpyrazin, Hexamethylen und Tetrahydrobenzol<sup>1)</sup>. — Das 2,6-Dimethylpyrazin,  $\text{N} \begin{smallmatrix} \text{C}(\text{CH}_3) \cdot \text{CH} \\ \text{CH} : \text{C}(\text{CH}_3) \end{smallmatrix} \text{N}$ , besitzt ein Spektrum, dessen Absorptionsband sowohl breiter als auch beständiger ist als das des Pyrazins. Aus der Analogie zwischen der Konstitution dieser Substanz und der des Pyridins ließ sich dies voraussehen. Der Hauptgrund, weshalb Dimethylpyrazin in den Bereich der Untersuchung gezogen wurde, lag in der Tatsache, daß, während Pyridin eine  $-\text{C}:\text{N}-$ Gruppe im Benzolkern enthält, Dimethylpyrazin deren zwei besitzt, während in der Cyanursäure, wenn die vorgeschlagene Formel für die Säure und ihr Ester richtig ist, die  $-\text{C}:\text{N}-$ -Gruppe sogar dreimal enthalten sein muß. Demgemäß sollte man erwarten, daß Cyanursäure ein starkes Absorptionsband zeigen müßte, noch intensiver als beim Pyrazin. Ist aber nach Hartley<sup>2)</sup> nicht der Fall, weshalb er in der Cyanur-

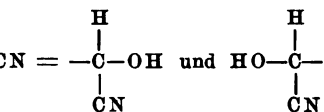
dreimal die Gruppe  $\begin{smallmatrix} -\text{N} : \text{C} : \text{O} \\ | \\ \text{H} \end{smallmatrix}$  annimmt. — Es wurden ferner Proben

Hexamethylen und Tetrahydrobenzol untersucht und gefunden, daß diese viel stärker diaktinisch sind als Bzl. und unterschiedliche Absorptionsspektren überhaupt nicht zeigen. Diese Ergebnisse erhärten die Schlussfolgerung, daß die bereits früher aus der Untersuchung solcher Substanzen gezogen wurde, daß nämlich mit der Reduktion des Benzolringes die Substanz nicht durch Absorptionsbänder charakterisiert werden können, sondern nur durch kontinuierliche Spektren, was auf weniger feste Bindung zwischen Kohlenstoff und Kohlenstoff oder zwischen Kohlenstoff und Stickstoff hindeutet.

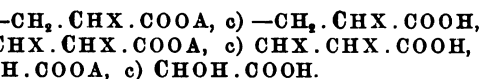
J. B. Cohen und C. E. Whiteley. Versuche, optisch-inaktive Substanzen aus optisch-inaktiven zu erzeugen<sup>3)</sup>. — Nach Fischer kann bei der Synthese eines Zuckers aus einem anderen durch Ad-

<sup>1)</sup> Chem. Soc. J. 77, 846—850. — <sup>2)</sup> Proc. Chem. Soc. 15, 46; vgl. f. 1899, S. 1452. — <sup>3)</sup> Chem. News 82, 313—314.

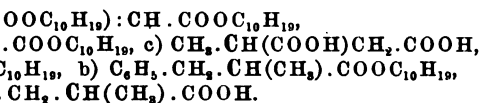
re Glied ein neues asymmetrisches C-Atom  
 ung von zwei stereoisomeren Verbb. Gelegen-



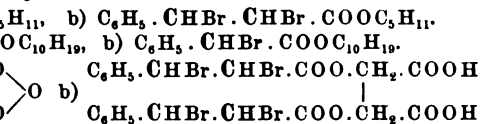
sind optische Antipoden; es brauchen aber  
 e Isomere, vor allem nicht immer in gleichen  
 tstehehen. Fischer fand, daß Glucose zwei  
 icken Mengenverhältnissen bildet, während  
 der beiden möglichen Cyanhydrine erzeugt  
 Mol. als Ganzes muß also auf die Raum-  
 ten asymmetrischen -C--Gruppe einen Ein-  
 eispiel ist es nun unmöglich, den Einfluß  
 tive Teil des ursprünglichen Mol. auf die  
 e ausübt, da letztere vom Mol. nicht ab-  
 a die Bildung aktiver Substanzen im Orga-  
 keit nach auf die Abspaltung derselben aus  
 n zurückzuführen ist, so wollten Vff. ver-  
 risches C-Atom in einer schon aktiven Sub-  
 die ursprüngliche aktive Gruppe dann ab-  
 ten sich Rkk. wie Reduktion, Bromierung  
 tern ungesättigter Säuren mit aktiven Alko-  
 etonsäureestern eines aktiven Alkohols, wo-  
 trennbar ist. Die Rkk. können folgender-  
 ellt werden, wobei X ein Atom oder eine  
 as aktive Alkyl oder Aryl und C das neue  
 teilt:



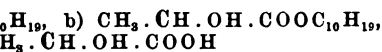
duktion des *Menthylesters der Mesaconsäure*  
 hlt:



omderivate der *Zimtsäureamyl- und -menthyl-*  
*lizimtsäureesters* dargestellt und die Einw.  
 f die Dibromverbb., sowie die des Natrium-  
*thylester* studiert:



duktion des *Brenztraubensäurementhylesters*





Die Resultate waren durchweg negativ, obgleich jeder Racemismus möglichst entgegengewirkt wurde. Die Vf. beabsichtigen, die Verhältnisse auf Säureamide optisch-aktiver Basen auszudehnen.

Ad. Vandenbergh. Beitrag zum Studium der Dissoziation gelöster Körper. V. Mitteilung<sup>1)</sup>. — Die nach der kryoskopischen ebullioskopischen Methode gefundenen Mol.-Geww. stimmen nicht mit den berechneten Zahlen überein. Zuweilen sind die Werte niedrig infolge der Dissoziation, zuweilen zu hoch infolge der Assoziation. Die Moll. Vf. hat Untersuchungen darüber angestellt, ob die Erscheinungen den Saint-Claire-Devilleschen Gesetzen der Dissoziation folgen, speziell, ob Temperatur und Konz. von Einfluß sein können, zu vergleichbaren Werten zu gelangen, muß man Lösungsmittel gleicher chemischer Funktion nehmen. Vf. hat auf ebullioskopischen Wege die Mol.-Geww. von Pikrinsäure, *Naphtalin* und *Harnstoff* in Methyl-, Äthyl- und Propylalkohol bestimmt. Die Tabellen zeigen, daß mit dem Sdp. des Lösungsmittels die Dissoziation zunimmt und andererseits mit der Konz. die Assoziation zunimmt.

J. W. Brühl. Über tautomere Umwandlungen in Lösungen. Die tautomerisierende Kraft des Lösungsmittels hat Vf. früher an *mesityloxydioxalsäuren* Äthyl erprobt, einem Enol, das in Lösung rasch in die Ketoform übergeht. Vf. hat nun weitere Körper geprüft, bei denen Tautomerisation möglich war, deren Verhalten aber von derjenigen der oben genannten Verb. abwich. Als Beispiel untersuchte Vf. *Oxymethylencampher*, *Formylbromcampher*  $\alpha$ -, sowie  $\beta$ -*Formylphenylelessigester* oder *Oxymethylenphenylelessigester*. Das Verhalten der genannten Verb. wurde im homogenen, sowie im heterogenen Zustande vermittelt ihrer Dispersion und Refraktion geprüft, um eine tautomere Umwandlung sicher erkennen zu können. Die Ergebnisse dieser Beobachtungen sind in ausführlichen Tabellen zusammengestellt. *Oxymethylencampher*. Diese Verb., welche sowohl alkoh., als auch wässrige hydrische chemische Rkkn. gibt, wurde im homogenen Zustande als Enol- oder eine Aldoform geprüft. Die optische Untersuchung best.

daß der fragliche Körper ein Enol,  $C_8H_{14} \begin{matrix} \diagup C=CH.OH \\ | \\ CO \end{matrix}$ , der echt

*methylencampher* ist. Dieser ist eine sehr beständige Enolform, so daß

keine Rede sein kann. Während also eine solche Umwandlung auf keine Weise gelingt, kann man aus *Oxymethylencampher* ein Monobromcampher darstellen, das als Aldoform des *Oxymethylencamphers* aufzufassen

und eine sehr beständige Aldoform,  $C_8H_{14} \begin{matrix} \diagup CBr.CH:O \\ | \\ CO \end{matrix}$ , den

*formylcampher*, darstellt. Durch die optische Prüfung wurde die Tautomerisierungs-Annahme bestätigt. Die physikalische, besonders die optische Untersuchung der beiden *Formylphenylelessigester* lehrte, daß die flüssige  $\alpha$ -Fo-

<sup>1)</sup> Bull. Acad. méd. Belgique [3] 37, 657—679; Ref. Chem. Cent. 391. — <sup>2)</sup> Zeitschr. physik. Chem. 34, 31—81.

dr. Vieweg & Sohn in Braunschweig.

# POST'S -technische Analyse.

analytischen Untersuchungen zur Beauf-  
sichtigung der Betriebe für Handel u. Unterricht.



J. Becker, H. Benedict, C. Bleisch, Bokemüller,  
R. Frühling, H. Hanow, J. Helle, E. Herbst, H. Kast,  
Kullisch, H. Langbein, A. Ledebur, Chr. Nussbaum,  
Rothenbach, E. Schaefer, G. Schultz, L. Ubbelohde,  
P. Wagner, und dem Tonindustrie-Laboratorium  
(H. Seger und E. Cramer)

vierte, vermehrte und verbesserte Auflage  
herausgegeben von

Dr. Bernhard Neumann

an der Technischen Hochschule, Darmstadt.

mit zahlreichen Holzstichen. Gr. 8. Geheftet.



## I. Band.

Wässer, Brennstoffe, Pyrometrie, Rauch-, Heiz- und Kraft-  
gas, Heft 2. Leuchtgas, Calciumcarbid und Acetylen, Erdöl,  
Paraffin, Ozokerit, Schmieröle, Asphalt, Fette, fette Öle,  
— Heft 3. Eisen, Metalle, Metallsalze. — Heft 4. An-  
organische Kalisalze, Pottasche, Salpeter, Brom, Chlor, Chlorkalk,  
Chlornatrium, Tonerde. (Heft 2 bis 4 erscheinen demnächst.)

## II. Band.

Steine, Zement, Gips, Tonwaren, Glas, Glasuren. Preis  
— Heft 2. Traubenzucker, Stärke, Dextrin, Bier, Wein,  
— Heft 3. Handelsdünger und Stallmist, Bodenarten und  
— Heft 4. Gerberische Öle, Leder und Gerbstoffe, Leim, Tabak, Kautschuk  
— Heft 5. Explosivstoffe und Zündstoffe. — Heft 6. Steinkohlenteer, Farbstoffe  
— Heft 7. Industrie. (Heft 2 bis 4 erscheinen demnächst.)

Der Prospekt ist kostenfrei. \* \* \* \*



..... Verlag von .....  
Friedr. Vieweg & Sohn, Braunschweig.



Vorträge über die  
Entwicklungsgeschichte  
==== der Chemie ====  
von Lavoisier bis zur Gegenwart  
von A. LADENBURG.

---

VIERTE vermehrte und verbesserte Auflage  
Gr. 8. Preis geheftet M. 12.—, gebunden M. 13.50



Ein Buch, das seit bald vierzig Jahren bekannt ist und nun in vierter Auflage erscheint, bedarf keiner langen Ankündigung. Hier soll nur darauf hingewiesen werden, daß die neue Auflage wesentlich verbessert ist und seit der ersten Auflage drei neue Vorlesungen enthält, welche die Entwicklung der Chemie vom Jahre 1869 bis 1906 darzustellen versuchen.

---

Zu beziehen durch sämtliche Buchhandlungen.

---

Diesem Hefte sind beigegeben: Drei Prospekte der Verlagshandlung von **Friedr. Vieweg & Sohn** in **Braunschweig**, betr. 1. *Die Riechstoffe*. — 2. *Cohnheim*, *Chemie der Eiweißkörper*. 3. *Johanning*, *Die Organisation der Fabrikbetriebe*.

Sci 1285.60

# **Jahresbericht**

über die Fortschritte der

# **CHEMIE**

und der Teile anderer Wissenschaften

Begründet von

**Justus Liebig und H. Kopp**

unter

Beteiligung namhafter Fachgenossen

herausgegeben von

**Adolf von Baeyer, W. Kerp**

und

**J. Troeger**

**Für 1900**

---

**Fünftes Heft**

(Ausgegeben April 1907)

---

**Braunschweig**

Verlag von Friedrich Vieweg und Sohn

**1907**



## Verzeichnis der Herren Mitarbeiter dieses Heft

---

*Bsch.* bezeichnet Dr. A. Busch in Braunschweig.

*Fa.*       "       Dr. W. Fahrion in Höchst am Main.

*Kb.*       "       Professor Dr. A. Kolb in Darmstadt.

*Lw.*       "       Dr. J. Lewin in Moskau.

*Oett.*     "       Dr. K. Oettinger in Wien.

*Se.*       "       Professor Dr. W. Sonne in Darmstadt.

*Stlm.*     "       Dr. G. Stalman in Düsseldorf.

*Tr.*       "       Professor Dr. J. Troeger in Braunschweig.

*Wt.*       "       Dr. A. Weltner in Winkel im Rheingau.

---

Zustände als auch in Lsgg. energieärmer Medien (Chlf.) be-Enol,  $C_6H_5C:(CHOH).CO.O C_2H_5$ , besteht. Energieriche wandeln hingegen die  $\alpha$ -Enolform rasch in die Aldoform  $(HO)COOC_2H_5$  um. Eine frisch bereitete Lsg. der kristallinen in Methylat, Chlf., Bzl. usw., aus welchen der gelöste verändert abgeschieden werden kann, enthält weder die  $\alpha$ -Enol- die Aldoform, sondern, wie das optische Verhalten zeigte, s der  $\alpha$ -Enolform. Ob die Verschiedenheit zwischen der und der festen  $\beta$ -Form auf Stereomérie, auf Stellungsiso- auf ungleichem Assoziationsgrad beruht, konnte nicht be- chieden werden. Längere Einw. energieärmer Medien führt  $\beta$ -Ester in eine flüssige Modifikation, die mit der flüssigen identisch ist, über. Alkoh. Medien verwandeln kristalliter ebenso rasch wie den flüssigen  $\alpha$ -Ester in die flüssige en Formylphenyllessigester.

Tr.

s. Über die Frage der isomorphen Vertretung von Halogen yl<sup>1)</sup>. — Wenn die an gewissen Mineralien beobachtete iso- tretung von F, Cl und OH ganz unabhängig ist vom Mineral, n sonst noch vorhandenen Bestandteilen und von der Größe müßte sie sich auch bei künstlich dargestellten anorganischen, ischen Verbb. wiederfinden. Um dies zu prüfen, hat Vf. mmengesetzte Halogenderivate mit entsprechenden Hydroxyl- Benzolreihe verglichen. *Halogensubstitute des Benzols und -Dichlorbenzol*,  $C_6H_4Cl_2$ , monoklin, Smp.  $53^\circ$ ,  $D^{21,5}$  1,526,  $3666:1:1,392$ ,  $\beta = 100^\circ 25'$ . Vollkommen isomorph hier- stabile Modifikation von *p-Dibrombenzol*,  $C_6H_4Br_2$ , monoklin,  $87,5^\circ$ ,  $D^{17,5}$  2,261,  $a:b:c = 2,472:1:1,3774$ ,  $\beta = 98^\circ 11,5'$ . *ol*,  $C_6H_4J_2$ , rhombisch,  $a:b:c = 0,4342:1:0,3653$ . *p-Brom-* (OH)Br, tetragonal,  $a:c = 1:0,4555$ . *Hydrochinon*,  $C_6H_4(OH)_2$ , odifikation ist monoklin,  $a:b:c = 2,605:1:1,558$ ,  $\beta = 107^\circ$ . *non*,  $C_6H_3(OH)_3$ . 1. 2. 4, Smp.  $140,5^\circ$ , monoklin,  $a:b:c = 0,7485$   $\beta = 91^\circ 46'$ . *Monochlorhydrochinon*,  $C_6H_3(OH)_2Cl$ . 1. 4. 2,  $a:b:c = 2,7675:1:2,3092$ ,  $\beta = 117^\circ 57'$ . *s-Tetrachlor-*  $Cl_4$ . 1. 2. 4. 5, Smp. 140 bis  $141^\circ$ ,  $D^{21,5}$  1,858, monoklin,  $9041:1:0,36496$ ,  $\beta = 99^\circ 26'$ . *s-Tetrabrombenzol*,  $C_6H_2Br_4$  Smp. 180 bis  $181^\circ$ ,  $D^{20}$  3,027, monoklin,  $a:b:c = 0,9489$   $\beta = 94^\circ 24,5'$ . *p-Dichlorhydrochinon*,  $C_6H_2(OH)_2Cl_2$ , 1. 4. 2. 5, mp. 169 bis  $170^\circ$ ,  $D^{24}$  1,815,  $a:b:c = 1,2738:1:1,1259$ ,  $9,5'$ . Mischkristalle von  $C_6H_2Cl_4$  und  $C_6H_2Br_4$  lassen sich er erhalten.  $D^{21,5}$  2,286. *Hexachlorbenzol*,  $C_6Cl_6$ , Smp.  $227^\circ$ , monoklin,  $a:b:c = 2,0993:1:4,322$ ,  $\beta = 116^\circ 52'$ . *Hexa-*  $C_6Br_6$ , monoklin,  $a:b:c = 2,0903:1:4,282$ ,  $\beta = 116^\circ 28,5'$ . *enol*,  $C_6Cl_5OH$ , Smp. 190 bis  $191^\circ$ ,  $D^{22}$  1,978, monoklin,  $4689:1:3,2855$ ,  $\beta = 116^\circ 1'$ . Die labile Modifikation der erb. ist isomorph mit der stabilen Modifikation vom Penta- *Pentabromphenol*,  $C_6Br_5(OH)$ , Smp. 223 bis  $224^\circ$ , monoklin,  $0214:1:3,3832$ ,  $\beta = 102^\circ 32,5'$ . Pentachlor- und Penta- sind isodimorph. Die bei gewöhnlicher Temperatur stabile

Modifikation der Cl-Verb. entspricht der labilen Br-Verb. und umgekehrt. *Tetrabromhydrochinon*,  $C_6Br_4(OH)_2$ , Smp. 243 bis 244°, D.<sup>21</sup> 3,023, monoklin,  $a:b:c = 3,0437:1:2,9659$ ,  $\beta = 102^\circ 8'$ . *Nitrosubstitutionsprodukte des Benzols und Phenols*. *m-Nitrophenol*,  $C_6H_4(NO)_2OH$ , hexagonal, Smp. 93°, D.<sup>19</sup> 1,827. *p-Nitrochlorbenzol*,  $C_6H_4(NO_2)Cl$ , Smp. 83 bis 84°, D.<sup>18</sup> 1,520, monoklin,  $a:b:c = 1,9577:1:1,1203$ ,  $\beta = 97^\circ 11'$ . *p-Nitrobrombenzol*, Smp. 126 bis 127°, D.<sup>22</sup> 1,934, monoklin,  $a:b:c = 1:1:2$ ,  $\beta = 97^\circ 57'$ . Die labile und die stabile Modifikation von *p-Nitrophenols* zeigen sehr große Verschiedenheit den Halogenen gegenüber in bezug auf Prismenwinkel, Spaltbarkeit und Auftreten von Pyramiden. *Nitro-p-dibrombenzol*,  $C_6H_3(NO_2)Br_2$ . 1.2.4, Smp. 82,5°, triklin,  $a:b:c = 1,1743:1:0,5364$ . Einen gleich starken Gegensatz zwischen Halogen- und Hydroxylverb. zeigt die Gruppe Nitro-tribrombenzol, Nitro-o-trijodbenzol und p-Nitro-o-o-dibromphenol, p-Nitro-o-o-dijodphenol. Die beiden isomorphen Phenole zeigen keine Ähnlichkeit mit den beiden ersten Verb. *p-Nitro-o-o-dibromphenol*,  $C_6H_3(NO_2)Br_2(OH)$ . 1.3.5.4, Smp. 141°, D.<sup>22,5</sup> 2,410, triklin,  $a:b:c = 0,61:1:1,8241$ . Zwischen Dijod-p-nitranisol und Nitropyrogallolmethylen besteht keine Isomorphie. Bei Dinitrochlorbenzol sind labile und stabile Modifikation rhombisch, Dinitrobrombenzol, stabil, rhombisch, triklin, Dinitrojodbenzol, triklin, *Dinitrophenol*,  $C_6H_3(NO_2)_2OH$ . 1.3.5.2, Smp. 114 bis 115°, D.<sup>24</sup> 1,683, rhombisch,  $a:b:c = 0,4487:1:0$ . Zwischen den ersten beiden Verb. und der letzten scheint keine Isomorphie zu bestehen. Dinitrochlor- bzw. -bromphenol sind isomorph, hiervon weicht stark ab Dinitrodichlorbenzol. *Dinitrochlorphenol*,  $(NO_2)_2Cl.OH$ . 1.3.5.2, Smp. 81,5 bis 82°, D.<sup>22</sup> 1,74, monoklin,  $a:b:c = 2,5212:1:1,7299$ ,  $\beta = 113^\circ 32,5'$ . *Trinitrochlorbenzol*,  $C_6H_3(NO_2)_3$ . 1.3.5.4, Smp. 83°, D.<sup>20</sup> 1,797, monoklin,  $a:b:c = 1,8329:1:0$ ,  $\beta = 102^\circ 51'$ . *Trinitrojodbenzol*,  $C_6H_2(NO_2)_3J$ . 1.3.5.4, Smp. bis 165°, D.<sup>22,5</sup> 2,285, tetragonal,  $a:c = 1:1,958$ . *Trinitrophenol*,  $(NO_2)_3.OH$ . 1.3.5.4, D.<sup>19</sup> 1,767, dünne, hemimorphe Tafeln. *Alderivate*. Es herrscht ein starker Gegensatz zwischen p-Chlorbromanilin und p-Amidophenol. Alle 3 Verb. sind zwar rhombisch, doch sind nur die beiden halogensubstituierten Aniline isomorph. *p-Chloranilin*,  $C_6H_4Cl(NH_2)$ , rhombisch, D.<sup>19</sup> 1,427,  $a:b:c = 0,935:1:0$ . Die Beziehungen von p-Acetylamidophenol zu p-Chlor-, Brom- oder Iodacetanilid sind nur gering. *p-Chloracetanilid*, Smp. 179 bis 180°, D.<sup>22</sup> 1,385, rhombisch-hemimorph,  $a:b:c = 1,3347:1:0,6857$ , pyroelektrisch. *p-Acetylamidophenol*,  $C_6H_4(NHC_2H_5O)OH$ , Smp. bis 169°, D.<sup>21</sup> 1,293, monoklin,  $a:b:c = 1,3688:1:1,5103$ ,  $\beta = 115^\circ$ . *Benzoësäurederivate*. o-Chlorbenzoësäure und Salicylsäure sind isomorph, desgleichen nicht die entsprechenden p-Verb. *p-Chlorbenzoësäure*, Smp. 243°, D.<sup>24</sup> 1,541, monoklin,  $a:b:c = 1,2738:1:3$ ,  $\beta = 101^\circ 35,5'$ . *p-Oxybenzoësäure*, Smp. 213 bis 214°, D.<sup>22</sup> 1,3475, monoklin,  $a:b:c = 1,3475:1:1,0187$ ,  $\beta = 105^\circ 26,5'$ . Geringe Beziehungen bestehen zwischen p-Dichlorterephtalsäurediäthylester und p-Dioxytereptalsäurediäthylester, sowie  $\beta$ -Phenyldichlorpropion- und  $\beta$ -Phenyldibrompropionsäure und  $\beta$ -Phenyglycerinsäure. *Isomorphieverhältnisse*. Völlige Isomorphie zeigen  $\beta$ -Dinitro-p-dichlorbenzol und nitro-p-dibrombenzol,  $C_6H_2Br_2(NO_2)_2$ . 1.4.2.3, Smp. 160°, D.<sup>22</sup> 1,8241.

$c = 2,2122:1:1,0336$ ,  $\beta = 116^\circ 7'$ . Bei der Gruppe chinon, Trichlorbromhydrochinon, p-Dichlor-p-dibrom-, m-Dichlor-m-dibromhydrochinon und Tetrabromhydrochinon, dem regelmäßigen Steigen des Smp. entsprechend, alle und die sich davon ableitenden Achsenverhältnisse Funkt.-Gew. der Verbb. darzustellen. Dichlor-, Dibrom- und Bromphenol sind isomorph im Gegensatz zu der Dijodverb. *Orthophenol*,  $C_6H_5(OH)Cl_2NO_2$ , 1.2.4.6, Smp. 121 bis 122°, monoklin,  $a:b:c = 0,5216:1:0,5983$ ,  $\beta = 114^\circ 38,5'$ . *Metaphenol*, Smp. 110°, D.<sup>20,5</sup> 2,2415, monoklin,  $a:b:c = 1:1:1,0111$ . Als nicht aromatische Verbb. hat man Acetamid und Dibromcyanacetamid untersucht. *Dichlorcyanacetamid*,  $Cl_2(CN)CONH_2$ , D.<sup>22,5</sup> 2,116, monoklin,  $a:b:c = 1,321:1:1,11^\circ 33'$ . *Dibromcyanacetamid*, D.<sup>21</sup> 2,375, monoklin,  $a:b:c = 1:1:1,06384$ ,  $\beta = 113^\circ 30'$ . Trotz mannigfacher Versuche bilden diese Verbb. Mischkristalle. *Morphotropieverhältnisse*. Die in der vorstehenden ausführlich behandelten Teile der Arbeit, dessen Einzelheiten berücksichtigt werden können, sind die kristallographischen Eigenschaften folgender Verbb. erwähnt: *s-Tribromphenol*, 1.2.4.6, Smp. 96°, monoklin,  $a:c = 1:0,67095$ ,  $\beta = 125^\circ 8'$ . *p-Tribromphenol*, Smp. 68°, monoklin,  $a:b:c = 1:0,67095$ ,  $\beta = 125^\circ 8'$ . *Pentabromphenol*, Smp. 128 bis 129°, rhombisch,  $a:b:c = 0,7816:1:1$ . *Dichlorterephthalsäuredimethylester*,  $C_6H_4(COOCH_3)_2Cl_2$ , Smp. 137 bis 138°, D.<sup>19,5</sup> 1,612, monoklin,  $a:b:c = 0,6263:1:1$ ,  $\beta = 98^\circ 58'$ .  
Tr.

Chemisch-kristallographische Notizen<sup>1)</sup>. — In dieser Arbeit VI. außer einigen anorganischen Verbb. die kristallographischen Eigenschaften der folgenden Substanzen: *Phenazon*,  $C_{12}H_8N_2$ , monoklin-holoëdrisch,  $a:b:c = 0,99146:1:0,58490$ ,  $\beta = 66^\circ 9'$ . *Phenylhydrazin*,  $C_{12}H_8N_2O_4$ , Smp. 124°, monoklin-holoëdrisch,  $a:b:c = 0,9029:1:1$ ,  $\beta = 58^\circ 57'$ . *Kondensationsprod. aus Di-o-dinitrobenzol und Benzil*,  $C_{20}H_{18}N_2$ , Smp. 238°, aus Eisessig, rhombisch-kristalle,  $a:b:c = 0,6976:1:0,80261$ . *Monokaliumsalz der Tricarbonsäure*,  $C_8H_3N_2O_8K + H_2O$ , triklin-holoëdrisch,  $a:b:c = 1,1216:1:1$ . *Phenylazo-o-nitrophenol*,  $C_{15}H_{16}ON_2$ , Smp. 60°, monoklin-holoëdrisch (aus A.),  $a:b:c = 0,5161:1:1$ ,  $\beta = 85^\circ 15'$ . *Methoxyheptanonol* (*Ketoneol*),  $C_{10}H_{16}O_3$ , Smp. 63 bis 64°, monoklin-holoëdrisch,  $a:b:c = 1,2597:1:1$ ,  $\beta = 66^\circ 43\frac{1}{2}'$ .  
Tr.

Kristallographische Untersuchung einiger organischer Substanzen. — Das *2,3-Dimethylpyrazinplatinchlorid*,  $(C_8H_8N_2)_2PtCl_4 \cdot 2H_2O$ , ist monoklin,  $a:b:c = 1,4044:1:1$ ,  $\beta = 64^\circ 57'$ . Neben das Aussehen von Rhomboëdern, sämtliche Flächen sind rechteckig. *2-Phenylpyrazin-3-carbonsäure*,  $C_{11}H_8O_2N_2$ , Kristalle (aus W.), Smp. 90°, wasserfrei, Smp. 140°,  $a:b:c = 0,3011:1:0,6624$ ,  $\beta = 59^\circ 46'$ . Die farblosen Kristalle sind teils langprismatisch nach der Vertikalachse, teils tafelförmig.



förmig nach dem Pinakoid. *Phenylpyrazin*,  $C_{10}H_8N_2$ , monoklin (aus Smp. 127 bis 128°,  $a:b:c = 4,3960:1:4,5262$ ,  $\beta = 89^\circ 2'$ ). Die farbglänzenden Kristalle sind tafelförmig nach dem Pinakoid.

J. Bekenkamp. Kristallographische Untersuchung einiger organischer Substanzen <sup>1)</sup>. — In zwei Typen erhält man die Kristalle *Brenzkatechin* aus Lsgg. in Ligroin und Ä., monoklin,  $a:b:c = 1,1:1,0229$ ,  $\beta = 85^\circ 45'$ . Der eine Typus bildet scheinbar eine Combination von Prisma und Basis, der zweite ist tafelförmig. Die Brechquotienten für mittlere Farben sind  $\frac{\alpha + \beta}{2} = 1,602$ ,  $\gamma = 1,742$ .

*dehydracetsäure* (Mesitylenlactoncarbonsäure), Smp. 155°, triklin,  $a:b:c = 0,7413:1:0,9116$ ,  $\alpha = 67^\circ 10'$ ,  $\beta = 96^\circ 43'$ ,  $\gamma = 102^\circ 38'$ .

*methylpyrrolidinammoniumchloroplatinat*,  $(C_4H_7N)_2PtCl_6$ , rote, regelmäßige Kristalle.  $\beta$ -*Methylcumarilsäureäther*,  $C_8H_4O(CH_3)COOC_2H_5$ , rhombische, tafelförmige Kristalle, Smp. 51°,  $a:b:c = 0,7900:1:2$ . *hydrocollidindicarbonsäureäther*,  $C_8H_{11}(COOC_2H_5)_2N$ , monokline, tafelförmige Kristalle, Smp. 131°,  $a:b:c = 1,4678:1:1,9994$ ,  $\beta = 86^\circ 50'$ . *Trijodid des jodwasserstoffsäuren Collidindicarbonsäureäthers*,  $C_8H_{11}(COOC_2H_5)_2HJ \cdot J_3$ , monokline, schwarz gefärbte, tafelförmige Kristalle, Smp. 131°,  $a:b:c = 1,2568:1:0,8631$ ,  $\beta = 86^\circ 50'$ . *Mononitrophenyltrimethylammoniumnitrat*,  $C_6H_4(NO_2)(CH_3)_3N \cdot NO_3$ , rhombische, in zwei Typen auftretende Kristalle (dunkelgelb prismatisch bzw. farblos und tafelförmig),  $a:b:c = 0,8295:1:0,5196$ . *m-Nitrophenyltrimethylammoniumbromid*,  $(C_6H_4NO_2)(CH_3)_3NBr$ , rhombische Kristalle, teils bräunlich und prismatisch, teils schwach gelblich und tafelförmig.  $a:b:c = 0,8295:1:0,5361$ .

Wilhelm Salomon. Die Kristallformen des Methyläthers des Dibrom-p-oxymesitylalkohols und des p,p-Dimethylbenzoin's <sup>2)</sup>. — von A. Traun aus Mesityltribromid durch Kochen mit  $CH_3OH$  erhalten. *Methyläther des Dibrom-p-oxymesitylalkohols*,  $C_6(CH_3)_2Br_2(OH)CH_2OCH_3$ , Smp. 142 bis 143°, bildet farblose, monokline, holoëdrische Kristalle,  $a:b:c = 1,637:1:1,944$ ,  $\beta = 78^\circ 57\frac{1}{2}'$ . Die Basisflächen zeigen beim längeren Liegen in Mandelöl Ätzfiguren. Die Kristalle zeigen starke Doppelbrechung. *p,p-Dimethylbenzoin*,  $C_6H_4(CH_3)_2CO \cdot CH_2OH$ , Smp. 101,5°, von Bärenfänger durch Einw. von CNK auf p-Tolaldehyd gewonnen, Smp. 88 bis 89°, triklin, holoëdrisch,  $a:b:c = 1:0,282$ ,  $\alpha = 126^\circ 51\frac{1}{4}'$ ,  $\beta = 116^\circ 35'$ ,  $\gamma = 76^\circ 0'$ , zeigt starke Doppelbrechung, gibt mit Ligroin Ätzfiguren.

G. Boeris. Kristallographische Untersuchung einiger neuer organischer Verbindungen <sup>3)</sup>. — Das *Granatenvinchloroplatinat*,  $(C_6H_{13}N)_2H_2PtCl_6$ , ist monosymmetrisch,  $a:b:c = 1,4784:1:0,7186$ ,  $\beta = 93^\circ 50'$ . *Trimethyldihydrochinolin*,  $C_6H_4C_3H(CH_3)_2(COCH_3)NCH_3$ , Smp. 101,5°, monosymmetrisch,  $a:b:c = 0,3590:1:0,2406$ ,  $\beta = 101^\circ 50'$ . *Cinnamylidihydrotrimethylchinolin*,  $C_6H_4C_3(CH_3)_2(CO \cdot CH:CHC_6H_5)(CH_3)_3N$ , Smp. 152 bis 153°, monosymmetrisch,  $a:b:c = 1,067:1:1,5865$ ,  $\beta = 112^\circ 48'$ .

<sup>1)</sup> Zeitschr. Krist. 33, 599—605. — <sup>2)</sup> Neues Jahrb. Mineral. 1903, 8. 95—99. — <sup>3)</sup> Rend. R. Istit. Lombardo di Sc. e Lett. 31, 149—153; Zeitschr. Krist. 32, 519—520.

Orth. Bemerkungen über die Funktion der charakterisierenden Gruppen<sup>1)</sup>. — Bekanntlich orientieren die CN, NO<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub>R in Verb. mit einem Benzolkern nach ng, ferner in Verbb. mit einer =CH-Gruppe machen sie rekt ersetzbar und die Verbb. existieren in tautomeren X:Y und =C=X. YH. Drittens in Verb. mit einer —CH<sub>2</sub>— n sie die Körper geeignet zur Kondensation mit Alde- Claisenschen Rk. mit Oxalsäure-, Ameisensäure- und Estern bei Ggw. von Natriumäthylat, d. h. unter Be- che den „Iso“-Formen der fraglichen Verbb. günstig sind. nsche Rk. ist nicht anwendbar auf Nitrobenzol, weil hier e fehlt, sie sollte es aber nach obigen Angaben sein, nten Gruppen an einem Benzolkern in o- und p-Stellung ruppe stehen. Reissert hat gefunden, daß die Methyl- und p-Nitrotoluols in Ggw. von A. und Natrium mit , nicht aber mit Salpetrigsäureestern reagiert. Vf. gibt . eintritt, wenn alkoholfreies Natriumäthylat und Amyl- nitrotoluol einwirken, und daß in diesem Falle leicht im entsteht, welches bei der Hydrolyse und Behandlung ceton Indigo gibt. p-Nitrotoluol bildet, jedoch weniger analogen Verhältnissen p-Nitrobenzaldoxim. Wird bei nylformiat verwendet, so vollzieht sich die Kondensation die Prodd. sind weniger gut zu isolieren. m-Nitro- nicht, wie dies im Einklang mit den Ansichten des

Bsch.

Phot. Über die Sauerstoffaktivierung<sup>2)</sup>. — Schönbein achtet, daß beim Schütteln der alkalischen Lsg. mancher ft oder O superoxydartige Körper vom Typus des H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> önbein und Bach<sup>3)</sup> haben dies für Phenol, Resorcin, Pyrogallol und Tannin angegeben. Vf. macht darauf ß sich Hydrochinon, Phloroglucin, p- und o-Amido- amidophenol („Amidol“) ganz ähnlich verhalten. Diese ber alle der quantitativen Untersuchung Schwierigkeiten m die Rk. bei einem bestimmten Punkte nicht stehen oft zur völligen Zerstörung des Mol., unter Umständen ung gasförmiger Prodd., wie CO beim Pyrogallol, führt, s Endprodd. auch nicht faßbar sind. Zur Untersuchung r phenolartige Derivate höherer Kohlenwasserstoffe, wie anthren und ähnliche. — Oxanthranol,  $C_6H_4 \begin{smallmatrix} \text{COH} \\ < \\ \text{COH} \end{smallmatrix} C_6H_4$ ,

n des Anthrachinons mit Zn und NaOH erhalten, wird mit blutroter Farbe gelöst. Beim Schütteln mit Luft unter Ausscheidung von Anthrachinon sehr bald entfärbt, he Lsg. enthält dann beträchtliche Mengen des aktivierten Alkalisuperoxyd, welches leicht quantitativ bestimmbar neben entstandene Anthrachinon in W. wl. ist und von eln, also auch von dem aktivierten O, nicht weiter an-

ews 81, 238. — <sup>2)</sup> Ann. Chem. 314, 177—199. — <sup>3)</sup> Monit. II, 479.



gegriffen wird. Andererseits ist die Bestimmung von  $H_2O_2$  nach der Permanganatmethode, trotz der Anwesenheit von Anthrachinon, sehr fñhrbar. Vf. hat nun die Umwandlung des in Alkalien gelösten Anthrachinols in Anthrachinon beim Schütteln mit Luft quantitativ bestimmt und das Verhältnis ausfindig gemacht, in dem die Menge aktivierten Sauerstoffs (bzw.  $H_2O_2$ ) zur Menge der im ganzen verbrauchten Sauerstoffs steht. Bei Anwendung von starker NaOH zeigt es sich, besonders wenn die Reaktionsdauer sehr kurz war — unter 10 Minuten —, daß sich das Verhältnis von aktiviertem O zum Gesamt-O dem Werte 1 : 2, nähert, mit erheblichen Schwankungen. Verläuft die Rk. sehr langsam, so zeigt sich deutlich, daß die Menge des am Schluß der Operation vorhandenen aktivierten O mit der längeren Versuchsdauer beträchtlich abnimmt, was Vf. so erklärt, daß das gebildete Alkalisuperoxyd allmählich einen Teil des noch nicht oxydierten Oxyanthranols an sich bindet. Diesem Übelstande läßt sich durch Anwendung von Barytwasser abhelfen, da das wl.  $BaO_2$  kaum auf Oxyanthranol einzuwirken vermag. Unter diesen Bedingungen wird ein konstantes Verhältnis des aktivierten O zum Gesamt-O beobachtet, und zwar im Mittel 1,01 : 2, oder auf 1 Mol. verbrauchten O entsteht 1 Mol.  $H_2O_2$  bzw.  $BaO_2$ . Dieses Verhältnis wurde nach beendeter Oxydation durch Messung des durch 1 Mol. O gasförmig entwickelten O bestätigt. Die Oxydation erfolgt wie gewöhnlich beim Schütteln mit NaOH oder Barytwasser auch bei Ggw. von  $LiCl$ ,  $KCN$ ,  $NH_3$  und  $Na_2CO_3$ . Ein merklicher Unterschied in bezug auf die Geschwindigkeit der Oxydation war nicht deutlich bemerkbar. Beim Schütteln mit W. bildet sich, obwohl langsam, ebenfalls  $H_2O_2$ , noch langsamer bei Ggw. von HCl. Ozon trat bei den Oxydationsversuchen nicht auf. Dem Oxyanthranol qualitativ gleich verhalten sich: *Dihydrophenanthrenchinon*, *Hydrochryso-* und *Hydroreduktions-* ebenso *Chrysorobin*. Die quantitativen Bestimmungen beim Dihydrophenanthrenchinon und Hydrochrysochinon ergaben auf 1 Mol. verbrauchten O 1 Mol.  $H_2O_2$ . Während bei den Hydroxyden und Kohlenwasserstoffen die Oxydation unter Bildung beständiger Oxydationsprodd. stehen bleibt und sich ein Teil oder die Gesamtmenge des aktivierten O in Lsg. vorfindet, tritt bei den Oxybenzolen ein anderes, stabiles Oxydationsprod. nicht auf, vielmehr spielen sich verschiedene Rkk. nebeneinander ab, so daß die Isolierung der Zwischenprodukte sehr schwierig ist. Eine Zwischenstellung nehmen die Naphtole ein, z. B. die *Amidonaphtole* in alkalischen Lsgg. weniger stark vorangegriffen werden als die *Amidophenole*. Leicht, besonders in Ggw. von Alkali, oxydierbare Körper von indifferentem oder saurem Charakter, wie *Hydrazotriazol* und *Hydrazomethyltriazol*, verhalten sich wie oben genannten Verbb., indem auch bei ihnen die verbrauchte O doppelt so groß ist, wie sie sein müßte, wenn aus der Hydrazonur der Azokörper und 1 Mol.  $H_2O$  entstehen würde. Die Oxydationszeit von *Hydrazobenzol* ist nicht rapid genug, um für quantitative Zahlen verwertet zu werden. Bei all den genannten Oxydationen wird doppelt so viel O verbraucht, als zur Bildung des Oxydationsprods. nötig ist, die Hälfte wird also zur Entstehung eines Superoxyds verbraucht oder aktiviert. Sucht man für diese Erscheinung nach einer Erklärung, so ist die primäre Entstehung von Superoxyden die

per (Englers Theorie) in erster Linie in Betracht zu ziehen. davon, daß sich Hinweise auf die Existenz solcher Superoxide ergeben haben, spricht auch der Umstand, daß mit Baryt-constante Zahlen erhalten werden konnten, gegen das Auftreten eines Superoxyds, das seinen O auch wohl nicht nur an den Körper, sondern auch an den Rest des leicht oxydierbaren Mols usw. abgegeben haben würde. Nun ist noch die Anknüpfung, daß das  $H_2O_2$  nicht von einem intermediär gebildeten Radikal herrührt, sondern durch direktes Wegoxydieren zweier Radikale entstanden sein kann. Demnach wäre also  $H_2O_2$  und nicht primäre Prod. der Oxydation solcher locker gebundenen  $RH_2 + O_2 = R + H_2O_2$ . Hierbei wäre auch in Betracht zu ziehen, daß diese Hydrazokörper im gelösten Zustande überhaupt dissoziiert sind, wodurch sich das Verhalten dieser labilen Radikale gewissermaßen in Analogie mit demjenigen von H in statu nascendi ließe. Die Ggw. solcher labiler H-Atome kann ferner betreffenden Verb. eine besondere Fähigkeit verleihen, O zu binden, doch würde man bei Formulierung derartiger Superoxyde auf dem Boden der herrschenden Valenzlehre zu verlassen haben. *Bsch.*

(Annot. Über freiwillige Oxydation. Beiträge zur Auto- und Sauerstoffaktivierung<sup>1)</sup>. *Bsch.*

Noelting. Über die Nitrierung der Disubstitutionsprodukte des Benzols. — Vf. hat Versuche darüber angestellt, ob sich bei Nitrierung Disubstitutionsprodd. des Bzls. ähnliche Gesetzmäßigkeiten zeigen lassen, wie Noelting und andere sie bei der Nitrierung der Monosubstitutionsprodd. gefunden haben. Er stellt folgende Gruppierungen zusammen: 1. das Disubstitutionsprod. enthält eine  $NH_2$ - oder  $OH$ -Gruppe; 2. dasselbe ist ein Phenol oder Phenoläther; 3. dasselbe enthält eine neutrale Gruppe Cl oder  $CH_3$ ; 4. dasselbe enthält eine Carboxyl-Gruppe  $COOH$  oder  $NO_2$ . Vf. bespricht jede dieser Gruppen näher und die bei der Nitrierung bisher beobachteten Reaktionen. *Bsch.*

Reichmann. Über eine neue Methode der Methylierung<sup>3)</sup>. Diese Methode besteht darin, daß man auf den zu methylierenden Körper Formaldehyd in Ggw. von H in statu nascendi einwirken läßt. Es werden angeführt die Methylierung von Fuchsin zum Methylfuchsin, von Rhodamin zu Methyl-Rhodamin, von Thionin zu Methylthionin und von Safranin zu Methyl-Safranin. Bei der Methylierung der letzten Art bildet sich eingangs ein Rotviolett, dann ein Gelb, endlich ein indulinartiger Körper. *Bsch.*

Wassermann. Versuch der Untersuchung des Einflusses der Temperatur auf die Eigenschaften der Kohlenstoffverbindungen mit ungesättigten und geschlossenen Ketten (Artikel VI). Über den Einfluß der verschiedenen Lösungsmittel auf die Änderung der Verteilung der Geschwindigkeiten in den Reihen der isomeren aromatischen Verbindungen. *Bsch.*

<sup>1)</sup> Publikationsschrift Göttingen Oktober 1899; vgl. Ann. Chem. 314, 1899, 1899. — <sup>2)</sup> Compt. rend. 131, 899—901. — <sup>3)</sup> Bull. [3] 23, 69—71 und Monit. scientif. [4] 14, I, 73.



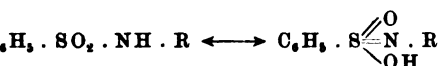
Verbindungen<sup>1)</sup>. — In der Einleitung weist Vf. darauf hin, daß Einfluß der indifferenten Lösungsmittel auf den Verlauf einer Rk. sehr komplizierter ist. Man hätte z. B. erwarten sollen, daß die S. der Geschwindigkeitskonstanten in den verschiedenen indifferenten Lösungsmitteln dieselbe hätte sein sollen. Das ist aber durchaus nicht der Fall. Ebenso ist das Verdünnungsgesetz bei ihnen, wie W. L. Orjansky<sup>2)</sup> gezeigt hat, ein sehr kompliziertes. Die Verhältnisse werden noch verwickelter, wenn man ein Gemisch mehrerer Lösungsmittel wendet. Nimmt man Lösungsmittel von ähnlicher chemischer Funktion, so ist die Geschwindigkeitskonstante für das Gemisch das Mittel aus den Konstanten der einzelnen Lösungsmittel, in anderen Fällen ist sie bald höher, bald niedriger als diese. Vf. gelang es nun in den letzten Jahren, eine Reihe von gesetzmäßigen Beziehungen zwischen der chemischen Struktur der reagierenden Verb. und der Größe der Geschwindigkeitskonstanten bei den verschiedensten Rkk. aufzufinden. Diese Untersuchungen wurden bei Ggw. eines großen Vol. des indifferenten Lösungsmittels gewöhnlich bis 15 Voll., ausgeführt. Um den eventuellen Einfluß des Lösungsmittels bei den erhaltenen Gesetzmäßigkeiten zu eliminieren, untersuchte nun der Vf. die Geschwindigkeitskonstanten in verschiedenen Lösungsmitteln. Da bei den gesättigten Verb. mit offener Kette keine Widersprüche bei der Verwendung verschiedener Lösungsmittel gefunden wurden, so untersuchte der Vf. aromatische Verb. — Schon fr. schlug der Vf. zur Beantwortung der Frage, ob eine  $\text{NH}_2$ -Gruppe an der Seitenkette oder am Benzolring haftet, vor, die Geschwindigkeitskonstanten bei der Rk. mit Allyl- und Methylbromid zu bestimmen. In 15 Voll. Bzl. gelöst und bei  $100^\circ$  waren bei den Aminen, in denen die  $\text{NH}_2$ -Gruppe an der Seitenkette haftet, die Konstanten beim Brommethyl ungefähr  $2\frac{1}{2}$  mal größer als bei der Rk. mit Bromallyl. Bei denjenigen Aminen aber, bei welchen die  $\text{NH}_2$ -Gruppe sich im Benzolring befindet, ist die Konstante beim Brommethyl 2 bis 8 mal kleiner als die beim Bromallyl. Als nun jetzt der Vf. Aceton als Lösungsmittel verwendete, sonst aber bei denselben Bedingungen arbeitete, fand er, daß bei einem Teil die Konstanten für  $\text{CH}_3\text{Br}$  geringer, bei einem anderen größer, bei einem weiteren denen für Allylbromid gleich waren. Bei Verwendung von Lsgg. von o-Toluidin in anderen Lösungsmitteln wie Xylol, Bromnaphthalin, Acetophenon, n-Propylalkohol und Methylalkohol fand er aber, daß die absoluten Zahlen für die Geschwindigkeitskonstanten bei ihnen zwar sehr verschieden sind, daß aber überall die Konstanten für Brommethyl geringer als die für Bromallyl sind. Bei den isomeren bi- und trisubstituierten Benzolderivaten kann die Anwendung von verschiedenen Lösungsmitteln zur Folge haben, daß das Maximum der Reaktionsgeschwindigkeit vertauscht wird, z. B. von m- in die p-Stellung übergeht. — Bei der Aufeinanderwirkung zweier flüssigen Substanzen ohne Lösungsmittel wurden dieselben Erscheinungen beobachtet wie bei der Verwendung von indifferenten Lösungsmitteln. So verläuft die Rk. der Acetylierung der isomeren Toluol- und Xylidine in bezug auf die Reaktionsgeschwindigkeit der Rk. zwischen Bromallyl und diesen Aminen in Ggw. von Lösungsmitteln durch

<sup>1)</sup> J. russ. phys.-chem. Ges. 32, 46—50. — <sup>2)</sup> Dasselbst 24, 647.

erschuß der Base verringert die Acetylierungsgeschwindigkeit der Säure erhöht sie, was den früheren Versuchen entspricht.

Lw.

Über die Benzolsulfamide primärer Basen und die Hinsbergsche Reaktion zu Konstitutionsbestimmungen<sup>1)</sup>. (denen Forschern<sup>2)</sup>) ist die Frage studiert worden, ob die Hinsbergsche Rk., d. i. das Verhalten der Amine gegen Phosphorsäurechlorid<sup>3)</sup>, ein brauchbares Mittel sei zur Erkennung primärer, sekundärer und tertiärer Basen. Als Vf. das *Camphenamin* nach der Hinsbergschen Rk. untersuchte, um festzustellen, ob eine primäre oder sekundäre Base vorliegt, fand er, daß dieses Amin ein in verd. Alkalien unl. Benzolsulfamid bildet, während das übrige Verhalten auf Anwesenheit einer primären Base hindeutet. Er unternahm daraufhin eine systematische Untersuchung über das Verhalten des *Benzosulfodihylamids*, *Benzosulfocamphen-* und *-camphylamids* gegen Alkalien in konzentrierter Konz. Es stellte sich heraus, daß die Benzolsulfamide in verd. Alkalien graduelle Unterschiede in ihrem Säurecharakter zeigen. Die C-reicher Amine können sich gegen Alkali ganz neutral verhalten. Die Benzolsulfamide des Methylamins, Anilins usw. werden von NaOH fast quantitativ in Sulfate verwandelt, dagegen ist das Heptylaminderivat noch in 11%iger NaOH fast unl., und das Camphylamin kann noch aus 14%iger NaOH quantitativ ausgeäthert werden. Danach der Fall eintreten kann, daß die Benzolsulfamide primärer Amine mit wäss. Alkalien überhaupt keine Salze bilden. So wird man gut tun, die Resultate der Hinsbergschen Rk. auf andere Weise, z. B. durch das Verhalten der Amine gegen Phosphorylhaloid usw., nachzuprüfen. Für die Annahme, daß die Benzolsulfamide Pseudosäuren seien und erst durch Erhitzen in die azide Form übergeführt werden:

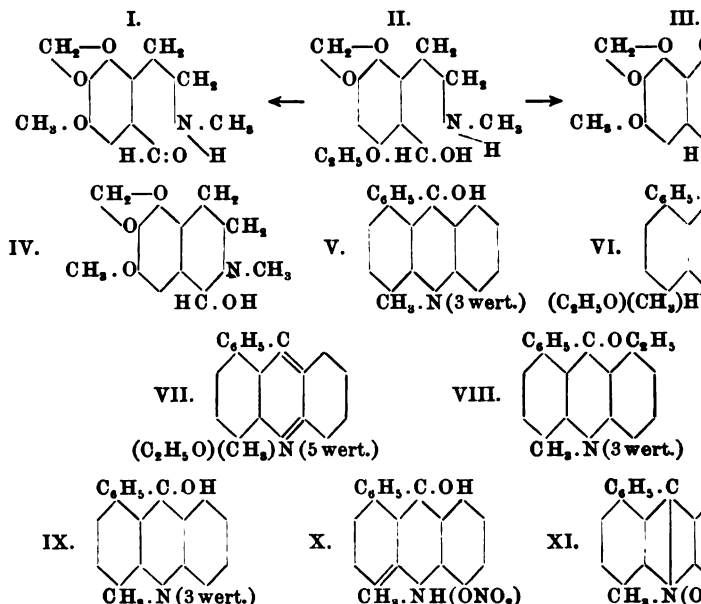


Die vorstehende Prüfung bisher keine Anhaltspunkte ergeben. Besch. von H. S. Hatter und R. Lessing. Über Benzolsulfamide primärer Basen. Hinsbergsche Rk. (vgl. vorstehendes Ref.) scheint zur Erkennung und Konstitutionsbestimmung gewisser Amine der Reihe nach anwendbar zu sein. Es hat sich gezeigt, daß Benzolsulfamide in einigen primären Basen dieser Reihe, z. B. *Dihydrocarbylamin*, unter Bildung von Amidinen in Widerspruch mit der Hinsbergschen Regel, alkalisch verhalten, d. h. daß diese Körper auch in konz. Lsgg. von Alkalien Alkalisalzen bilden. — *Benzosulfodihydrocarbylamin*,  $\text{C}_{10}\text{H}_{17}$ , Nadelchen aus Ligroin, Smp. 132°. *Benzol-*

477—481. — <sup>1)</sup> Ssolonina, J. russ. phys.-chem. Ges. 31, 1899, S. 1310; Marckwald, Ber. 32, 3512; vgl. JB. f. 1899, S. 23, 2961; Ann. Chem. 265, 180; vgl. JB. f. 1891, S. 2028, 2057—559.

*sulfodihydroeucarvylamid*,  $C_6H_5 \cdot SO_2 \cdot NH \cdot C_{10}H_{17}$ , längliche oder tische Tafeln, Smp. 103 bis 105°.

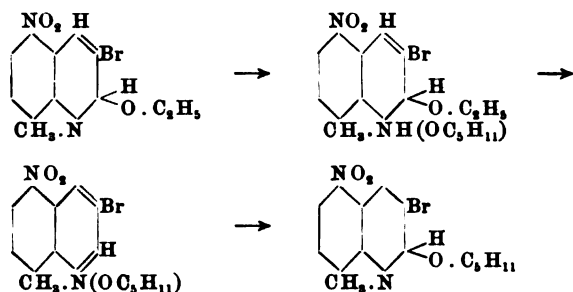
H. Decker. Über einige Ammoniumverbindungen; zur der sogenannten Ammoniumalkoholate. V. Mitteilung <sup>1)</sup>. — Von den quaternären Ammoniumsalzen entstehenden *ätherischen dihydrobasen* mit Alkoholen sind bekannt und hauptsächlich durch die Bildungsweise (einfaches Erwärmen der Basen mit den betreffenden Alkoholen) merkwürdig. Dieser Vorgang wird von Roser für folgendes erklärt:



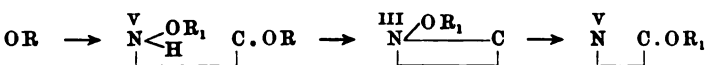
Diese Erklärung ist nur möglich, wenn man das Cotarnin als tertiären Aminoaldehyd auffaßt (Formel I), aber nicht mehr, wenn man ihm die tautomere Form (Formel II) gibt. Da diese Erklärung auf die Alkoholate der Triphenylmethan- und Acridinreihe nicht anwendbar ist, so muß man vielmehr die Ursache der Alkoholate auf die Anwesenheit eines tertiären dreiwertigen N-Atoms führen unter der Voraussetzung, daß z. B. beim *Methylphenylacetylhydroxyd* (Formel V) in den alkoh. Lsgg. als intermediäres Zwischenprod. eine leicht dissoziierbare Ammonverb. (Formel VI) gebildet wird, die sich anhydriert unter Bildung des labilen Ammoniumsalzes (Formel VII), welches schließlich in die isomere, stabile Form (Formel VIII) übergeht <sup>2)</sup>. In den Formeln I und II ist die Rückbildung der Ammoniumsalze aus den Carbinolen, Nitrats, dargestellt. Die vierte Phase der Rk. tritt im letzteren Falle nicht ein, da die Ammoniumsalze bei gewöhnlicher Temperatur

<sup>1)</sup> Ber. 33, 1715—1718. — <sup>2)</sup> Vgl. Hantzsch und Kalb, Ber. d. chem. Ges. 1899, S. 2306. Der Ref.

In ähnlicher Weise ist auch der Übergang des einen Alkoholats in anderes durch Erwärmen mit einem Alkohol von anderer Zusammensetzung. Dies würde sich für die Derivate des Nitrobromchinolins folgendermaßen darstellen lassen:



Die Umwandlung der Alkoholate in die Oxykörper unter dem Einwirkung von  $\text{H}_2\text{O}$  ist ebenso zu erklären. Überhaupt läßt sich die Reaktion so fassen:



$\text{R}_1$  können H oder Alkyle sein.

Bsch.

Coffetti. Über die Stärke einiger organischer Säuren ohne Carboxylgruppe<sup>1)</sup>. — Bestimmt wurde die Konz. des  $\text{H}^+$ -Ions durch die Geschwindigkeit der Zuckerinversion bei  $25^\circ$  und die Leitfähigkeit. Der Verlauf der Inversion wurde durch Wägung des nach St.-Meissl erhaltenen  $\text{Cu}_2\text{O}$  und des daraus durch Reduktion im Wasser erhaltenen Cu bestimmt. Die Konstanten sind für  $1/100$  n-Nitrosäure,  $\text{C}_6(\text{O})_2^{1,4}(\text{NO}_2)_2^{2,5}(\text{OH})_2^{3,6} = 0,0002272$ ,  $1/100$  n-Chloranilsäure,  $\text{C}_6(\text{O})_2^{1,4}(\text{Cl})_2^{2,5}(\text{OH})_2^{3,6} = 0,00001059$ ,  $1/100$  n-Bromanilsäure  $0,0001069$ . Werden die Säuren nach ihrer Stärke geordnet, so erhält man die von  $1/100$  n-HCl = 1 setzt, so ist das Verhältnis für Nitro-, Brom- und Chloranilsäure = 1:0,684:0,322:0,319, während nach der Leitfähigkeit unter der Annahme, daß die Säuren zweiprotonig sind, das Verhältnis von 1:0,822:0,593:0,552 berechnet. Von letzterem erstere für weniger genau.

Crokonensäure		Rhodizonsäure			Leukonsäure	
$\mu$	$\alpha$	$\nu$	$\mu$	$\alpha$	$\nu$	$\mu$
314,19	0,4054	15,92	74,84	0,0997	54,76	48,57
411,39	0,5308	63,70	100,12	0,1334	109,5	51,91
505,38	0,6521	254,78	130,55	0,1740	438,1	56,07
589,75	0,7609	1019,1	161,32	0,2150	876,2	56,95
644,29	0,8313	4076,5	189,15	0,2522	1752,4	59,98
775,00	—	$\infty$	750,00	—	—	—



Um den Einfluß der CO-Gruppe auf die Stärke der Säuren zu best. hat Vf. ferner die Leitfähigkeit von *Crokonsäure*,  $C_5(O)_3^{1,2,4} + 3H_2O$ , *Leukonsäure*,  $C_5O_5 + 5H_2O$ , und *Rhodizonsäure*,  $C_5(O)(OH)_3^{3,6}$ , ermittelt. Die Werte sind in der vorhergehenden Tab. zusammengestellt. Diese Beobachtungen zeigen, daß die Stärke der nicht ausschließlich durch die Anhäufung der CO-Gruppen bedingt ist. Der Einfluß einer Cl-, Br- oder  $NO_2$ -Gruppe ist viel ausgesprochener als der der CO-Gruppe.

W. van Dam und J. H. Abersson. Über die Geschwindigkeit der intramolekularen Umlagerung der Bromamide unter dem Einfluß von Alkalien <sup>1)</sup>. — In einer früheren Abhandlung <sup>2)</sup> hat van Dam gezeigt, daß die Bromamide bei Ggw. eines Alkalis einer mol. Umlagerung unterliegen:  $C_6H_5 \cdot CO \cdot NHBr = C_6H_5NH \cdot CO \cdot Br$ . Die Vf. suchte festzustellen, ob der katalytische Einfluß der Alkalien auf die Umlagerung des *Benzbromamids* dazu benutzt werden kann, die Konz. der Hydroxylionen festzustellen. Es wurde gefunden, daß zwischen  $\frac{1}{6}$  n. und  $\frac{1}{10}$  n. Konz. des Alkalis die K der Wilhelmyschen Formel der Umlagerung proportional zunahm, daß sie aber in  $\frac{1}{10}$  n.-Lsg. ebensoviele wie in  $\frac{1}{6}$  n.-Lsg., in neutraler Lsg. sogar größer als in n.-Lsg. Selbst in Abwesenheit von freiem Alkali, d. h. in der Lsg. des *Benzbromamids*, erfährt das letztere eine Umlagerung, deren Geschwindigkeit als Rk. erster Ordnung anzusehen ist. Das Umlagerungsprod. ist *Benzoylphenylharnstoff*,  $C_6H_5 \cdot CONH \cdot CONH \cdot C_6H_5$ , welches mit HCl erhitzt, in *Benzoëssäure*, Anilin,  $CO_2$  und  $NH_3$  zerlegt wird. Ist sehr viel freies Alkali zugegen, so scheint Benzoylphenylharnstoff nicht gebildet zu werden. Was die K der Umlagerung des *Benzbromamids* in  $\frac{1}{4}$  n.-Ätzkalilsg. bei verschiedenen Temperaturen betr. nimmt dieselbe mit der Temperatur rasch zu, und zwar im Sinne der Arrheniusschen Gleichung. Bei 16° ist  $K = 0,00188$ ; bei 29,5°  $K = 0,0304$ . Die K A der Gleichung von Arrhenius ist 14400. Auf gleicher Weise wurde ferner bei der Temperatur 29,5° die K in  $\frac{1}{6}$  n.-Lsg. mehrerer Basen gemessen:

KOH	NaOH	LiOH	CaOH	$\frac{1}{2}$ Ba(OH) <sub>2</sub>	$\frac{1}{4}$ Sr(OH) <sub>2</sub>
0,00175	0,00166	0,00158	0,00180	0,00164	0,00158

Diese Zahlen, mit den Leitfähigkeiten der Basen (nicht mit den Dissoziationsgraden) verglichen, ergeben etwa den gleichen Gang in den Reihen.

Hans Rupe und Karl von Majewski. „Notizen“ <sup>3)</sup>. — In einigen Betrachtungen über die „osmophoren“ („aromatophoren“) Gruppen und die gegenseitige Ersetzbarkeit von Resten ohne Beeinträchtigung des Geruchcharakters werden mehrere diesbezügliche Versuche beschrieben. Aus dem Nitril der Piperonylsäure mit  $H_2O_2$  in alkalischer Lsg. erhält man das *Amid der Piperonylsäure*,  $NH_2 \cdot CO \cdot C_6H_5$ , glänzende Nadeln, ll. in A. und heißem W., Smp. 169°. Aus dem Nitril entsteht mittels Br und NaOH *Amidobrenzkatechinmethylester*.

<sup>1)</sup> Rec. trav. chim. Pays-Bas [2] 19, 318—338. — <sup>2)</sup> Daselbst [2] 19, vgl. JB. f. 1899, S. 1663. — <sup>3)</sup> Ber. 33, 3401—3410. — <sup>4)</sup> J. Klimow, synthetischen und isolierten Aromatica, Leipzig 1899.

44 bis 46°, weiße Kristallmasse. Hieraus wurden das *Acetylderivat*,  $C_6H_5O_2N$ , farblose Nadeln,

Durch Diazotierung und nachherige Behandlung wurde das Chlorhydrat der Base in *Triazobrenz-*,  $C_6H_5O_2CH_2$ , übergeführt; gelbliche Blättchen, Geruch des Piperonals. — *Kombinationen einiger*

*o-Triazobenzoësäuremethylester*,  $N_3C_6H_4CO_2CH_3$ , 39 bis 40°, Geruch stark und süßlich. *p-Cyan-*

*o-Triazobenzoësäuremethylester*,  $N_3C_6H_4CO_2CH_3$ , farblose Blättchen, Smp. 62°.

*o-Triazobenzoësäure-* *l. p- und o-Triazomethoxybenzol*, p-Verb. gelb-  
mp. 36°; o-Verb. gelbliches Öl. *p-Triazobenz-*

Die sämtlichen Verbb. haben einen starken

*nilid*, farblose Kristalle, Smp. 124°. *p-Triazo-*

*l. in A., Bzl., Ä., Smp. 70°.* Geruch schwach.

*-Amidoacetophenon* erhältlich, farblose Blättchen,  
Smp. 95°. *Methyläther*, farbloses Öl, Sdp.<sub>12</sub> 128

z zur p- und o-Verb. ist das m-Derivat fast ge-  
*phenon*, weiße Nadelchen, Smp. 98 bis 99°, fast

*-m-carbonsäure* (m-Acetobenzoësäure), weiße  
in heißem W., A., Ä., wl. in Bzl., Chlf. *Methyl-*

ur Darst. von Diazoimiden erwies sich hydroxyl-  
monosulfosaures Kalium als recht brauchbar bei

en Resten im Benzolkern, z. B. p- und m-Nitro-  
uremethylester, p-Bromanilin, dagegen reagierten

ur in alkalischer Lsg. *Kb.*

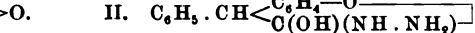
Die Einwirkung von Hydrazinhydrat auf einige  
ren Untersuchungen ist dargetan, daß Phenyl-

ls unter Bildung von Kondensationsprodd. ein-  
r Bildung von Additionsprodd. In Anbetracht

erlaufes dieser Rk. studierte Vf. die Einwirkung  
Lactone. Die Umsetzung des Hydrazinhydrats

*urelacton* und *Phthalid* ergab unter Aufspaltung  
nsprodd. — Durch kurzes Kochen einer alkoh.

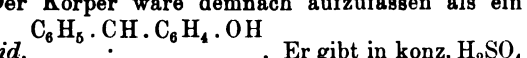
lacton [Formel I<sup>2)</sup>] mit 50 % iger wäss. Hydrazin-  
Körper von der Zus.  $C_{14}H_{14}O_2N_2$ . Glänzende,  
deln aus A. Smp. 220° unter Zers.



eder die Zus.  $C_6H_5 \cdot CH(CO.NH.NH_2) \cdot C_6H_4 \cdot OH$   
hriebene haben. Vf. hält die erstere für richtig,

xydiphenylbromessigsäurelacton und  $NH_3$  ein  
dargestellt hat, außerdem die Verb. in verd.

ist und sich mit Aldehyden unter Abspaltung  
er Körper wäre demnach aufzufassen als ein



*id*, Er gibt in konz.  $H_2SO_4$

— <sup>2)</sup> Ber. 28, 989; 30, 124; vgl. JB. f. 1895,  
— <sup>3)</sup> Ber. 31, 2814; vgl. JB. f. 1898, S. 1849.

mit  $K_2Cr_2O_7$  eine blauviolette Färbung, die beim Verdünnen verschwindet und beim Erwärmen in Olivgelb übergeht. Er gibt die Bülow'sche Rk. der Phenylhydrazide. *Benzal-o-oxydiphenylacetylhydrazid*,  $C_6H_5 \cdot CH(C_6H_4 \cdot OH) \cdot CO \cdot NH \cdot N : CH \cdot C_6H_5$ , entsteht beim Schütten konz. wäss. Lsg. des Hydrazids mit Benzaldehyd. Tafeln aus A., Smp. 128°. *o-Carboxybenzal-o-dioxyphenylacetylhydrazid*,  $C_6H_5 \cdot CH(C_6H_4 \cdot O) \cdot COOH \cdot NH \cdot N : CH \cdot C_6H_4 \cdot COOH$ , wird aus dem Hydrazid und o-Phtalaldehyd erhalten. Tafeln aus A., die sich bei 145° zers. Auf  $C_6H_4 < \begin{smallmatrix} CH_2 \\ CO \end{smallmatrix} > O$ , wirkt Hydrazinhydrat in alkoh. Lsg. noch leichter als auf das o-Oxydiphenylessigsäurelacton, und zwar unter Bildung von *o-Oxymethylbenzhydrazid*,  $OH \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH \cdot NH_2$ , Nadeln aus A., Smp. 128°. Dasselbe wird schon durch verd. KOH in *o-oxymethylbenzhydrazid* gespalten und zeigt die Bülow'sche Rk. nicht. *Benzal-o-oxymethylbenzhydrazid*,  $HO \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH \cdot N : CH \cdot C_6H_5$ . Schuppenförmige, glänzende Blättchen aus A., Smp. 128°. *o-Carboxybenzal-o-oxymethylbenzhydrazid*,  $OH \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH \cdot N : CH \cdot C_6H_4 \cdot COOH$ , aus o-Oxymethylbenzhydrazid und o-Phtalaldehyd erhalten. Nadeln aus verd. A., Smp. 115°.

### Kohlenwasserstoffe.

H. Behrens. Über die mikrochemische Unterscheidung der Kohlenwasserstoffe des Steinkohlenteers<sup>1)</sup>. — Vf. schlägt verschiedene neue Reagenzien zur Einführung in die Mikrochemie vor. Für die Kohlenwasserstoffe werden nitriert, amidiert und die Prodd. mit verd. HCl gefällt, darauf als Sulfate gefällt. Im Original sind verschiedene Niederschläge bildlich wiedergegeben.

H. Freitag. Über die magnetische Suszeptibilität organischer Substanzen der aromatischen Reihe<sup>2)</sup>. — Die von G. Heinrich für die Alkohole gewonnenen Resultate wiederholen sich bei den Kohlenwasserstoffen. Folgende Werte wurden beobachtet für das Paramagnetismus  $K$ , Mol.-Gew.  $M$ , Feldstärke  $H$ :

	$KMH$		$KM$
Orthoxylol . . . .	$-0,734 \pm 0,006$	Äthylbenzol . . .	$-0,675$
Metaxylol . . . .	$-0,718 \pm 0,010$	Pseudocumol . . .	$-0,823$
Paraxylol . . . .	$-0,685 \pm 0,014$	Mesitylen . . . .	$-0,773$

A. Chilesotti. Über das Brechungsvermögen einiger Kohlenwasserstoffe mit kondensierten Benzolkernen<sup>3)</sup>. — Das Brechungsvermögen nachfolgender höherer Kohlenwasserstoffe wurde in der folgenden Tabelle angegeben:

<sup>1)</sup> Rec. trav. chim. Pays-Bas [2] 19, 386—397. — <sup>2)</sup> Sitzungsber. Bayr. Akad. d. Wiss. 1900, S. 36; Ref. Chem. Centr. 71, II, 149. — <sup>3)</sup> Sitzungsber. Bayr. Akad. d. Wiss. 1900, S. 33. — <sup>4)</sup> Gazz. chim. I, 149—169.

in Naphtalin — bestimmt, und sind die vom Vf. ermittelten nachfolgender Tabelle ersichtlich:

Smp. Grade	Dichte	$P \frac{\mu_{H_a} - 1}{d}$			$P \frac{\mu_{H_a}^2 - 1}{(\mu_{H_a}^2 + 2) d}$		
		Gef.	Ber.	Diff.	Gef.	Ber.	Diff.
52	D. <sup>30,4</sup> <sub>4</sub> 0,89897	103,83	102,80	1,23	59,59	59,96	0,37
120	D. <sup>23</sup> <sub>4</sub> 0,89188	115,43	102,40	13,03	65,44	59,66	5,78
60	D. <sup>21,8</sup> <sub>4</sub> 0,89080	111,70	99,64	12,06	62,07	58,02	4,05
213	D. <sup>85</sup> <sub>4</sub> 0,96703	109,34	97,40	11,94	61,15	55,80	5,35
99	D. <sup>22,2</sup> <sub>4</sub> 0,89856	110,70	99,80	10,9	61,59	57,58	4,01
98	D. <sup>18,2</sup> <sub>4</sub> 0,90068	145,12	130,2	14,92	80,64	75,82	4,82
113–114	D. <sup>17,9</sup> <sub>4</sub> 0,91648	98,80	92,40	5,90	55,28	53,32	1,96

darauf hin, daß von allen untersuchten Kohlenwasserstoffen Benzyl in seinem optischen Verhalten den Regeln von Landolt-Brühl entspricht<sup>1)</sup>. Auffällig sind die hohen Werte für die fast gleichen Zahlen für Tolan und seine beiden Iso-Anthracen und Phenanthren, trotz verschiedener Konstitution. führt Vf. noch aus, daß die centrischen Strukturformeln am optische Verhalten der aromatischen Grundkohlenwasserstoffe (siehe schon Nasini und Carrara<sup>2)</sup>) gezeigt haben. *Bsch.*

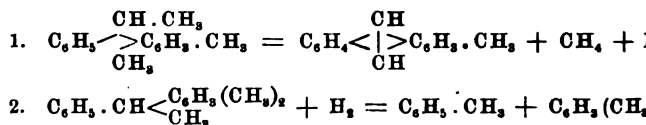
Perkin. Über das Refraktions- und magnetische Rotationsvermögen einiger Benzol-Kohlenwasserstoffe. Das Refraktionsvermögen. Eine verbesserte Methode der Spektrometerskalenungen. — Das magnetische Drehungsvermögen einiger aromatischer Kohlenwasserstoffe wird eingangs mit dem Refraktionsvermögen verglichen, um ausfindig zu machen, ob zwischen diesen Eigenschaften ein Zusammenhang besteht. Die Kohlenwasserstoffe waren von größter Reinheit. Die Eigenschaften des bisher völlig rein noch nicht bekannten Isobutylbenzols, C<sub>10</sub>H<sub>14</sub>, beschrieben. Die Reinigung geschah aus Kahlbaum-p-Isobutylbenzol über die Sulfosäure, deren Ba-Salz umgewandelt wurde. Durch verd. HCl unter Druck wurde die Sulfosäure abgespalten. Isobutylbenzol: D.<sup>15</sup> 0,87130, Sdp. 169 bis 169,5°. Die Resultate stimmen annähernd überein mit denen, die mit dem chemischen Prod. erhalten wurden. Dagegen weicht die Molekulargewichtsberechnung ab. Dieselbe ist bei 15° 15,770 (Kahlbaums Benzol 15,615). Das Refraktionsvermögen der Verb. im Vergleich zeigt, daß der Ersatz eines H-Atoms im Kern durch CH<sub>3</sub> einen rechtlich höheren Wert liefert, als wenn der Ersatz außerhalb des Kerns stattfindet. Dieser Ersatz, z. B. Übergang von Toluol in Benzol, gibt Werte, die wenig höher sind als die berechneten, die besser übereinstimmen, je mehr die Entfernung vom Kern

<sup>1)</sup> auch Eijkman, Rec. trav. chim. Pays-Bas 12, 157; vgl. JB. 1894, 1. — <sup>2)</sup> Gazz. chim. ital. 24, I, 256; vgl. JB. f. 1894, S. 157. — <sup>3)</sup> c. J. 77, 267–294.



wächst. Bei der magnetischen Rotation stellte sich heraus, Gegenteil der Fall ist, indem der Wechsel der Zus. um  $\text{CH}_2$  ein geringes Anwachsen der Rotation bewirkt, wenn der Ersatz im Kreis vollzieht, als wenn derselbe außerhalb des Kernes stattfindet. das im zweiten Teile untersuchte Refraktionsvermögen von Mischungen, so ist bekannt, daß die magnetischen Rotationen von Mischungen meist kleiner sind, als nach den Molekularrotationen der Konstanten zu erwarten wäre, wenn die spez. Rotationen sehr verschieden wären. Vf. suchte zu bestimmen, ob ein ähnlicher Unterschied bei den Rotationen stattfindet. Es ergab sich, daß, wenn die beiden Konstanten sehr verschiedene Refraktionsindices besitzen, die spez. oder mol. Refraktivität beträchtlich niedriger ist, als berechnet wird, daß aber, falls die Refraktionsindices fast die gleichen sind, die berechneten und beobachteten Werte übereinstimmen. Dies trifft sowohl bei aliphatischen wie bei aromatischen Kohlenwasserstoffen zu. Am größten waren die Unterschiede bei Gemischen aliphatischer Verbindungen mit sehr verschiedenen Indices, bei Gemischen von einer aliphatischen und einer aromatischen Verbindung. Im dritten Teile ist eine neue Vorrichtung zur Ablesung der Refraktionsmeterskala mitgeteilt, welche sich von der gewöhnlichen Linsenskala dadurch unterscheidet, daß die Ablesung hier durch ein Teleskop vorgenommen wird, ohne daß der Beobachter den Platz zu wechseln braucht, wenn er das Beobachtungsteleskop für die Spektrumlinien benutzt. Eine Skizze erläutert die Einzelheiten.

G. Krämer und A. Spilker. Über die Zersetzung visköser Schmieröle (Schmieröle) durch Destillation unter Druck<sup>1)</sup>. — Die Verf. haben eine solche Untersuchung angestellt, durch Druckdestillation und Untersuchung der gewonnenen Spaltungsprodukte die Natur der Schmieröle und die Ursache der Paraffinöle aufzuklären, und kommen zu der Annahme, daß die Kohlenwasserstanzen nicht durch Anlagerung aromatischer an ungesättigte Kohlenwasserwasserstoffe entstanden sein können. Der einfachste Vertreter der Kohlenwasserstanzen, das Phenylxylol, das Phenylxylol,  $(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ , gab anfangs unter 10 atm. Druck, dann nach Aufhören der Destillation im Vakuum destilliert, große Mengen Methylantracen,  $\text{C}_{14}\text{H}_{10}$ , Anthracen,  $\text{C}_{14}\text{H}_{10}$ , sowie Toluol und Pseudocumol,  $\text{C}_8\text{H}_8$ , wenig Xylol. In dem gebildeten Gase waren neben Methan und Kohlenwasserstoffen 17,1 Proz. H enthalten. Die Rkk. dürften im Sinne folgender Gleichungen verlaufen sein:



Analog entstand aus dem Dimethyldicumylmethan,  $(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$  (loc. cit.), Hexamethylantracen, welches aber unter Bildung von Anthracen und Dimethylantracen zerfiel; daneben entstanden methylierte Kohlenwasserstoffe aus denen Tetramethylbenzol und Xylol abgeschieden werden konnten. Die Zers. des Harzöles,  $\text{C}_{18}\text{H}_{28}$ , trat erst bei 25 atm. und 450°

<sup>1)</sup> Ber. 33, 2265—2270. — <sup>2)</sup> Ber. 24, 2785; vgl. JB. f. 1891, S.

aromatische Kohlenwasserstoffe, besonders *Cymol*,  $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_5$  und dessen *Methyl-derivate*, sowie wasserstoffreichere Substanzen wie Paraffine und Naphtene. Endlich bildete sich ein festes Kohlenwasserstoffes, aus dem *Phenanthren*,  $\text{C}_{14}\text{H}_{10}$ , *Anthren*,  $\text{C}_{15}\text{H}_{12}$ , isoliert werden konnten. Das gleiche Gas bestand aus *H*, *Methan* und geringen Mengen *Olefinen*. *Bakunin* (russisches Schmieröl) zersetzt sich erst bei der Hauptmenge Naphtene und Paraffine gebildet wurden. Aromatische Kohlenwasserstoffe ganz fehlten. Aus der wurde durch Einw. von Br und  $\text{AlCl}_3$  *Tetrabromxylyl* nach Markownikoff auf die Anwesenheit von *Okto* ( $\text{CH}_3$ ),<sup>1,3</sup> hindeutet. In dem gleichzeitig gebildeten Gase bez. durch Br absorbierbare Bestandteile enthalten; der Rest gänzlich aus *Methan*. Die Druckdest. von festem Teer wie schon Thorpe und Young<sup>2)</sup> angegeben haben, zur Gewinnung von Paraffinen. Nach obigen Versuchen dürfte die geringen Mengen fester Paraffine im Schmieröl ausgeschlossen sein, aus einem Schmieröl, das wiederholt mit  $\text{H}_2\text{SO}_4$  gewaschen kein Paraffin auskristallisierte, wogegen das im Schmieröl gelöste feste Paraffin sich schon bei 0° fast gänzlich auflöst. Die Analysen, welche von dem Schmieröl gemacht wurden, schließen auf eine Formel  $\text{C}_{20}\text{H}_{36}$  bis  $\text{C}_{25}\text{H}_{44}$  schließen, so daß der Vf. das Schmieröl ein Gemisch von homologen Kohlenwasserstoffen von der Zus. der *Dihydroterpene*,  $(\text{C}_{10}\text{H}_{16})_2$ , sein

Bsch.

Pauli und H. W. Hess. Zusammensetzung einiger Steinkohlenteere amerikanischer Gaswerken<sup>2)</sup>. — Die Vf. untersuchten die Zusammensetzung amerikanischer Provenienz auf ihre Verwertbarkeit für die Gewinnung der wertvollen Bestandteile, fanden aber, infolge ihres geringen Gehalts an Leichtölen und Phenolen die Teere ungeeignet waren; nur der *Anthracengehalt* war ziem-

Bsch.

Pauli. Die chemischen Funktionen der Schwefelsäure in der industriellen Bedeutung bei der Braunkohlenteereinigung<sup>3)</sup>. — Das durch Behandlung mit  $\text{H}_2\text{SO}_4$  aus dem Braunkohlenteer gewonnene Produkt ist ein Gemisch von oxydierbarem Fett, aromatischen Kohlenwasserstoffen und sulfonierbaren aromatischen Basen. Durch Versuche — Bestimmung der gebildeten  $\text{SO}_2$  — läßt sich der größte Teil der verwendeten  $\text{H}_2\text{SO}_4$  lediglich als Oxidationsmittel dienen. Die  $\text{H}_2\text{SO}_4$  als Reinigungsmittel läßt sich durch die Jodzähl des Teers beträgt gegen 40. Die Menge der Säure anzupassen, indem man durch Versuche bestimmt, wieviel Säure ausreichend ist, um nur die Bestandteile herauszuheben, die für jeden Betrieb festzulegendes Minimum von Sulfonaten zu gew. haben.

Fa.

Co. in Luwigshafen a. Rh. Verfahren zur Darstellung von Teerpräparaten, in Wasser löslichen Teerpräparaten. [D. R.-P.

Chem. 165, 1; vgl. JB. f. 1873, S. 1093. — <sup>2)</sup> Chem. Soc. Ind.

— <sup>3)</sup> Chemikerzeit. 24, 969—970.

Chemie für 1900.

Nr. 106500]<sup>1)</sup>. — Durch Sulfurieren von Holzteerarten mit konstant bei 100° erhält man in W. unl. Rk.-Prodd., aus welchen man Alkalien fast neutral reagierende Lsgg. herstellen kann. Durch Abdampfen dieser Lsgg. gewinnt man eine leicht pulverisierbare, hygroskopische, in W. ll. und fast geruchlose Substanz, welche pharmazeutischen Zwecken Verwendung finden soll.

J. Klimont. Zur Untersuchung von Brikettpech<sup>2)</sup>. — Es geht sich um die Beurteilung eines *Steinkohlenteerpechs* behufs Verwertbarkeit bei der Brikettfabrikation handelt, kommen zwei Punkte in Betracht: einmal die Bindekraft, zweitens die Erweichungstemperatur. Die Methode von Schenk zu Schweinsburg<sup>3)</sup> zur Bestimmung dieser Temperatur hat den Nachteil, daß sowohl die Aufschwellung des Pechs (der Schenk'sche Smp.), als auch das Untersinken des Hg-Tropfens schwer zu beobachten werden, weil der feine Pechstaub die Oberfläche des Hg überzieht und weitere Beobachtungen erschwert. Vf. füllt das fein gepulverte Pech durch einen Trichter mit langem Rohr in ein gewöhnliches Becken, rüttelt das Pulver zu einer kompakten Masse zusammen, hängt ein oder mittelhartes Pech in W., Hartpech in Glycerin neben einem Thermometer auf und erwärmt die Fl. langsam. Dem Schenk'schen Smp. entspricht die Temperatur, bei der die Pechstäubchen am Rohr an den Kügelchen zusammenballen und der matte Pechstaub an der Glaswand glänzend wird. Der Flüssigkeitspunkt nach Schenk fällt mit der Erweichungstemperatur zusammen, bei der die ganze Oberfläche glatt becoming wird. Nach einem zweiten Verfahren erweicht man ein Stück Pech in einer Flamme schnell, bis es knetbar wird, und formt es zu einem Kegel von etwa 3 mm Durchmesser und 5 mm Höhe, die Spitze mit einer Pincette, erweicht die Basis in einer Flamme, bis sie klebt den Kegel an den Boden eines Röhrchens von etwa 7 mm Durchmesser und 3,5 cm Höhe derart, daß der ganze Kegel senkrecht an der Wandung des Röhrchens steht. Man läßt das Reagenzrohr verkehrt stehen, bis das Pech erkaltet, gießt Hg an der Wandung des Röhrchens nur so lange zu, bis die Spitze des Kegels nicht mehr sichtbar ist, und erwärmt in einem in W. bzw. Glycerin gefüllten Becherglase wie oben. Die Temperatur, bei der an der Oberfläche des Hg ein schwarzer Punkt erscheint, ist die Schenk'sche Smp. Bei fortdauerndem Erwärmen breitet sich an der Oberfläche Pechtropfen aus. Die nun abgelesene Temperatur soll sich den Schenk'schen Flüssigkeitspunkte nähern. Alle drei Methoden eignen sich für die Praxis genügend brauchbare Resultate liefern.

G. Halphen. Nachweis von Benzol in den regenerierten Teeren<sup>4)</sup>. — Für Beleuchtungs- und Heizzwecke hat man in Frankreich zur Denaturierung von Alkoholen Benzolöle vorgeschlagen. Um die Ggw. von *Benzolkohlenwasserstoffen* in *Alkohol* nachweisen zu können, scheidet man zunächst die Kohlenwasserstoffe aus der alkoholischen Lsgg. indem man das 10fache Vol. Salzwasser (20%ig) und CS<sub>2</sub> zusetzt. Die CS<sub>2</sub>-Lsg. wird gesammelt, dann nitriert man mit einem Gemisch aus rauchender HNO<sub>3</sub> und SO<sub>3</sub>-haltiger H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, red. das Nitroprod.

<sup>1)</sup> Patentbl. 21, 57. — <sup>2)</sup> Zeitschr. angew. Chem. 1900, 8. 761—762. — <sup>3)</sup> Österr. Zeitschr. Berg- u. Hüttenw. 38, 463. — <sup>4)</sup> J. Pharm. Chim. 373—375.

von einem Tropfen  $\text{PtCl}_4$ , diazotiert das entstandene Amin, neutralisiert mit  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  und kuppelt hierauf mit einer Naphthollsg. In Ggw. von Bzl. erhält man eine orangefarbene, höhere Homologen des Bzls. verhalten sich analog. Tr. und J. Akunoff. Über das Verhalten eines Gemenges von Naphthalin und Wasserstoff zu Platin- und Palladiumschwarz<sup>1)</sup>. In einer früheren Mitteilung<sup>2)</sup> hatte der eine der Vff. in Gemeinschaft mit J. Akunoff gezeigt, daß eine Addition von H an Bzl. vermittelt der Wirkung von Platinschwarz nicht ausführbar sei. Da nun nach einer Mitteilung von Drehschmidt Palladiumschwamm die Wirkung von H und Bzl. zu Hexahydrobenzol ermöglicht, so haben wir Versuche kontrolliert und gefunden, daß Platinschwarz bei höherer Temperatur, rascher bei etwas über  $100^\circ \text{C}$ ,  $\text{C}_6\text{H}_6$  zu Hexahydrobenzol vereinigt, während bei Anwendung von Palladiumschwamm nur Tetrahydrobenzol erhalten werden konnte. Die Ergebnisse der früheren Versuche sind durch ein unwirksames Platinschwarz zu erklären. Das zu den Versuchen angewandte Platin- und Palladiumschwarz bei längerem Gebrauch eine bedeutende Abschwächung der Wirkung, die man ihm erst durch Auffrischung mit reinem Wasserstoff kann. Pd ist ferner wirksamer als Pt. Die bei obiger Reaktion hydrierten Benzole wurden aus den Volumkontraktionen bestimmt. Der letzteren in Substanz und Identifizierung durch Elementaranalyse erwies sich als fruchtlos.

Tr.

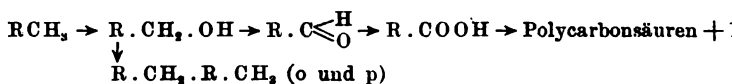
Tr. und E. F. Smith. Die elektrolytische Oxydation von Toluol — James hat bei seinen ähnlichen Versuchen<sup>3)</sup>, Toluol zu oxydieren, neben einer kleinen Menge einer Fl. von Toluol ein Harz und unverändertes Toluol erhalten. Die Oxydation elektrolytisch aus Toluol Benzoesäure zu gewinnen. In einem Versuch wurde Toluol in 190 ccm A. und setzten ein Gemisch von  $\text{H}_2\text{SO}_4$  und 15 ccm W. hinzu. Die Bedingungen bei der Oxydation waren:  $\text{ND}_{100} = 1,1$  bis  $1,6$  Amp. Spannung = 5 bis 6 Volt, Temperatur  $20$  bis  $23^\circ$  und Zeitdauer 12 Stunden. Erhalten wurden Mengen Äthylbenzoat; ein Teil des Toluols war verharzt, ein Teil angegriffen geblieben.

Bsch.

Tr. Synthese von Homologen des Diphenylmethans durch Oxydation von Toluol und seinen Homologen<sup>4)</sup>. — Bei Darst. des s-Diphenylmethans durch Oxydation des Mesitylens mit  $\text{MnO}_2$  und  $\text{H}_2\text{SO}_4$  nach Angaben des D. R.-P. Nr. 101 221 erhielt Vf. erwartenden s-Dimethylbenzaldehyd und der Mesitylenhomologen noch Pentamethyldiphenylmethan,  $\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_3 \cdot \text{CH}_2$ . Desgleichen ergab die ähnliche Oxydation von Toluol Diphenylmethan. Als Ursache dieser Bildung ließ sich eine Oxydation von primär entstandenen Alkoholen mit den unveränderten Homologen unter Einw. von  $\text{H}_2\text{SO}_4$  vermuten. Als Vf. dann Versuche an den Homologen der  $\text{H}_2\text{SO}_4$  erforderliche W. durch Eisessig ersetzte, erhielt er Toluol 39,5 Proz. der Theorie o- und p-Tolylphenyl-

1) anorg. Chem. 24, 191—202. — 2) Daselbst 16, 26; vgl. JB. — 3) Amer. Chem. Soc. J. 22, 723—725. — 4) Daselbst 21, 1899, S. 1941. — 5) Ber. 33, 464—471.

methan, neben wenig Benzaldehyd, Benzoësäure und etwa 1,2 Benzylalkohol. Wahrscheinlich wurden auch etwas Dihydroanthracen sowie einige höhere Kohlenwasserstoffe und Polycarbonsäuren gebildet. Der gesamte Vorgang ist durch folgendes Schema darzustellen:



*Mesitylen* ergab unter ähnlichen Bedingungen 13,6 Proz. der Toluolfraktion, 0,7 Proz. *Pentamethyldiphenylmethan*, 0,7 Proz. *Dihydrotetramethylantracen* und Spuren *s*-Dimethylbenzaldehyd und reichlich höhere Kohlenwasserstoffe. — Die aus Toluol erhaltene Fraktion vom Sdp. 277 bis 295° ergab bei Behandlung mit  $\text{CrO}_2\text{Cl}_2$  *p*-Tolylphenylketon, ferner ein mit Bleisulfat behandeltes Anthrachinon lieferndes Öl, also wohl *o*-Tolylphenylketon und Anthrachinon. Bei der Oxydation mittels  $\text{KMnO}_4$  resultierten Benzoësäure, Terephthal säure, *o*-Phthalsäure, *p*- und *o*-Benzoylbenzoësäure, womit die Gegenwart von *o*- und *p*-Tolylphenylmethan bewiesen sein dürfte. Aus *Mesitylen* lieferte Vf. das *Pentamethyldiphenylmethan*, kristallisiert neben einem Kohlenwasserstoff vom Smp. 132 bis 133° und Sdp.<sub>763</sub> 350°. Blättchen, Prismen aus A. Aller Wahrscheinlichkeit nach dürfte dieser Kohlenwasserstoff das 1,3,5,7-Tetramethyldihydroanthracen,  $\text{C}_{18}\text{H}_{20}$ , sein. Analysenzahlen ergaben keinen sicheren Aufschluß. B

T. Estreicher. Zur Kenntnis des sekundären Butylbenzols. Das sekundäre Butylbenzol,  $(\text{CH}_3)(\text{C}_2\text{H}_5)\text{CH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ , ist aus  $\alpha$ -Brombutylbenzol und Zinkäthyl<sup>1)</sup>, ferner durch Einw. von  $\text{AlCl}_3$  auf *n*-Butylbenzol<sup>2)</sup> erhalten, aber bisher noch wenig untersucht worden. Vf. hat festgestellt, daß, während *n*-Propylbenzol durch  $\text{AlCl}_3$  nicht in Isopropylbenzol übergeführt wird, *n*-Butylbenzol in der Kälte teilweise, beim Erhitzen fast quantitativ in Isobutylbenzol übergeht. Letztere Rk. verläuft besonders gut, wenn man nach Radziewanowski<sup>3)</sup> an Stelle des  $\text{AlCl}_3$  Aluminiumspäne +  $\text{HgCl}_2$  in Bzl.-Lsg. anwendet. Darst. des sekundären Butylbenzols läßt man 56 g *n*-Butylchlorid in 200 g Bzl. gelöst, in eine sd. Mischung von 3 g Al-Spänen + 45 g  $\text{HgCl}_2$  in 240 g Bzl. eintropfen. Nachdem die Rk. schwächer geworden ist, gibt man noch 0,5 g Al + 7 g  $\text{HgCl}_2$  nach. Die Fraktionierung liefert 64 g sekundäres Butylbenzol und größere Mengen höherer Kohlenwasserstoffe, welche durch Nachbehandlung mit  $\text{AlCl}_3$  nach Radziewanowski (l. c.) noch 13,5 g sekundäres Butylbenzol ergaben. Sekundäres *n*-Butylchlorid (2-Chlorbutan),  $\text{CH}_3 \cdot \text{CHCl} \cdot \text{C}_2\text{H}_5$ , konnte durch Sättigen mit wenig W. verd. sekundären Butylalkohols mit trockener  $\text{HCl}$  in Isobutylbenzol übergeführt werden. Abkühlung und darauffolgendes mehrstündiges Erhitzen über 100° erforderlich. Bewegliche Fl. von ätherartigem Geruch,  $D_4^{20}$  0,8948, Sdp. 66,5°. Dasselbe gibt mit Al +  $\text{HgCl}_2$  in Bzl.-Lsg. 82,5 Proz. sekundäres Butylbenzol. Theorie an sekundärem Butylbenzol neben geringen Mengen eines Kohlenwasserstoffes  $\text{C}_{18}\text{H}_{20}$  (?). Voluminöse Blättchen vom Smp. 123 bis 124° Sdp. oberhalb 250°. Das sekundäre Butylbenzol besitzt einen charakteristischen Geruch.

<sup>1)</sup> Ber. 33, 436—443. — <sup>2)</sup> Ber. 9, 280; vgl. JB. f. 1876, S. 836. — <sup>3)</sup> Monatsh. Chem. 9, 620, 842; vgl. JB. f. 1888, S. 836. — <sup>4)</sup> Ber. 27, 28, 1138; vgl. JB. f. 1894, S. 1257; f. 1895, S. 1514.

ch,  $D_4^0$  0,8763,  $D_4^{20}$  0,8606. Sdp.<sub>742,4</sub> 173,2 bis 174,2°. bei 213° 4,765. Mit schwach rauchender  $H_2SO_4$  entsteht *Sulfosäure*,  $C_4H_9 \cdot C_6H_4 \cdot SO_3H$ , Kristalle, Smp. 84 bis 85°. leicht zerfließlich. *Ba-Salz*,  $(C_{10}H_{13}O_3S)_2Ba + 1\frac{1}{2}H_2O$ . Nadeln. *K-Salz*,  $C_{10}H_{13}O_3SK$ , konzentrisch gruppierte *p-sek.-Butylphenol*,  $C_4H_9 \cdot C_6H_4 \cdot OH$ , durch Verschmelzen mit KOH. Seideglänzende Nadeln aus A. Smp. 53 bis 239,5 bis 240,5°. Mit Essigsäureanhydrid erhitzt, entsteht,  $C_4H_9 \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$ , anisartig riechende Fl.,  
Bschr.

Über das ätherische Öl des Holzes der Tanne (Pinus). Bei Darst. der Sulfitcellulose wird am Ende des Kochens Öl abgeblasen, welches bisher allgemein für Terpentinöl gehalten wurde. Nach den Analysen des Vfs. liegt hier aber *p-Cymol*, von Terpenkohlenwasserstoffen ganz frei ist. Das *p-Cymol* ist leicht erhältlich, ergab bei der Oxydation ein Gemisch *Terephtalsäure*,  $C_6H_4(COOH)_2$ -1,4; ferner beim Erhitzen 5 fachen Menge konz.  $H_2SO_4$  eine *p-Cymolmonosulfon*,  $(C_{10}H_{13}SO_3)_2Ba + 3H_2O$ , in seideglänzenden Nadeln.  
Bschr.

cyzycki. Über drei normale Butyltoluole<sup>2)</sup>. — Durch *n-Propylbromid* und den drei Xylylbromiden mit metallischen Natrium werden die drei isomeren *n-Butyltoluole* als Nebenprodukte erhalten, welche höher als 300° siedend sind. Die Toluole sind farblos, angenehm riechend und stark lichtbrechend. *p-Toluol*,  $D_4^{18,3}$  0,87135, Sdp. 200 bis 201°,  $n_D^{18,3}$  1,49662; *m-Toluol*,  $D_4^{18,4}$  0,86354, Sdp. 197 bis 198°,  $n_D^{18,4}$  1,49315; *p-n-Toluol*,  $D_4^{18,2}$  0,6818, Sdp. 198 bis 199°,  $n_D^{18,2}$  1,4912. Das Mol.-Gew. ist 134. Das *p-Butyltoluol*, welches Kelbe und Baur<sup>3)</sup> aus Harz erhalten haben, ist mit dem *n-p-Butyltoluol* des Vfs. nicht  
Lw.

er und A. Spilker. Über Inden- und Cumaronharz<sup>4)</sup>.  $C_6H_4 < \begin{smallmatrix} CH \\ O \end{smallmatrix} > CH$ , und Inden,  $C_6H_4 < \begin{smallmatrix} CH \\ CH_2 \end{smallmatrix} > CH$ , werden aus dem oberhalb 160° sd. Anteile des Schwerbenzols gewonnen. *Inden* wird mit Pikrinsäure ausgefällt, doch resultiert ein genügend reines Prod. Vff. versuchten deshalb, durch Behandlung von Schwerbenzol mit  $H_2SO_4$  von geeigneter Konz. Inden zu verharzen und dieselben in Form dieser Polymerisationsprodukte zu erhalten. — Wird reines, mit Bzl. verd. Cumaron mit  $H_2SO_4$  behandelt, wird dasselbe der Hauptsache nach in ein in Bzl. l. Harz übergeführt, während aus der Abfallsäure kleinere Mengen eines in Bzl. unl. braunen Pulvers fällbar sind, welches letzteres  $(C_8H_6O)_x$  hat.  $H_2SO_4$  mit 80 Proz. Säurehydrat liefert ein solches l. Harz. Die Bildung unl. Polymerisationsprodd.  
Lw.

<sup>2)</sup> 2343—2344. — <sup>3)</sup> Bull. de l'acad. d. sciences de Cracovie. — <sup>4)</sup> Centr. 71, II, 468—469. — <sup>5)</sup> Ber. 16, 2562; vgl. JB. f. Chem.

<sup>6)</sup> Ber. 33, 2257—2264.

nimmt jedoch mit der Konz. der Säure zu, so daß z. B. eine Säure 95 Proz. Säurehydrat das Cumaron aus 2%iger Bzl.-Lsg. fast quantitativ ausfällt. Bei der Polymerisation des Cumarons wird nur Wärme frei,  $\text{SO}_2$  entweicht nicht, und Sulfurierung des Harzes tritt bei einem großen Überschuß von Säure ein. *Cumaronharz*, Sm bis  $108^\circ$ , D.<sup>19</sup> 1,25, Mol.-Gew. 473 =  $4\text{C}_8\text{H}_8\text{O}$ . Beim Erhitzen des Harzes begann bei  $300^\circ$  unter Schäumen die Zers. Bis  $350^\circ$  g. Öl über ( $\frac{2}{3}$  der angewandten Substanz) von D.<sup>15</sup> 1,045. Das Öl bildet ein schnell erstarrendes Pech. Aus dem Destillat konnten ausschütteln 17 Proz. Phenole erhalten werden, welche zu 80 Proz. *Phenol*,  $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{OH}$ , bestanden; in den höher sd. Anteilen war *o-phenol*,  $\text{C}_2\text{H}_5\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{OH}$ , zugegen. Die Parallelversuche wurden mit einem etwa 90%igen *Inden* ausgeführt, das u. a. Methylcumaron enthielt. Die Verharzung trat unter starker Wärmeentbindung schon bei einer Säure von 75 Proz. Säurehydrat ein. Nach Abscheidung der aus Fremdkörpern bestehenden Harzfällungen wurde *Parainden* erhalten, 20 g *Inden* ergaben 14 g in Bzl. l. und 3,7 g in Bzl. unl. Harz, letzteres 2,3 Proz. Asche enthielt und Cumaronharz darstellte. Die Analyse des l. Harzes zeigte, daß *Parainden*,  $(\text{C}_8\text{H}_8)_x$ , vorlag. Bei etwa  $210^\circ$ ; bei  $290$  bis  $340^\circ$  tritt Zers. ein. 100 g Harz gaben 10 g W. und  $\text{SO}_2$  in Spuren, 65 ccm Öl von D.<sup>1,02</sup> und 27 ccm Pech. Das Öl enthielt 3 ccm Phenole (meist o-Kresol), etwa 50 Proz. *Inden*, *Hydrinden*,  $\text{C}_8\text{H}_{10}$ . *Inden* gibt unter gewissen Bedingungen mit

$\text{CH}_3\cdot\text{O}\cdot\text{SO}_2\cdot\text{OH}$


den Schwefelsäuremonohydrindenester,  $\text{C}_8\text{H}_4<>\text{CH}_2$ ,  
 $\text{CH}_2$

Ba-Salz in gelben Blättchen kristallisiert, während die freie Ester sich leicht in *Parainden* und Schwefelsäure spaltet. Zur Verarbeitung von rohem, von Basen und sauren Ölen befreitem, bei  $155$  bis  $180^\circ$  erhitztem Schweröl wurde dasselbe mit Schwefelsäure zunächst durchgeschüttelt. Nach dem Abblasen mit Dampf blieben Cumaron- und *Inden* zurück. 6000 g dieser Harze wurden im geräumigen Kolben bei  $300^\circ$  erhitzt. Destillat 3000 g. Aus diesem wurden durch Schütteln mit 315 g saure Öle (mit etwa 80 Proz. o-Kresol) entfernt. Der Rückstand 371 g Vorlauf bis  $168^\circ$ , dann 968 g Cumaron und *Hydrinden*. Sdp.  $168$  bis  $172^\circ$ , ferner 116 g vom Sdp.  $172$  bis  $200^\circ$  und Rückstand. Aus dem Cumaron-Hydrindengemisch läßt sich das Cumaron leicht abcheiden und das *Hydrinden* aus den Mutterlaugen durch Abdampfen abblasen, so daß hierdurch die Gewinnung beider Stoffe technisch leicht erreicht ist.

F. Stanley Kipping und Harold Hall. Neue Synthesen von *Inden*<sup>1)</sup>. — Das synthetisch schwer zugängliche *Inden*, welches in den Untersuchungen von Perkin und Révay<sup>2)</sup> mit dem aus dem kohlenteer isolierten Prod. nicht identisch sein soll, bereiteten Vff. in großer Menge.  $\alpha$ -Hydrindon wurde aus Phenylpropionsäure bereitet, dann wurde es in Hydrindoxim verwandelt, letzteres zu  $\alpha$ -Hydrindenoxim reduziert und das Hydrindaminhydrochlorid durch Erhitzen in *Inden* übergeführt.

<sup>1)</sup> Chem. Soc. J. 77, 467—473. — <sup>2)</sup> Dasselbst 65, 228; vgl. JB. f. Chem. 1895, S. 1565.

erlegt. In analoger Weise erhält man aus Trimethylhydrindamin-  
en und  $N(CH_3)_3HJ$ . Das beim Erhitzen von *Hydrindamin-  
rid* auf  $250^\circ$  gewonnene *Inden* hat den Sdp.<sub>749,6</sub> 181 bis  $181,3^\circ$ .  
von  $CH_3J$  auf Hydrindamin entsteht in äth. Lsg. das Tri-

Trindaminjodid,  $C_6H_4$    $CH_2$ , schöne sechseckige

aus Methylalkohol, Smp. 198° unter Zers. In Nadeln erhält Verb. aus methylalkoh. Lsg. auf Zusatz von Ä. Beim Erhitzen aus dem Trimethylhydrindaminjodid Inden (Sdp.<sub>749</sub> 181°) und Laminhydrojodid (Nadeln, Smp. 253°). Identifiziert wurde das durch sein Pikrat (Smp. 98°), sowie durch seine Benzaldehydverb. Kristalle, Smp. 133 bis 134°. Durch weitere Versuche haben Vff. festgestellt, daß das von ihnen dargestellte Inden mit dem von Perkin aus gewonnenen Prod. identisch ist, und daß es nur ein Inden ist, für die D.<sup>4</sup> fanden Vff. die Werte 1,0079 bis 1,0082. Tr.

Marckwald. Über die Alkylierung des Indens<sup>1)</sup>. — Schon auf VI. darauf aufmerksam gemacht, daß die Methylengruppe des (I) infolge des acidifizierenden Einflusses der benachbarten Bindung äußerst reaktionsfähig ist. Obgleich das Inden durch Natriumalkoholat und Halogenalkylen nicht zu alkylieren ist, ist dies doch nach dem Verfahren von Nef<sup>2)</sup> durch die Einw. von Alkylalkylen auf Inden bei Ggw. von festem kaustischen Alkali (II) entsteht, wenn etwa die gleichen Gewichtsmengen Benzylchlorid mit der 1½fachen Menge gepulverten Ätztutendenz auf 160° erhitzt werden. Das Benzylinden ist ein gelbes Öl vom Sdp.<sub>15</sub> 230 bis 235°.

$$\text{CH}_2 \geq \text{CH} \quad \text{II. } \text{C}_6\text{H}_4 \left\langle \begin{array}{c} \text{CH}(\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_5) \\ \text{CH} = \text{CH} \end{array} \right\rangle \quad \text{III. } \text{C}_6\text{H}_4 \left\langle \begin{array}{c} \text{CH}(\text{CH}_3) \\ \text{CH} = \text{CH} \end{array} \right\rangle$$

den (III), erhalten durch Erhitzen von Inden mit der Gewichtsmenge  $\text{CH}_3\text{J}$  und  $\text{KOH}$ , ist eine farblose Fl. vom Sdp. 170°. Ein Tropfen des Kohlenwasserstoffs, mit 1 ccm  $\text{SO}_4$  übergossen, gibt eine tief bordeauxrote Lsg. von schwacher Fluoreszenz, welche beim allmählichen Verdünnen mit W. einen rot gefärbten, dann weißen Niederschlag abscheidet. Die rot gefärbte Lsg. unterscheidet das  $\alpha$ -Methylinden charakteristisch vom dem bekannten  $\gamma$ -Methylinden. Bsch.

. Colman und J. F. Smith. Bestimmung des Naphtalins im Gase<sup>4)</sup>. — Wird das Steinkohlengas durch eine wäss.  $1/_{30}$  n. Pikrinsäure geleitet, so bildet sich eine Doppelverb. des Naphtalins mit Pikrinsäure, welche mit freiem Naphtalin vermischt ausfällt. Der Niederschlag nach Küster<sup>5)</sup> behandelt, so gelingt es, das Naphtalin in das Pikrat überzuführen. Durch Rücktitration mit verdünnter Pikrinsäure läßt sich die gebundene und so das freie Naphtalin bestimmen. Die Resultate sind sehr befriedigend. In der

r. 33, 1504—1505. — \*) Ber. 28, 1501; vgl. JB. f. 1895, S. 1517.  
Chem. 310, 316. — \*) Chem. Soc. Ind. J. 19, 128—130. — \*) Ber.  
vgl. JB. f. 1894, S. 2706.



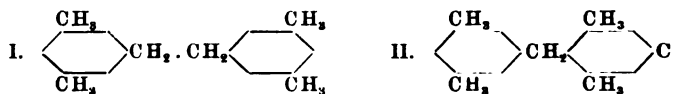
Abhandlung wird noch ein App. zur Regulierung des für die Ver-  
nötigen Gasdrucks beschrieben.

R. W. Allen. Naphtalindampf im Steinkohlengas<sup>1)</sup>. —  
mittelte die Naphtalinmengen, welche zur Sättigung von Leuchtgas  
verschiedenen indifferenten Gasen, wie Luft, H und CO<sub>2</sub>, bei ver-  
schieden Temperaturen nötig sind. Er fand, daß eine geringe, für a-  
genannten Gase aber gleich große Menge Naphtalin erforderlich ist,  
ein gegebenes Vol. Gas bei gewöhnlicher Temperatur zu sättigen.  
Menge wird durch die Ggw. von Bzl. oder anderen Kohlenwasser-  
stoffen in diesen Gasen nicht geändert, solange diese in zur Sättigung  
des Gases unzureichenden Mengen darin enthalten sind; sie wird aber  
bei Sättigung mit den Dämpfen dieser Stoffe beträchtlich vermehrt.  
geringe Mengen *Naphtalin* lassen sich im Gase nachweisen, indem  
das Naphtalin in Nitronaphtalin und dieses durch Oxydation in  
*Naphtalsäure* überführt. Leuchtgas, welches beim Ausströmen aus  
Gasbehälter weniger Naphtalin enthält, als zur Sättigung bei der nie-  
erreichbaren Temperatur oder zur Bildung fester Ausscheidungen  
ausreicht, gibt in den Röhren doch wieder Naphtalinausscheidungen. Vf.  
erklärt dies am besten durch das Vorhandensein eines unbeständigen K-  
ohlenwasserstoffes, der unter geeigneten Bedingungen mit den  
anderen Kohlenwasserstoffen Naphtalin zu bilden imstande ist.

W. Irwin. Die Ablagerung von Naphtalin in Gas-Haupt-  
Anschlußröhren<sup>2)</sup>. — Vf. weist darauf hin, daß das *Naphtalin*  
in Leuchtgas durch seine Ablagerungen in den Röhren viel zu se-  
hr schadet, und führt Mittel zur Verhütung derselben an.

R. W. Allen. Der Maximaldruck des Naphtalindampfes<sup>3)</sup>. —  
diese Arbeit ist an früherer Stelle<sup>4)</sup> berichtet worden.

M. Weiler. Zur Aufklärung der Wurtz-Fittigschen Syn-  
these<sup>5)</sup>. 4. Mitteilung. Brommesitylen und Natrium; Mesitylbromid und Natrium.  
— Bei Einw. von Na auf Brommesitylen in Mesitylenlsg. wird  
Dimesityl gebildet<sup>6)</sup>, sondern es entsteht als Hauptprod. *s-Tetramethyl-  
dibenzyl* (Formel I), und als Nebenprod. *Pentamethyldiphenyl-  
methan* (Formel II), außerdem ein kristallinisches Gemisch dieser beiden  
und ein gelbes, violett fluorescierendes Öl.



Die Konstitution des Kohlenwasserstoffes (Formel I) wurde durch  
Oxydation zu Trimesinsäure, Bildung eines Kernhexabromids und  
des isomeren Tetranitroprods. bewiesen, außerdem gibt das aus *s-Dimethyl-  
benzaldehyd* (aus Mesitylen) erhaltene *s-Tetramethylbenzoin* mit  
Formel I einen mit dem obigen identischen Kohlenwasserstoff, wonach seine  
Konstitution die unter Formel I angegebene sein muß. Das Prod. (Formel II)  
konnte durch KMnO<sub>4</sub> zu *Benzophenonpentacarbonsäure* oxydiert werden.

<sup>1)</sup> Chem. Soc. Ind. J. 19, 209—211. — <sup>2)</sup> Dasselbst, S. 314—

<sup>3)</sup> Chem. Soc. J. 77, 400—416. — <sup>4)</sup> JB. f. 1899, S. 1499. — <sup>5)</sup> Ber.  
— 345. — <sup>6)</sup> Vgl. Jannasch u. Weiler, Ber. 27, 2523; vgl. JB.  
S. 1269.

chemisch erhalten werden: Mesitylchlorid und Mesitylen bilden w. von  $\text{AlCl}_3$  Mesitylmesitylen; dieses wird durch  $\text{HJ} + \text{P}$  hauptsächlich zu Mesitylensäure und Mesitylen gespalten, aber kristallin und wäss.-alkoh. Kali zu Pentamethylbenzhydrol red., mit  $\text{HJ} + \text{P}$  den Kohlenwasserstoff (Formel II) liefert. Das ließ sich zu wenig Benzophenonpentacarbonsäure und einer unbekannten Säure, vermutlich Diphenylhexacarbonsäure, oxydieren. Es wurde durch ihr w. Ba-Salz isoliert. Methylester, zackige Kristalle vom Smp. 202 bis 204°. Kristallisiertes Mesitylbromid setzt Mesitylen und in Bzl. mit Na leicht um und liefert in guter Ausbeute dieselben Prodd. wie Brommesitylen. — Experimentelles. Reines Mesitylen wurde aus reinem Acetonmesitylen durch Bromieren in Gegenwart von J hergestellt. Dasselbe reagiert gegen Lsg. von  $\text{AgNO}_3$  nicht, während nach Zusatz von  $\frac{1}{4}$  Proz. Mesitylbromid  $\text{AgBr}$  ausfiel. Brommesitylen liefert bei der Rk. mit J in Mesitylenlsg. sehr beständige blaue Zwischenprodd., die beim längeren Kochen zu einem Kohlenwasserstoffgemisch zerlegt werden, aus dem durch Dest. und Kristallisation aus A. die oben erwähnten Prodd. neben regeneriertem Mesitylen erhalten werden. Mesitylbromid wird durch Bromieren von heißem Mesitylen nach  $\text{C}_6\text{H}_3\text{Br}_3$  (1), aber nicht in fast theoretischer Ausbeute, wie derselbe annehmen könnte, sondern es konnten höchstens 65 Proz. der Theorie erhalten werden. Mesitylbromid bildet mit Na ein himmelblaues Natriummesityl, welches durch längeres Sieden zers. wird. Mesitylen wird durch J in geringer Menge regeneriert, die Ausbeute an kristallinischen Kohlenwasserstoffen ist gut. *s-Tetramethyldibenzyl*,  $\text{C}_{18}\text{H}_{22}$ , Smp. 77 bis 78°, Sdp.<sub>763</sub> 332 bis 332,5°. *Pentamethyldiphenylmethan*,  $\text{C}_{18}\text{H}_{22}$ , Smp. 68 bis 69°, Sdp.<sub>763</sub> 328,5 bis 329°. *Synthese des s-Tetramethyldibenzyls*: *s*-Dimethylbenzaldehyd, aus Mesitylbromid beim Kochen mit Na erhalten, geht durch KCN in sd. wäss.-alkoh. Lsg. in *s-Tetramethyldibenzyl*,  $\text{C}_{18}\text{H}_{20}\text{O}_2$ , über. Schwach gelbe Tafeln aus A., Smp. 93 bis 94°. Red. kalte Fehlingsche Lsg. Durch  $\text{HJ} + \text{P}$  entsteht bei  $\text{s-Tetramethyldibenzyl}$  neben einem nicht flüchtigen, kristallinischen Kohlenwasserstoff ein flüchtiges Öl, Smp. 72 bis 75°. — *Pentamethyldiphenylmethan* geht beim Kochen in der Kälte in Ggw. von J über in *Tetrabrompentamethyldiphenylmethan*,  $\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{Br}_4$ , farblose Tafeln oder dicke Nadeln aus Bzl., Smp. 229 bis 230°, Sdp. 322 bis 323°. *Pentamethyldiphenylmethan* wird in Eisessig durch J ganz verbrannt. In geringer Menge konnten gelbe Nadeln aus Eisessig, Smp. 229 bis 232° (*1,3,5,7-Tetramethylanthrachinon*?) gewonnen werden. In sd. W. entsteht durch  $\text{KMnO}_4$  eine Säure,  $\text{C}_{18}\text{H}_{10}\text{O}_{11}$  (*Benzophenonpentacarbonsäure*?), kleine Prismen aus W.; sintert bei 155°, ohne zu schmelzen. *Benzophenonpentacarbonsäurepentamethylbenzyl*,  $\text{C}_{23}\text{H}_{30}\text{O}_{11}$ , erhalten durch  $\text{PCl}_5$  und Holzgeist, konzentrische Nadeln; schließt Holzgeist ein und zeigt erst nach dem Auswaschen mit Wasser bei 100° den Smp. 146 bis 147°. Aus Pentamethyldiphenylmethan und  $\text{CrO}_2\text{Cl}_2$  in  $\text{CS}_2$ -Lsg. entsteht Mesitylmesitylen; daneben Mesitylchlorid,  $\text{C}_{18}\text{H}_{21}\text{Cl}$ , und Aldehyde. *Pentamethylbenzhydrol*,  $\text{C}_{18}\text{H}_{22}\text{O}$ , =  $(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_3 \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{C}_6\text{H}_3 \cdot (\text{CH}_3)_3$ , entsteht quantitativ

aus Mesitoylmesitylen durch Zinkstaub und wäss.-alkoh. KOH. Prismen aus A. oder Ligroin, Smp. 98 bis 99°. Durch sd. Essigsäureanhydrid entsteht *Pentamethylbenzhydrolacetat*,  $C_{20}H_{24}O_2$ , farblose, eckige Blättchen vom Smp. 111,5 bis 112°. Aus dem Benzhydrol entsteht durch HJ + P beim Kochen *Pentamethyldiphenylmethan*.

G. Boeris. Kristallform des Tolans<sup>1)</sup>. — Vf. hat das  $C_6H_5$ , C : C.  $C_6H_5$ , kristallographisch bestimmt und gefunden, dasselbe dem monoklinen Kristallsystem angehört. Die Arbeit bringt eine Übersicht der Achsenverhältnisse und Winkel nicht nur des Tolans, sondern der schon früher<sup>2)</sup> bestimmten Körper Stilben, Dibenzylnaphthalen, Azobenzol.

	Achsenverhältnis	Winkel
Tolan . . . . .	$a : b : c = 2,21081 : 1 : 1,35990$	$\beta = 90^\circ$
Stilben . . . . .	$a : b : c = 2,17015 : 1 : 1,40033$	$\beta = 90^\circ$
Dibenzyl . . . . .	$a : b : c = 2,08060 : 1 : 1,25217$	$\beta = 90^\circ$
Azobenzol . . . . .	$a : b : c = 2,10756 : 1 : 1,33123$	$\beta = 90^\circ$

Aktiengesellschaft für Teer- und Erdölindustrie in Essen. Verfahren zur Gewinnung eines hochprozentigen Anthracens aus Anthracen. [D. R.-P. Nr. 111359]<sup>3)</sup>. — Das durch Schmelzen eines Anthracens erhaltene Anthracen wird durch ein teilweises Kristallisieren zunächst 45 bis 50%ige Anthracen wasserlöslich gemacht. Es wird mit KOH bei etwa 260° geschmolzen. Hierbei bilden sich zwei Schmelzen, die untere aus flüssigem Carbazolkalium, die obere aus Anthracen bestehend. Dieselben werden getrennt und aus dem Anthracen das Anthracen durch Waschen mit einem Kohlenwasserstoff, besonders mit gewöhnlichem Handelsbenzol, vollständig entfernt.

Thomas Wilton in Beckton, Grafsch. Essex, England. Verfahren zum Reinigen von Anthracen. [D. R.-P. Nr. 113291]<sup>4)</sup>. — Durch Behandlung von Rohanthracen mit flüssigem  $NH_3$  unter Druck gehen die Verunreinigungen desselben in Lösung.

M. Gomberg. Ein Beispiel von dreiwertigem Kohlenstoff, Triphenylmethyl. (Vorläufige Mitteilung<sup>5)</sup>). — Bei Einw. von Ag, besten aber Zn auf Triphenylchlor- bzw. Triphenylbrommethan entsteht eine O-haltige Verb., das *Ditriphenylmethylperoxyd*,  $(C_6H_5)_3C.O.O.C(C_6H_5)_3$ , sechseckige Kristalle aus  $CS_2$ , Smp. 185 bis 186°. Die gleiche Verbindung kann auch durch Einw. von  $Na_2O_2$  bzw.  $BaO_2$  auf Triphenylchlorid und durch Einw. von O auf Triphenylmethyl erhalten werden. Konz.  $H_2SO_4$  geht das Peroxyd in das Carbinol über:  $(C_6H_5)_3C.O.O.C(C_6H_5)_3 + H_2O = 2(C_6H_5)_3C.OH + O$ . Mit rauchender  $HNO_3$  geht das Peroxyd das *Ditriphenylmethylperoxyd*,  $(C_6H_5)_3C.O.O.C(C_6H_5)_3$ , Kristalle aus Nitrobenzol durch P. Ä. fällbar. Schon bei der Behandlung von Triphenylhalogenmethan mit Ag, Hg, Zn den Luftsauerstoff sorgfältig aus, so erhält man eine ungelöste Verb., der Vf. auf Grund ihrer Eigenschaften die Zus. eines Triphenylmethylperoxyds beilegt.

<sup>1)</sup> Accad. dei Lincei Rend. [5] 9, I, 382—383. — <sup>2)</sup> Daselbst [5] 9, I, 570 und 579. — <sup>3)</sup> Patentbl. 21, 868. — <sup>4)</sup> Daselbst, S. 1279. — <sup>5)</sup> Chem. Soc. J. 22, 757—771.

$(C_6H_5)_3C \equiv C$ , zuschreibt. Sobald diese Verb. an der Luft mit O<sub>2</sub> kommt, geht sie in das Peroxyd über, welchen Vorgang die Formel  $2(C_6H_5)_3C + O : O = (C_6H_5)_3C \cdot O \cdot O \cdot C(C_6H_5)_3$  Chlor und Brom wirken addierend, aber auch substituierend. CS<sub>2</sub>-Lsg. bei 0° vom Triphenylmethyl sofort entfärbt unter Jodtriphenylmethyl,  $(C_6H_5)_3CJ$ , welches eine sehr un- Verb. darstellt.

Bsch.

mberg. Triphenylmethyl, ein Fall von dreiwertigem Kohlen- Über die Arbeit ist schon an einer früheren Stelle<sup>2)</sup> berichtet

Bsch.

## Halogenderivate.

ard Löwenherz. Über die Zersetzung der organischen Bindungen in amylalkoholischer Lösung durch Auflösen von — Vf. hat zu einer amylalkoh. Lsg. der Halogenverb. (Chlor- mbenzol, Jodbenzol, Benzylchlorid, Isobutyljodid, Isobutyl- stallisches Na gegeben und von Zeit zu Zeit nach vorherigem mittelt, wieviel Na gelöst und wieviel Halogen hierdurch ist. Es ist fraglich, ob bei dieser Rk. der nascierende H me ist. Vf. hat, um die bei diesen Zersetzungen erhaltenen teinander vergleichen zu können, die Interpolationsformel  $\log \frac{a}{a-x}$  aufgestellt, in der (Na) das aufgelöste Na,  $a$  die ur- vorhandene Halogenverb. und  $x$  die zers. Menge derselben Für die Konstante  $k$ , welche hier keine Reaktionsgeschwindig- keit, wählt Vf. die Bezeichnung „Nutzeffekt“. Bei 0,1 g-Mol. g. wurden als mittlere Konstanten erhalten Jodbenzol 0,363, 0,348, Benzylchlorid 0,342, Isobutyljodid 0,337, Isobutyl- 22. Bei 0,025 g-Mol. in 1 kg Lsg. Jodbenzol 0,243, Brom- 05. Aus den Konstanten ergibt sich, daß die Verb. sich alle in ungefähr gleicher Weise zers. Bei 50° ist der Nutz- allenderweise kleiner als bei 25°.

Tr.

st Klages und C. Liecke. Über eine Gesetzmäßigkeit bei tung von Halogen aus dem Benzolkern<sup>4)</sup>. — Die Arbeit läßt zuzug nicht wiedergeben. Es wird von den Vfn. an einer sehr zahl von Beispielen gezeigt, daß, während die Abspaltung des e, —COR, aus dem Benzolkern durch die Ggw. von Alkyl- o- oder di-o-Stellung erleichtert wird, diese Gruppen aber p-Stellung von keinem Einfluß sind, die Verhältnisse bei der von Halogenen aus dem Benzolkern durch Erhitzen mit liegen. In diesem Fall ist die Wirkung der Alkylgruppe in tellung gleich, während Alkyle in m-Stellung von geringem t den Verlauf der Rk. sind. Demgemäß erfährt durch die ng dieser Faktoren die Abspaltung des Halogens eine Steige-

33, 3150—3163. — \*) Amer. Chem. Soc. J. 22, 757—771 (vgl. Referat). — \*) Zeitschr. physik. Chem. 32, 477—493. — \*) J. pr. 1, 307—329.



rung: Alkyle in di-o-Stellung üben die gleiche Wirkung wie zwei in o-p-Stellung aus, während die Wirkung zweier Alkyle in meta-Stellung in Gegensatz tritt. Alkyle sind daher nicht nur im Sinne O. Meyerschen Auffassung in o- und di-o-Stellung, sondern auch in die „negativen Reste: Cl, Br, J, NO<sub>2</sub>, COOH“, befähigt, in o-p-Stellung auf den Verlauf einer chemischen Rk. zu wirken.

A. Edinger und P. Goldberg. Über die Bromierung fettaromatischer Kohlenwasserstoffe<sup>1)</sup>. — Analog dem Jodschwefel (vgl. oben stehendes Referat) wurden auch Chlor- und Bromschwefel bei der Halogenisierung untersucht. Es zeigte sich, daß die Chlorierung mittelst Chlorschwefel eine schlechte Ausbeute liefert, während die Verwendung von Bromschwefel, bei genauer Befolgung der Methode, 75 bis 80 Vff., 80 bis 95%ige Ausbeute an Bromprodd. erhalten werden. Es entstehen fast nur Monobromderivate, und zwar kernsubstituierte. Ausnahme des Durols, bei dem bis jetzt stets das Dibromprodukt erhalten wurde. Es wurden folgende Verbb. erhalten: *Brombenzol*, Sdp. 157°; *o-Bromtoluol*, C<sub>7</sub>H<sub>7</sub>Br, Sdp. 181°; *p-Bromtoluol*, Smp. 185°; *Brom-o-xylol* (1:2:4), C<sub>8</sub>H<sub>9</sub>Br, Sdp. 205°; *Brom-m-xylol* (1:3:4), C<sub>8</sub>H<sub>9</sub>Br, Sdp. 205°; *Brom-p-xylol* (1:4:2), C<sub>8</sub>H<sub>9</sub>Br, Sdp. 205°; *Brommesitylen*, C<sub>9</sub>H<sub>11</sub>Br, Sdp. 225°; *Dibromdurol*, C<sub>10</sub>H<sub>11</sub>Br, Smp. 196°; *Brompentamethylbenzol*, C<sub>11</sub>H<sub>15</sub>Br, Smp. 160,5°; *naphtalin*, C<sub>10</sub>H<sub>7</sub>Br, Sdp.<sub>17</sub> 168°.

A. Edinger und P. Goldberg. Über die Jodierung fettaromatischer Kohlenwasserstoffe<sup>2)</sup>. — Da der Jodschwefel beim Erhitzen mit einer HNO<sub>3</sub>, D. = 1,2, schon gespalten wird, konnte man nicht die Menge dieser beiden Substanzen für Jodierungszwecke verwenden. Der Verlauf dieser Rk. durch Entstehung von nascierendem Jod, welches dem im Entstehungszustande befindlichen und in Ggw. von H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> übergehenden S oder durch die Wirkung der fertiggestellten H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> und HNO<sub>3</sub> auf nascierendes J zu erklären ist, konnte nicht festgestellt werden. Es ist auf diesem Wege möglich, das Jod in den Kern der aromatischen Verbb. einzuführen, ohne daß dasselbe die Seitenkette angreift. Es wurden nur Monojodverbb. erhalten. *Jodbenzol*, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>J, wurde nach diesem Verfahren in 20%iger Ausbeute erhalten. Die Ausbeute erhöht sich aber auf 50 Proz., wenn man als Verdünnungsmittel P. Ä. bei dieser Rk. verwendet. Dieselbe Wirkung des P. Ä. wurde auch in den weiter unten beschriebenen Fällen beobachtet. Es empfiehlt sich ferner, eine etwas stärkere HNO<sub>3</sub> zu nehmen, als gerade für den Jodschwefel notwendig ist, ebenso das Anderthalbfache der benötigten Menge des letzteren anzuwenden. — Aus Toluol wurde ein Gemisch von *o*- und *p*-Jodtoluol erhalten. Die Struktur dieser Isomeren wurde nachgewiesen, indem das *p*-Jodtoluol, Smp. 35°, in die schon bekannte *p*-Jodtoluolensäure durch Oxydation mit KMnO<sub>4</sub> und HNO<sub>3</sub> übergeführt wurde, während das *o*-Jodtoluol, Sdp. 202°, auf demselben Wege in die *o*-Jodtoluolensäure verwandelt wurde. — Aus *m*-Xylol entsteht in 70%iger Ausbeute das *Jodmetaxylol* (J:CH<sub>3</sub>:CH<sub>3</sub> = 1:2:4), Sdp. 225°, welches durch KMnO<sub>4</sub> oder HNO<sub>3</sub>, D. = 1,25, zur schon bekannten *Jodmetaxylol*-

<sup>1)</sup> Ber. 33, 2883—2885. — <sup>2)</sup> Daselbst, S. 2875—2883.

$\text{CH}_3:\text{COOH} = 1:2:4$ ), oxydiert wird. Verwendet man starke, entsteht unter Übertragung von J-Atomen eine *Dijodisobenzol*,  $\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_4\text{J}_2$ , Smp.  $190^\circ$ , unter Bräunung, deren Cu-Salz mit  $\text{H}_2\text{O}$  kristallisiert. — Aus o-Xylol entsteht das *Jod-o-xylol* ( $\text{CH}_3:\text{CH}_3:\text{J} = 1:2:4$ ), Sdp.  $225^\circ$ , das durch Oxydation die schon bei der Jodphtalsäure und eine mit der obigen identische Dijodphtalinsäure liefert. Die  $\beta$ -Jodphtalsäure liefert ein schwer l. saures *Ba-Salz*,  $(\text{Ba}(\text{COO})_2)_2$ . — Aus p-Xylol entsteht das *Jod-p-xylol* ( $\text{CH}_3:\text{CH}_3:\text{J} = 1:4:2$ ), Sdp.  $217^\circ$ , in 70%iger Ausbeute. — Aus Mesitylen entsteht das *Jodmesitylen*, ( $\text{CH}_3:\text{CH}_3:\text{CH}_3:\text{J} = 1:3:5:2$ ), Smp.  $170^\circ$ , in 70%iger Ausbeute. — Aus Durol entsteht *Monojoddurol*, Smp.  $75^\circ$ , in 80%iger Ausbeute. — Aus Pentamethylbenzol entsteht das *Jodpentamethylbenzol*,  $\text{C}_{11}\text{H}_{15}\text{J}$ , Smp.  $127^\circ$ , in 80%iger Ausbeute. — Aus p-Cymol entsteht, neben Oxydationsprodd., in einer Ausbeute von 30 bis 35 Proz. *Jod-p-cymol*,  $\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{J}$ , Sdp.  $80^\circ$ . — Aus dem Jodnaphtalin entsteht nach diesem Verfahren ein Gemenge von Jodnaphtalin und Naphtalin. Das Jodnaphtalin ist ebenfalls ein Gemenge von  $\alpha$ -Jodnaphtalin und  $\beta$ -Jodnaphtalin. — Es geht aus den Versuchen hervor, daß nach dem Verfahren der Vf. besonders bei verschiedenen gemischt-aromatischen Kohlenwasserstoffen im allgemeinen verwendet werden können. In manchen Fällen ist dieses Verfahren dem von Meyerschen Rk. vorzuziehen.

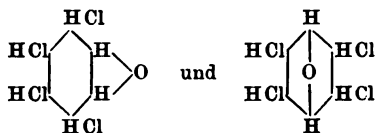
#### Lw.

L. Swarts. Über einige Fluorderivate des Toluols. (II. Mitteilung). — In seiner früheren Mitteilung<sup>2)</sup> berichtete Vf. über die Einwirkung von  $\text{SbF}_3$  auf das Trichlortoluol. Bei höherer Temperatur bildete sich mehr Trifluor- als Difluorchlortoluol. Jetzt fand der Vf., daß, wenn man bei gewöhnlicher Temperatur arbeitet, die Rk. langsam verläuft und erst nach 14 Tagen vollendet — und eine fast theoretische Ausbeute von Difluorchlortoluol,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CClF}_2$ , Sdp.  $142.5^\circ$ , erhalten wird. Wenn man sich geringe Mengen von Trifluor- und Dichlorfluortoluol zusetzt, so wird  $-\text{CClF}_2$  viel schneller angegriffen als  $-\text{CF}_3$ . Beim Erhitzen mit W. am Rückflußkühler wird es unter Bildung von Benzoesäure, ja sogar an der Luft zieht es  $\text{H}_2\text{O}$  ein und liefert Benzoesäure. Setzt man das Difluorchlortoluol tropfenweise zur auf dem Wasserbade, rauchenden  $\text{HNO}_3$  hinzu, so entsteht, neben m-Nitrobenzoesäure das *Difluorchlornitrotoluol-(m)*,  $\text{C}_6\text{H}_4(\text{NO}_2)\text{CF}_2\text{Cl}$ , Sdp.  $225^\circ$ , in 70%iger Ausbeute, farblose Fl., unl. in W., D.<sup>15</sup> 1,4638, D.<sup>21</sup> 1,4555, Smp.  $143^\circ$ . Es ist  $\text{H}_2\text{O}$  gegenüber beständiger als das Difluorchlortoluol, welches in  $\text{H}_2\text{SO}_4$  verwandelt die  $\text{CClF}_2$ -Gruppe, ebenso wie die  $\text{CF}_3$ -Gruppe, in Carboxyl. Am besten gelingt die Nitrierung des Trichlortoluols, wenn man  $\text{P}_2\text{O}_5$  zur rauchenden  $\text{HNO}_3$  hinzufügt und bei  $50^\circ$  arbeitet. Aus 50 g Difluorchlortoluol werden auf diese Weise 10 g m-Nitrodifluorchlortoluol erhalten neben nur 3 g m-Nitrobenzoesäure. Durch Reduktion mit Na-Amalgam, welche mehrere Wochen in Anspruch nimmt, wird aus dem Difluorchlortoluol das *Difluortoluol*,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CF}_2$ , Sdp.  $133.5^\circ$ , dargestellt. Ganz rein läßt es sich nicht erhalten, es wird vom Difluorchlortoluol durch Kochen mit W. getrennt,

g. Acad. Bull. 1900, S. 414—431. — <sup>2)</sup> Daselbst 1898, S. 375; JB. f. 1898.

da das Difluorchlorlorderivat durch W. mit Leichtigkeit zers. wird, die Fluorderivate allein dem W. gegenüber widerstandsfähig sind, hitzt man das Difluorchlortoluol mit Na-Alkoholat während im zugeschmolzenen Rohr, so entsteht anstatt der erwarteten Verbindung vom Typus  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C}(\text{OC}_2\text{H}_5)\text{F}_2$  der Benzoësäureäthylester. — *fluortoluol*,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CCl}_2\text{F}$ , farblose Fl. von stechendem Geruch, S. D.<sup>11</sup> 1,3138,  $n_D$  1,5180. Durch anhaltendes Kochen mit W. zers. Beim Nitrieren in Ggw. von  $\text{P}_2\text{O}_5$  entsteht *Dichlorfluortoluol*,  $\text{C}_6\text{H}_4(\text{NO}_2)\text{CCl}_2\text{F}$ , blaßgelbe Fl., Sdp.  $260^\circ$ , D.<sup>18</sup> 1,408 (D. 1,50) greift es unter Verwandlung in Nitrobenzoësäure allgemainen ist es weniger beständig als Difluorchlortoluol. Es scheint, daß bei Temperaturen unter  $10^\circ$  die Menge des fluortoluols bei der Rk. zwischen  $\text{SbF}_3$  und Trichlortoluol eine größere sein würde. Es gelang aber dem Vf. nicht, während der Dauer der Rk. die Temperatur so niedrig zu erhalten.

Roland Scholl und Wilhelm Nörr. Über die Einwirkung von Chlormonoxyd auf Benzol<sup>1)</sup>. — Carius<sup>2)</sup> untersuchte die Einwirkung von  $\text{HClO}$  auf Bzl. Vff. studierten die Rk. zwischen  $\text{Cl}_2\text{O}$  (Chlormonoxyd) und Bzl., in der Hoffnung, anhydridartige Verbindungen von gechlortem Methylenalkoholen zu erhalten. Das  $\text{Cl}_2\text{O}$  wird vom Bzl. sehr energisch absorbiert. Die Rk. wurde daher im Dunkeln und unter Eiskühlung ausgeführt. Die Rk.-Prodd. waren die folgenden:  $\alpha$ -Chlorbenzylchlorid, Smp.  $157^\circ$ ,  $\beta$ -Benzolhexachlorid, Smp.  $297^\circ$ , 2,4,6-Trichlorphenol und die Verb.  $\text{C}_6\text{H}_6\text{Cl}_4\text{O}$ . Diese Substanz sintert gegen  $60^\circ$  gegen  $70$  bis  $75^\circ$  und beginnt gegen  $200^\circ$  sich unter schwacher Entw. zu zers. Bei der Dest. dieser Verb. im Vakuum geht ein dickes Öl über, das bei der erneuten Dest. zwei Fraktionen: I. Sdp.<sub>725</sub>  $90$  bis  $92^\circ$ , Sdp.  $199$  bis  $201^\circ$ , und II. Sdp.<sub>14</sub>  $185$  bis  $200^\circ$  liefert. Daß in dieser Verb. der O weder in der Hydroxyl- noch in der Ketonform enthalten sein kann, folgt aus der Beständigkeit der Verb. gegen  $\text{Cl}_2\text{O}$ , Br in  $\text{CS}_2$  und heiße, verd.  $\text{HNO}_3$ . Vff. nehmen daher an, daß sich der O in ätherartiger Form befindet. Es kommen dann zwei Formeln in Betracht:

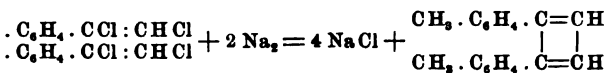


Die Äthylenoxydformel ist wegen der sich aus ihr ergebenden Reaktionsfähigkeit eines solchen Körpers, abzuweisen. Dagegen sind die Vff. geneigt, die Formel eines Tetrachlor-methylenoxyds, d. h. einer Kombination zweier Tetrahydrofurfurmoleküle anzunehmen.

Franz Kunckell und F. Gotsch. Über  $\alpha\beta$ -Dichlorstyrol und einige Acetylene<sup>3)</sup>. — Der eine der Vff. hat mehrere in der Seifenindustrie substituierte Chlorketone hergestellt. Jetzt dehnten sie auf die Rk. von Dyckerhoff<sup>4)</sup> aus, welcher durch Einw. von

<sup>1)</sup> Ber. 33, 723—728. — <sup>2)</sup> Ann. Chem. 136, 321; vgl. JB. S. 327. — <sup>3)</sup> Ber. 33, 2654—2657. — <sup>4)</sup> Dasselbst 10, 120; JB. f. 1871.

phenon und Destillieren das  $\alpha\beta$ -Dichlorstyrol erhielt, und leicht die entsprechenden Dichlorstyrole. Diese Dichlorstyrole entstehen sie mit metallischem Na, wobei entweder die Bildung eines Derivats, z. B. nach der Rk.  $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CCl} : \text{CHCl} + \text{Na}_2 + \text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{C} \equiv \text{CH}$ , oder die Bildung eines Vierringderivats, der Rk.



äre. Es erwies sich aber, daß sich nur Acetylderivate, und reichlicher Menge, bilden. Es wurden folgende Verbb. dargestellt. Aus Chlormethyl-*p*-tolylketon wurde durch Erhitzen mit  $\text{HCl}$  ein gelbes Öl, Sdp.<sub>75</sub> 182°, erhalten, das sich als ein Gemisch aus  $\alpha\beta$ -Dichlorstyrol und  $\alpha\beta$ -Dichloräthylen erwies. Durch mehrfache Dest. und Erhitzen im Vakuum wurde das  $\alpha\beta$ -Dichlorstyrol abgespalten und das *p*-Tolyl- $\alpha\beta$ -dichloräthylen oder  $\alpha\beta$ -dichlorstyrol, Sdp. 245 bis 250°, D.<sub>20</sub> 1,2156, erhalten. Erhitzen mit alkoh. KOH bildet sich aus ihm das *p*-Tolylchloräthylen,  $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{C} : \text{C} \cdot \text{Cl}$ , Sdp.<sub>55</sub> 145 bis 150°, D.<sub>18</sub> 1,1142. Beim Erhitzen von *p*-Tolyl- $\alpha\beta$ -dichlorstyrol mit Na in äth. Lsg. bildet sich das *p*-Tolylacetylen,  $\text{C}_6\text{H}_5$ , Smp. 23°, Sdp.<sub>35-40</sub> 60 bis 70°, Sdp.<sub>760</sub> 168°, D.<sub>18</sub> 0,912. — Aus Chlormethyl-*o*-chlortolylketon und  $\text{PCl}_5$  wurde das 1-Methyl-2-chlor- $\alpha\beta$ -dichlorstyrol,  $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CCl} : \text{CHCl}$ , Sdp. 270 bis 273°, D.<sub>20</sub> 1,3808. Auf dieselbe Weise wurde das 1-Methyl-4-chlor- $\alpha\beta$ -dichlorstyrol,  $(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3 \cdot \text{CCl} : \text{CHCl}$ , Sdp. 248 bis 250°, D.<sub>18</sub> 1,648, und das 1,4-Dimethyl- $\alpha\beta$ -dichlorstyrol,  $(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3 \cdot \text{CCl} : \text{CHCl}$ , Sdp. 247 bis 248°, D.<sub>18</sub> 1,1732, dargestellt. Letztere Verb. Erhitzen mit alkoh. KOH das *p*-Xylolchloracetylen,  $(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3$ , Sdp.<sub>27</sub> 135 bis 140°, D.<sub>19</sub> 1,0743.

Lw.

aus Kunckell und R. Koritzky. Über  $\alpha\beta$ -Dichlorstyrole und  $\alpha\beta$ -Dichloräthylen<sup>1)</sup>. — Die Arbeit ist eine Fortsetzung der Untersuchung von Kunckell und F. Gotsch<sup>2)</sup>. Aus Chloracetylchlorid, Äthylmagnesiumchlorid und  $\text{AlCl}_3$  wurde das *p*-Äthylchloracetophenon (*p*-Chloracetyläthylphenon), Smp. 37 bis 39°, dargestellt. Durch Erhitzen dieses Ketons mit  $\text{HCl}$  wurde das *p*-Äthyl- $\alpha\beta$ -dichlorstyrol,  $\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CCl} : \text{CHCl}$ , Sdp. 125,665, erhalten. Durch Kochen mit alkoh. KOH geht dieses in das *p*-Äthylphenylchloracetylen,  $\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{C} : \text{C} \cdot \text{Cl}$ , Sdp.<sub>35</sub> 109, D.<sub>17</sub> 1,0871, über. Behandelt man eine äth. Lsg. von *p*-Äthylstyrol mit metallischem Na, so entsteht das *p*-Äthylphenylchloracetylen,  $\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{C} : \text{CH}$ , Sdp.<sub>10</sub> 110°, D.<sub>18</sub> 0,9086. — Das *p*-Chloracetophenon, Smp. 55 bis 56°, gibt beim Erhitzen mit  $\text{PCl}_5$  ein Öl, Sdp. 200°, D.<sub>17</sub> 1,2736, welches den Cl-Gehalt des *p*-Isopropylstyrols hatte. Durch alkoh. KOH geht dieses in das *p*-Isopropylphenylchloracetylen,  $(\text{CH}_3)_2\text{CH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{C} : \text{C} \cdot \text{Cl}$ , Sdp.<sub>30</sub> 170°, D.<sub>17</sub> 1,0852, über. Durch Na wird dem *p*-Isopropyl- $\alpha\beta$ -dichlorstyrol das Cl entzogen und es entsteht das *p*-Isopropylphenylacetylen,  $(\text{CH}_3)_2\text{CH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{C} : \text{CH}$ , Sdp.<sub>10</sub> 110 bis 120°, D.<sub>17</sub> 0,9124. — Das *p*-Äthyl- $\alpha\beta$ -dichlorstyrol,  $(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3 \cdot \text{CCl} : \text{CHCl}$ , Sdp. 285 bis 289°, D.<sub>18</sub> 1,856.

r. 33, 3261—3264. — \*) Daselbst, S. 2654—2657; vgl. vorstehendes



D.<sup>17</sup> 1,1998, läßt sich leicht in das *s*-Trimethylphenylchloro-  
 $(\text{CH}_3)_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_2 \cdot \text{C}:\text{C} \cdot \text{Cl}$ , Sdp.<sub>20</sub> 180 bis 190°, D.<sup>18</sup> 1,0349, über  
<sup>1.3.5</sup>  
*s*-Trimethylphenylacetylen,  $(\text{CH}_3)_3 \text{C}_6\text{H}_2 \cdot \text{C}:\text{CH}$ , Sdp.<sub>20</sub> 168 bis 170°.

D.<sup>17</sup> 0,8731. — Chloracetylcymol,  $(\text{CH}_3)_2\text{CH} \cdot \text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3) \cdot \text{CO}$   
 Smp. 18 bis 20°. Aus ihm läßt sich das 1-Methyl-4-isopropyl-*o*-  
 dichlorstyrol,  $(\text{CH}_3)_2\text{CH} \cdot \text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3) \cdot \text{CCl}:\text{CHCl}$ , Sdp. 200 bis 210°  
 = 1,1296. 1-Methyl-4-isopropylphenylchloracetylen,  $(\text{CH}_3)_2\text{CH} \cdot \text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3) \cdot \text{C}:\text{CCl}$ , Sdp.<sub>40</sub> 215°, D.<sup>17</sup> 1,0512. 1-Methyl-4-isopropyl-*o*-  
 acetylen,  $(\text{CH}_3)_2\text{CH} \cdot \text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3) \cdot \text{C}:\text{CH}$ , Sdp.<sub>50</sub> 128 bis 130°, D.<sup>17</sup> 1,0349.  
 Die beschriebenen Acetylene liefern leicht zers. Na-Salze. — Die  
 sind noch auf verschiedene Halogenketone ausgedehnt worden,  
 noch berichtet werden soll.

M. Gomberg. Über die Darstellung des Triphenylchlormethans.  
 — Vf. stellt fest, daß, entgegen den Angaben mehrerer Forscher,  
 der Rk. zwischen  $\text{CCl}_4$  und Bzl. bei Ggw. von  $\text{AlCl}_3$  sich kein  
 von Triphenylmethan bildet, sondern daß das Hauptprod. der  
 Beobachtung gewisser Vorsichtsmaßregeln, Triphenylchlormethan  
 ist. Das  $\text{AlCl}_3$  stellte Vf. aus Al und trockenem Cl-Gas her, wobei  
 bis 90 Proz. der theoretischen Ausbeute erhielt. Es empfiehlt sich  
 Methode namentlich dann, wenn man flüssiges Cl zur Verfügung hat.  
 Es hat sich herausgestellt, daß 1 Tl.  $\text{CCl}_4$ , 3,5 Tle. Bzl. und  
 1,25 Tle.  $\text{AlCl}_3$  die besten Ausbeuten liefern. Das  $\text{AlCl}_3$  wird  
 mit 10 Tl. Bzl. verdünnt und 10 g hinzugefügt. Die Rk. verläuft stürmisch  
 wurde nicht gekühlt. Die Mischung wird nach einer Stunde in  
 Wasserbade erwärmt und die abgekühlte Mischung langsam unter  
 Umrühren in dünnem Strahl auf zerstoßenes Eis gegossen, im  
 Trichter die Benzol- von der Wasserschicht getrennt usw. Die  
 Ausbeute an reiner Chlorverb. schwankt zwischen 70 und 85 Proz., während  
 gleichzeitig so viel Triphenylcarbinol bildet, daß die Gesamtausbeute  
 90 bis 95 Proz. der Theorie erreicht. Das Triphenylchlormethan  
 bei 108 bis 112°, während Hemilian<sup>2)</sup> 105 bis 115° angibt.

M. Gomberg. Darstellung von Triphenylchlormethan<sup>3)</sup>  
 stellt fest, daß in seiner gleichnamigen Arbeit (vgl. vorstehendes) er  
 sich ein Druckfehler eingeschlichen hat. Es soll nicht heißen:  
 „In den meisten Lehrbüchern wird Triphenylchlormethan als Hauptprod.  
 der Rk. angegeben“, sondern Triphenylmethan. Ebenso teilt er  
 schon Thorp<sup>4)</sup> für die Darst. des  $\text{AlCl}_3$  im kleinen dieselbe  
 Methode wie er empfiehlt.

L. Bruner. Beiträge zur chemischen Dynamik. Dynamische  
 Beobachtungen über die Bromierung des Benzols<sup>5)</sup>. — Man nimmt  
 an, daß die Bromierung des Bzl. nach der Gleichung:  $\text{C}_6\text{H}_6 + \text{Br}_2 =$   
 $\text{C}_6\text{H}_5\text{Br} + \text{HBr}$  zum Stillstand kommt, wenn 50 Proz. des Kohlenwasserstoffs  
 bromiert worden sind. Da diese Rk. keine umkehrbare ist, ist  
 diese Tatsache den gewöhnlichen Ansichten über die Natur der

<sup>1)</sup> Ber. 33, 3144—3149 und Amer. Chem. Soc. J. 22, 752—757.  
<sup>2)</sup> 7, 1203; vgl. JB. f. 1874, S. 442. — <sup>3)</sup> Amer. Chem. Soc. J. 22, 757.  
<sup>4)</sup> Inorg. chemical Refractions 39. — <sup>5)</sup> Bull. de l'académie des sciences  
 Cracovie 1900, Januar; Ref. Chem. Centr. 71, II, 257—258.

gleichgewichtes widersprechen. Vf. untersuchte daher diese Rk. so, daß er das Br mit der berechneten Menge Bzl. zusammen in die Probierröhre zuschmolz und bei Zimmertemperatur stehen ließ. Nach Abschluß der Rk. wurde das nicht verbrauchte Br durch Erhitzen des im KJ ausgeschiedenen J in der üblichen Weise bestimmt. Pentabrombenzol, welches sich bei der Rk. ebenfalls bildet, wurde wegen seiner geringen Menge nicht berücksichtigt. Es erwies sich, daß die Bromierung durchaus nicht bei 50 Proz. stehen bleibt, sondern mit der Reaktionsdauer sich asymptotisch dem theoretisch geforderten Smp. nähert, z. B. nach 150 Tagen 94,1 Proz. Für die Geschwindigkeit des Prozesses ist nur die Bromkonz. entscheidend, wie denn auch die Halbwertszeit von Br in Bzl. sich sehr lange halten. Feuchtigkeit begünstigt die Bromierung, ein katalytischer Einfluß des Brombenzols ist nicht vorhanden. Versuche im überschüssigen Bzl. zeigten, daß nur das bimolekulare Gesetz berechnete Geschwindigkeitskoeffizienten einen konstanten Mittelwert liefert, während anders berechnete Koeffizienten einen stetig abnehmenden Gang zeigen. Die Rk. ist also von 2. Ordnung. Der katalytische Einfluß des J wird bei 1 Proz. des anwesenden Bzl. durch eine 10fache, bei 2 Proz. durch eine 40fache Erhöhung der Geschwindigkeitskonstante gekennzeichnet. Lw.

Jacobson und A. Loeb. Notiz über Pentabrombenzol<sup>1)</sup>. — Sie schreiben das *Pentabrombenzol*,  $C_6HBr_5$ , welches sie aus Pentanilin erhalten haben, als mit dem von Hantzsch und Smythe<sup>2)</sup> beschriebenen identisch an. Smp. 159 bis 160° (Hantzsch und Smythe finden 158°). Die Annahme von Hantzsch und Smythe, daß die Angabe des Smp. von Kekulé<sup>3)</sup> und andere Forscher machen, die den Smp. um etwa 100° niedriger setzen, auf einem Druckfehler beruht, halten die Vff. für richtig, denn sie wiederholten die Versuche von Kekulé und fanden, daß das, was er für Pentabrombenzol hielt, in Wirklichkeit Tetrabrombenzol war, dem wahrscheinlich Tetrabrombenzol beigemischt war. Um sich zu überzeugen, ob im Pentabrombenzol der Benzolring erhalten geblieben ist, stellten die Vff. aus dem Pentabrombenzol *Pentabromnitrobenzol*, Smp. 231 bis 232° (korr. 234 bis 235°), dar, indem sie durch Fe-Pulver und Eisessig zu *Pentabromanilin* red. wurde, welches sich als vollkommen identisch mit dem Ausgangsmaterial erkennen ließ. Die fünf Bromatome sind zwei sehr beweglich und werden durch Na-Äthylat eliminiert. Die Rk. besteht aber nicht in einem Austausch der Br-Atome, sondern liefert mehrere Prodd., die nicht untersucht wurden. Lw.

Ortoleva. Über eine neue Darstellungsweise von Pentabrombenzol und Jodderivaten<sup>4)</sup>. — In einer vorläufigen Mitteilung hatte Ortoleva mitgeteilt, daß, wenn man aromatische Jodidchloride in Pyridinlösung schüttelt, man Jodosoverbb. erhält. Willgerodt hält nun die Methode des Vfs. nur für eine Abänderung der seinigen. Vf. ist der Ansicht, daß die Wirkung des Pyridins sich nicht direkt auf die Jodsubstitution an den aromatischen Basen deckt, hat aber, um in das

Ber. 33, 702—706. — <sup>2)</sup> Dasselbst, S. 509 u. 520; siehe diesen JB., Monat. Diazoverbb. — <sup>3)</sup> Ann. Chem. 137, 141; vgl. JB. f. 1866, S. 553. — <sup>4)</sup> Gazz. chim. ital. 30, II, 1—15.

Ber. f. Chemie für 1900.

Arbeitsgebiet von Willgerodt nicht einzugreifen, in der Hauptsache solche Verbb. nach seiner rasch und bequem auszuführenden Methode dargestellt, die schon von dem genannten Forscher beschrieben sind. *Jodosobenzol* erhält man aus  $C_6H_5JCl_2$  (1 g), wenn man dessen Pyridinlösung nach und nach mit 50 ccm W. unter fortwährendem Schütteln verdünnt. *Jodobenzol* bildet sich, wenn man in Pyridin gelöstes Jodbenzol in verd. von wenig W. mit Cl behandelt. *o-Jodosotoluol* wurde aus Toluolchlorid bereitet. *m-Jodosotoluol* (noch nicht bekannt), amorphe, gelbe Masse, unter Gasentw. bei 180 bis 185° sich zers. Masse, aus deren essigsaurem Lsg. man weiße Nadeln des *Acetats* erhält, die bei 147 bis 149° explodieren. *Zers. schm.* *m-Jodotoluol*, weiße, flockige Masse, die bei 200° explodiert. *p-Jodosotoluol* und *p-Jodotoluol* sind in der vorläufigen Mitteilung erwähnt. *4-Jodo-m-xylol* bildet sich nach der Methode des V. *4-Jod-m-xylol*. Aus dem Xylojodidchlorid konnte die entsprechende Jodosoverb. nicht erhalten werden. Das vorgenannte Jodoxylol ist eine weiße, flockige Masse, die bei 162° explodiert. Aus Eisessig erhält man eine gelatinöse, bei 180° explodierende Masse. *α-Jodosonaphthalin* (Smp. 135 bis 145° unter Gasentw.), aus Eisessig resultiert das *β-Jodosonaphthalin* (Smp. 170 bis 175° unter Zers. schm. *Acetat*. *α-Jodonaphthalin*, gelbe Masse, bei 155° explodierende Masse. *o-Jodosobenzoësäure*, weiße Nadeln (Smp. 209 bis 210° unter Zers. Die Jodobenzoësäure, aus der Jodobenzoësäure in Pyridinlsg. durch Cl-Wasser zu bereiten, gelang nicht, es wurde hierbei nur die Jodosoverb. erhalten. *m-Jodosobenzoësäure* entsteht analog der o-Verb. aus m-Jodbenzoësäure, Smp. 165 bis 166° unter Zers. *p-Jodobenzoësäure* erhält man aus der p-Jodbenzoësäure in wäss. Pyridinlsg. mit Cl. Das Jodidchlorid der p-Jodbenzoësäure resultiert in Pyridinlsg. mit W. allein nicht. Die Jodoverb. explodiert bei 202°. *o-Jodphenol* sowie *α-Jodthiophen* geben mit Cl in Pyridinlsg. weder Jodoso- noch Jodoverbb., sondern gelbe, amorphe Prodd.

Giovanni Ortoleva. Über eine neue Bereitungsweise der Jodarylene und Jododerivate<sup>1)</sup>. — Vorläufige Mitteilung der in der vorangehenden Arbeit beschriebenen Methode zur Darst. dieser Verbb. Dargestellt sind *Jodosobenzol*, *p-Jodosotoluol* (Smp. 105 bis 106°), *Jodotoluol* und *p-Jodotoluol*.

Eugen Bamberger und Adolf Hill. Direkte Oxydation der Jodarylene (Jodarylen<sup>2)</sup>). — Vor einiger Zeit stellte der eine der Vff. fest, daß die Hilfe des Caroschen Reagens aliphatische Amine zu den entsprechenden Oximen oxydiert werden können, wobei wahrscheinlich als Zwischenprodukt die *β-Alkylhydroxylamine* gebildet werden. Jetzt weisen die Vff. nach, daß dieses Reagens die aromatischen Jodverbb. direkt in Jodarylene überführt, was entschieden einfacher als das Verfahren von Willgerodt ist. Es wurden auf diese Weise erhalten: aus Jodbenzol *Jodobenzol*,  $C_6H_5JO_2$ , Verpuffungsp. 228°; aus p-Jodtoluol *p-Jodotoluol*,  $C_7H_7JO_2$ , Verpuffungsp. bei 221° (nach Willgerodt 228°); aus o-Jodtoluol *o-Jodotoluol*,  $C_7H_7JO_2$ , Verpuffungsp. 207° (nach Willgerodt 202°).

<sup>1)</sup> Giornale della Soc. di Scienze Natur. ed Economiche 23; Ref. Centr. 71, 1, 722—723. — <sup>2)</sup> Ber. 33, 533—536.

toluol das noch bisher unbekannte *m*-Jodotoluol,  $C_7H_7 \cdot JO_2$ , Agsp. zwischen 214 bis 221°.

Lw.

Villgerodt. Über die Darstellung von Jodoso- und Jodoniumverbindungen<sup>1)</sup>. — Die Abhandlung enthält im wesentlichen Prioritätsangaben und Abgrenzungen des Arbeitsgebietes.

Lw.

Stanley Kipping und Harold Peters. Jodoniumverbindungen aus  $JR'R''R'''$  und die Konfiguration des Jodatoms<sup>2)</sup>. — Hart- und Victor Meyer<sup>3)</sup> zeigten, daß Diphenyljodoniumhydroxyd,  $C_6H_5 \cdot JOH$ , aus einem Gemisch von Jodoso- und Jodobenzol durch mit  $Ag_2O$  und  $H_2O$  erhalten wird. Auf diese Weise wurden Vffn. mehrere Jodoniumbasen dargestellt. Aus Jodosobenzol und Toluol wurde das *Phenyl-p-tolyljodoniumhydroxyd* nach der

Reaktion:  $C_6H_5JO + C_6H_4(CH_3) \cdot JO_2 + AgOH = \frac{C_6H_5}{C_6H_4(CH_3)}J$

erhalten:  $C_6H_5JO + C_6H_4(CH_3) \cdot JO_2 + AgOH = \frac{C_6H_5}{C_6H_4(CH_3)}J \cdot J$ , das sich leicht in Form seines Jodids,  $\frac{C_6H_5}{C_6H_4(CH_3)}J \cdot J$ ,

farblose Nadeln, Zersetzungspunkt etwa 153°, isolieren läßt. Dasselbe *Phenyl-p-tolyljodoniumjodid* wurde aus Jodoso-*p*-toluol und Jodobenzol durch Einw. von  $Ag_2O$  und  $H_2O$  erhalten. Daraus ließ sich zeigen, daß zwei von den drei Valenzen des J in bezug auf die dritte Valenz gelegen sind. Versuche, die *Phenyl-p-tolyljodoniumbase* in isomorphe Bestandteile zu spalten, waren bis jetzt erfolglos. Das Jodid mit dem Ag-Salz der Bromcamphersulfonsäure behandelt, so erhält man das *Phenyl-p-tolyljodoniumbromcamphersulfonat*,

$\frac{C_6H_5}{C_6H_4(CH_3)}J \cdot SO_3 \cdot C_{10}H_{14}OBr$ , das aus wäss. A. in glänzenden, gut erhaltenen Kristallen ausfällt, die Kristallwasser enthalten und keinen bestimmten Smp. besitzen. Beide, auf verschiedenen Arten dargestellte, Jodide liefern dasselbe Salz. Aus den Bestimmungen des Drehungsvermögens des etwa 3,6%igen  $H_2O$  enthaltenden Salzes geht, daß das mol. Drehungsvermögen der Substanz,  $[M]_D$ , un-  
 $= +283^\circ$  ist. Da das mol. Drehungsvermögen der Bromcamphersulfonsäure in wäss. Lsg.  $[M]_D = +270^\circ$  ist, so muß geschlossen werden, daß die Jodoniumbase inaktiv ist. Wenn daher das *Phenyl-p-tolyljodoniumbromcamphersulfonat* nicht ein partiell racemisches Salz ist, kann also geschlossen werden, daß die drei Jodvalenzen, an welche die verschiedenen Radikale gebunden sind, in einer Ebene liegen. Die Untersuchung wird fortgesetzt.

Lw.

Villgerodt und Vincent Allen Howells. Über *as*-Jodoso- und Jodoniumverbindungen aus *m*-Xylol<sup>4)</sup>. — Ein Teil der von Villgerodt erhaltenen Resultate hat schon im Jahre 1897 Max Dienst in seiner Inauguraldissertation zu Heidelberg veröffentlicht, ohne daß seine Arbeit den Vffn. bekannt geworden ist. Dennoch veröffentlichten die Vff. die Ergebnisse ihrer Versuche, weil sie sich nicht ganz von Dienstbach decken. Aus essigsäurem *as-m*-Xylidin erhält man das *4-Jod-m-xylol*,  $C_6H_3(CH_3)_2J$  (1:3:4). Dieses geht, in  $CCl_4$  mit  $Cl$  behandelt, in *as-m-Xyloljodidchlorid*,  $C_6H_3(CH_3)_2JCl_2$ ,

1) Ber. 33, 853—854. — 2) Chem. News 81, 142—143. — 3) Ber. 27, 502. — 4) B. f. 1894, S. 1274. — 5) Ber. 33, 841—851.

Smp.  $91^{\circ}$  unter Zers., über, welches durch Verreiben mit 20 NaOH in das *as-Jodoso-m-xylol*,  $C_6H_3(CH_3)_2JO$ , übergeführt. Dieses liefert mit Eisessig *essigsäures as-m-Jodosoxylol*,  $C_6H_3(O_2C.CH_3)_2$ , Smp.  $128^{\circ}$ . Aus Jodosoxylol oder Jodosoxylolacetat steht durch Verreiben mit  $H_2SO_4$  *basisch-schwefelsäures as-m-xylol*,  $[C_6H_3(CH_3)_2J(OH)]_2SO_4$ , fängt bei  $113^{\circ}$  zu schrumpfen zers. sich zwischen  $113$  bis  $115^{\circ}$  unter Gasentw. *Basisch-salpetersäures as-m-Jodosoxylol*,  $C_6H_3(CH_3)_2J(OH)NO_3$ , zers. sich bei  $118^{\circ}$  Gasentw. Durch Kochen des Jodosoxylols mit W. entsteht das *Jodoxylol*,  $C_6H_3(CH_3)_2JO_2$ , Explosionsp.  $195^{\circ}$ . Durch Behandlung Jodoso- und Jodoxylol mit feuchtem  $Ag_2O$  bildet sich das *Jodyl-jodiniumhydroxyd*,  $[C_6H_3(CH_3)_2]_2J.OH$ , nur in wäss. Lsg. bekannt. Von ihm wurden folgende Salze dargestellt: *Chlorid*,  $[C_6H_3(CH_3)_2]_2J.Cl$ , Smp.  $169^{\circ}$ ; *Bromid*,  $[C_6H_3(CH_3)_2]_2J.Br$ , Smp.  $170^{\circ}$ ; *Jodid*,  $[C_6H_3(CH_3)_2]_2J.J$ , Smp.  $148^{\circ}$  unter Zers.; *Nitrat*,  $[C_6H_3(CH_3)_2]_2J.NO_3$ , Smp.  $161^{\circ}$  unter Zers.; *Pyrochromat*,  $[(C_6H_3(CH_3)_2)_2J]_2Cr_2O_7$ , Explosionsp.  $145^{\circ}$ . — Durch Lösen der Jodosoverb. in konz.  $H_2SO_4$  und darauf folgendes Verdünnen mit Eis entsteht das *as-m-xylol-jodiniumhydroxyd*,  $[(J.C_6H_2(CH_3)_2)(C_6H_3(CH_3)_2)]_2J.OH$ , nur in wäss. Lsg. bekannt. Es wurden folgende Salze der Base dargestellt: *Chlorid*,  $[(J.C_6H_2(CH_3)_2)(C_6H_3(CH_3)_2)]_2J.Cl$ , Smp.  $127^{\circ}$ ; *Bromid*,  $[(J.C_6H_2(CH_3)_2)(C_6H_3(CH_3)_2)]_2J.Br$ , Smp.  $119^{\circ}$ ; *Jodid*,  $[(J.C_6H_2(CH_3)_2)(C_6H_3(CH_3)_2)]_2J.J$ . Aus dieser letzteren Verb. die Vff. neue Verb., die sie „Jodosojodiniumbasen“ nennen. Weitere Einw. von Cl auf die im Chlf. l. Jodyl-jodiniumverb. Es würden sich auf diese Weise Dijodiniumbasen darstellen lassen. *Chlorid*,  $[C_6H_5.J(OH).C_6H_4.J(OH).C_6H_5]_2$ ; *Pyrochromat*,  $[(JC_6H_5(CH_3)(CH_3)_2)_2]_2Cr_2O_7$ , Explosionsp.  $109^{\circ}$ . — Das *as-m-Xylol-p-tolyloxyd*,  $[(C_6H_3(CH_3)_2)(C_6H_4.CH_3)]_2J.OH$ , ist nur in wäss. Lsg. bekannt. Es wurden von ihm die folgenden Salze dargestellt: *Hydrochlorid*,  $[(C_6H_3(CH_3)_2)(C_6H_4.CH_3)]_2J.Cl$ , Smp.  $179^{\circ}$ ; *Jodid*,  $[(C_6H_3(CH_3)_2)(C_6H_4.CH_3)]_2J.J$ , Smp.  $165^{\circ}$ ; *Pyrochromat*,  $[(C_6H_3(CH_3)_2)(C_6H_4.CH_3)]_2J_2Cr_2O_7$ . — Durch Behandlung *as-m-Xyloljodidchlorid* mit Acetylsilbersilberchlorid bildet sich das *Dichloräthyl-as-m-xyloljodiniumchlorid*,  $[(C_2H_5Cl_2)(C_6H_3(CH_3)_2)]_2J.Cl$ , Smp.  $171^{\circ}$ . Ihm entsprechen die folgenden Salze: *Bromid*,  $[(C_2H_5Cl_2)(C_6H_3(CH_3)_2)]_2J.Br$ , Smp.  $160^{\circ}$ ; *Jodid*,  $[(C_2H_5Cl_2)(C_6H_3(CH_3)_2)]_2J.J$ , Smp.  $95^{\circ}$ ; *Pt-Doppelsalz*,  $[(C_2H_5Cl_2)(C_6H_3(CH_3)_2)]_2J.Cl.PtCl_6$ , Smp.  $139^{\circ}$ .

C. Willgerodt und Heinrich Roggatz. Über Jodoso- und Jodiniumverbindungen, die sich von Jod- und Chlorjodmethylbenzol ableiten<sup>1)</sup>. — A) *Jodmesitylen und Derivate desselben*. Das Jodmesitylen,  $C_6H_2(CH_3)_3J$ , Smp.  $30,5^{\circ}$ , stellten die Vff. aus dem Mesidin durch Diazoverb. dar. Das *Jodosomesitylen*,  $C_6H_2(CH_3)_3JO$ , wurde durch Jodidchlorid erhalten. Das *Mesityljodidchlorid*,  $C_6H_2(CH_3)_3JCl$ , wird nur dann erhalten, wenn man Cl in eine sehr gut gekühlte Lösung des Jodmesitylen in Chlf. oder Eisessig leitet. Aus Jodosomesitylen und Eisessig entsteht das *essigsäure Jodosomesitylen*,  $C_6H_2(CH_3)_3J.O_2C.CH_3$ .

<sup>1)</sup> J. pr. Chem. [2] 61, 423—430.

3°. Das  $\text{HNO}_3$ - und  $\text{H}_2\text{SO}_4$ -Salz konnten nicht rein erhalten. Das Chromat des Jodomesitylens ist sehr zersetzlich. Aus dem Mesitylen wurde das Jodomesitylen,  $\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_3\text{JO}_2$ , Explosionsp. erhalten. Das Dimesityljodiniumhydroxyd,  $[\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_3]_2\text{J} \cdot \text{OH}$ , in wäss. Lsg. bekannt. Es wurden folgende Salze von ihm dargestellt: Chlorid,  $[\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_3]_2\text{JCl}$ , Smp. 122°; Bromid,  $[\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_3]_2\text{JBr}$ , Smp. 120°; Jodid,  $[\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_3]_2\text{J} \cdot \text{J}$ , Smp. 194°; Nitrat,  $[\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_3]_2\text{J} \cdot \text{NO}_3$ , Smp. 167°; saures Sulfat,  $[\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_3]_2\text{J} \cdot \text{SO}_4\text{H}$ , Smp. 167°; Chromat,  $[\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_3]_2\text{J}_2\text{CrO}_4$ , Zersetzungsp. 101°;  $\text{PtCl}_4$ -Doppelsalz,  $[(\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_3)\text{JCl}]_2\text{PtCl}_4$ , Zersetzungsp. 151°;  $\text{HgCl}_2$ -Doppelsalz,  $[(\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_3)\text{JCl}]_2\text{HgCl}_2$ , Smp. 130°. Phenylmesityljodiniumhydroxyd,  $[(\text{C}_6\text{H}_5)(\text{H}_3)_3]\text{J} \cdot \text{OH}$ , nur in wäss. Lsg. bekannt. Seine Salze sind: Chlorid,  $[(\text{C}_6\text{H}_5)(\text{H}_3)_3]\text{JCl}$ , Smp. 94°;  $\text{HgCl}_2$ -Doppelsalz,  $[(\text{C}_6\text{H}_5)(\text{H}_3)_3]\text{JCl}]_2\text{HgCl}_2$ , Zersetzungsp. 247°;  $\text{PtCl}_4$ -Doppelsalz,  $[(\text{C}_6\text{H}_5)(\text{H}_3)_3]\text{JCl}]_2\text{PtCl}_4$ , Smp. 173°. Aus Mesityljodidchlorid und Acetarsilberchlorid entsteht das Dichloräthylmesityljodiniumchlorid,  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{JCl}$ , Smp. 149°, dessen Chlorplatinat,  $[(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{JCl}]_2\text{PtCl}_4$ , Smp. 133°. — Kühlt man nicht genügend, so erhält man das Jodchloromesitylen,  $\text{C}_6\text{HCl}(\text{CH}_3)_3\text{JO}$ , Smp. 180°. Das Chlorjodomesitylen,  $\text{C}_6\text{HCl}(\text{CH}_3)_3\text{JO}$ , aus dem Chlormesityljodidchlorid,  $\text{C}_6\text{HCl}(\text{CH}_3)_3\text{JCl}_2$ , erhalten. Aus dem Chlorjodomesitylen,  $\text{C}_6\text{HCl}(\text{CH}_3)_3\text{J}(\text{O}_2\text{C} \cdot \text{CH}_3)_2$ , Smp. 169°. Aus dem Mesitylen,  $\text{C}_6\text{HCl}(\text{CH}_3)_3\text{JO}_2$ , Smp. 222°. Lw.

Willgerodt und Peter Schlösser. Über  $\alpha$ -Naphtyljodid- $\alpha$ -Jodosonaphtalin,  $\alpha_1\alpha_1$ -Dijod- $\alpha_2\alpha_2$ -dinaphtyl,  $\alpha$ -Naphtylphenylhydroxyd und Derivate derselben<sup>1)</sup>. — Als Ausgangsmaterial diente nach Noeltings Vorschrift<sup>2)</sup> dargestellte  $\alpha$ -Jodnaphtalin. Das  $\alpha$ -Naphtyljodidchlorid,  $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{JCl}_2$ , aus dem Jodnaphtalin erhalten, ist, je nach dem Lösungsmittel, in dem es dargestellt wird, sehr verschieden lange haltbar. Daher wurden die Zersetzungspp. 49 und 56° gefunden. Es zers. sich unter Entw. von  $\text{HCl}$  und  $\text{J}$ . Nach einem langen Stehen der Zersetzungsprodd. scheidet sich das Naphtalintetrachlorid,  $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{Cl}_4$ , Smp. 131°, ab. In größerer Menge bildet sich hierbei das  $\alpha_1$ -Jod- $\alpha_2$ -chlornaphtalin,  $\text{C}_{10}\text{H}_6\text{JCl}$  (1:4), Smp. über 300°. Aus ihm entsteht beim Behandeln mit  $\text{Cl}$  in Eis- $\alpha_2$ -Chlor- $\alpha_2$ -naphtyljodidchlorid, das durch  $\text{NaOH}$   $\alpha_1$ -Jodosonaphtalin gibt, welches ein sehr unbeständiges Acetat liefert. Das  $\alpha$ -Jodosonaphtalin,  $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{JO}$ , ist schon früher dargestellt worden. Seine Salze wurden erhalten: Acetat,  $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{J}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$ , Zersetzungsp. 192° (korr.); basisches Nitrat,  $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{J}(\text{OH})(\text{NO}_3)$ , Zersetzungsp. 192° (Chlf.). In anderen Lösungsmitteln läßt es sich nicht unzers.

Basisches Sulfat,  $(\text{C}_{10}\text{H}_7\text{J} \cdot \text{OH})_2\text{SO}_4$ , hat keinen konstanten Schmp., 57, 67 und 81°. Beim Behandeln des  $\alpha$ -Jodosonaphtalins mit  $\text{H}_2\text{O}$  bei gewöhnlicher Temperatur entstehen  $\text{HJO}_3$ , Jodnaphtalin und Kohlenwasserstoff, dessen Zus. nicht festgestellt wurde, nach  $5\text{C}_{10}\text{H}_7\text{JO} + \text{H}_2\text{O} = 2\text{HJO}_3 + 3\text{C}_{10}\text{H}_7\text{J} + (\text{C}_{10}\text{H}_7)_2$  (?). Erhalten kann das basische Sulfat des  $\alpha$ -Jodosonaphtalins auf etwa 37° in einem Lösungsmittel, so beginnt eine sehr heftige Rk., die



Temperatur steigt auf  $80^{\circ}$  und es bildet sich das  $\alpha_1\alpha_1$ -Dijod-dinaphtyl, Smp.  $238,6^{\circ}$  (korr.), welches bei der Reduktion mit Na-Am Dinaphtyl liefert. Die Dijodverb. bildet sich auch beim Eintragen  $\alpha$ -Jodosonaphtalins in konz.  $H_2SO_4$ . Bei der Einw. von Cl auf Dijoddinaphtyl in Chlf. kann man entweder das  $\alpha_1\alpha_1$ -Dinaphtylen-dijodidchlorid,  $(C_{10}H_8)_2J(JCl_2)$ , beginnt bei  $130^{\circ}$  weiß zu werden, zers. sich bei  $188$  bis  $190^{\circ}$ , oder das  $\alpha_1\alpha_1$ -Dinaphtylen- $\alpha_2\alpha_2$ -dijodidchlorid,  $(C_{10}H_8JCl_2)_2$ , Zersetzungsp. etwa  $124^{\circ}$ , erhalten. —  $\alpha$ -Naphtylphenyljodiniumhydroxyd,  $(C_{10}H_7)(C_6H_5)JOH$ , ist nur in Lsg. bekannt. Seine Salze sind: Chlorid,  $(C_{10}H_7)(C_6H_5)J.Cl$ , Smp. Bromid,  $(C_{10}H_7)(C_6H_5)J.Br$ , Smp.  $179^{\circ}$ ; Jodid,  $(C_{10}H_7)(C_6H_5)J.I$ , Explosionsp.  $176^{\circ}$ ; Nitrat,  $(C_{10}H_7)(C_6H_5)J.NO_3$ , Zersetzungsp.  $188^{\circ}$ ; Chloroplatinat,  $[(C_{10}H_7)(C_6H_5)JCl]_2PtCl_4$ , Zers. beginnt bei  $150^{\circ}$  und ist bei  $150^{\circ}$  vollständig; Hg  $Cl_2$ -Doppelsalz,  $(C_{10}H_7)(C_6H_5)HgCl_2$ , Smp.  $145^{\circ}$ .

### Nitroso- und Nitroderivate.

Badische Anilin- und Sodafabrik in Ludwigshafen. Verfahren zur Darstellung von Nitroso- und Nitroverbindungen primären aromatischen Monaminen. [D. R.-P. Nr. 110575]<sup>1)</sup>. — das im Patente Nr. 105857 beschriebene Umwandlungsprod. der Überschwefelsäure kann man die Amidogruppe aromatischer primären Monamine in die Nitroso- bzw. Nitrogruppe überführen. Bei vollständiger Umwandlung des Persulfats treten die sonst durch Persulfate gebildeten orangebraunen und hochmol. Oxydationsprod. nicht mehr auf.

Angelo Angeli und Francesco Angelico. Über eine Reihe von Nitrosoderivate<sup>2)</sup>. — Die Vff. haben schon früher gezeigt, daß Nitrohydroxylamin unter Umständen glatt in  $HNO_2$  und monomolekulare salpetrige Säure,  $N.OH$ , zerfällt. Für letztere schlagen sie nun den Namen Nitroxyl vor. Es wurde zwar im freien Zustande noch erhalten, verbindet sich aber nicht nur mit Aldehyden und Sulfonverbindungen, sondern, wie die Vff. konstatieren, auch mit Nitrosoderivaten. Nitrosobenzol z. B. reagiert mit dem Na-Salz des Nitrohydroxylamins sehr leicht unter Abspaltung von  $NaNO_2$  und Bildung von Nitrophenylhydroxylamin, gemäß der allgemeinen Gleichung  $R.NO + NO(OH):Na \rightarrow R.NO.OH + R.NO:N(OH)$ . Die Bildung des Nitrophenylhydroxylamins ist analog derjenigen der Benzoesäure (aus Benzaldehyd). Nitroxyl verhält sich somit wie ein zweiwertiges Element und dürfte in Form eines dem Ozon entsprechenden Polymeren,  $(NOH)_3$ , existieren und fähig sein.

Eug. Bamberger. Über die Einwirkung wässriger Natronlauge auf Nitrosobenzol<sup>3)</sup>. — Wäss.  $NaOH$  wirkt in der Wärme sehr rasch in der Kälte erheblich langsamer auf Nitrosobenzol ein. Es findet eine Reihe von sich gegenseitig ergänzenden Reduktions- und Oxydationsprozessen statt, daneben in geringem Grade intramol. O-Verschiebungen, welche die Bildung von Phenolen zur Folge haben. Folgende

<sup>1)</sup> Patentbl. 21, 759. — <sup>2)</sup> Accad. dei Lincei Rend. [5] 9, II, 44—45. — <sup>3)</sup> Ber. 33, 1939—1957.

dd. wurden beobachtet: *Azoxylbenzol*, *Nitrobenzol*, *Anilin*, *p-Nitrosobenzol*, *o-Amidophenol*, *p-Amidophenol*, HCN, NH<sub>3</sub>, sowie vier bis jetzt bekannte Säuren: *o-Oxyazobenzol*, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> · N<sub>2</sub> · C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>(OH)<sub>[1, 2]</sub>, *o-Oxyazoxybenzol*, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> · N<sub>2</sub>O · C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>(OH)<sub>[1, 2]</sub>, *Iso-o-oxyazoxybenzol*, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> · N<sub>2</sub>O · C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>(OH)<sub>[1, 2]</sub>, *p-Oxyazoxybenzol*, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> · N<sub>2</sub>O · C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>(OH)<sub>[1, 4]</sub>. Azoxylbenzol ist unter allen Umständen das Hauptprod. Bei 100° entsteht Nitrobenzol, bei Zimmertemperatur viel p-Nitrosophenol und fast keine Säuren. Anilin und die Amidophenole entstehen in so geringen Mengen, daß sie nur bei größeren Versuchen nachgewiesen werden können. Harzbildung ist niemals zu vermeiden, auffallenderweise ist selbe in der Kälte viel reichlicher als bei 100°. Die Trennung der Säuren (s. oben) ist sehr schwierig und beruht auf ihrer verschiedenen Löslichkeit in P. Ä., dem verschiedenen Verhalten bei der Dampfdest. und der verschiedenen Löslichkeit ihrer Cu-Salze in A. *o-Oxyazobenzol*, C<sub>12</sub>H<sub>10</sub>N<sub>2</sub>O, orangefarbene, seidenglänzende Nadeln, Smp. 82,5 bis 83°, unl. in organischen Lösungsmitteln, wl. in W., l. in verd. Alkalien, mit Wasserdämpfen leicht flüchtig. *Cu-Salz*, (C<sub>12</sub>H<sub>9</sub>N<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>Cu, rötlich-schwarze Nadeln, Smp. 225 bis 226° (Zers.) Die Reduktion des *Oxyazobenzols* mit Zn-Staub ergab o-Amidophenol, Smp. 173°, und Anilin. — *o-Oxyazoxybenzol*, C<sub>12</sub>H<sub>10</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, goldgelbe, seidenglänzende Nadeln, Smp. 75,5 bis 76°, wl. in P. Ä. und W., l. in wäss. NaOH und Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, mit Wasserdampf flüchtig, hat nur schwach chromogene Eigenschaften, wird in alkalischer Lsg. durch KMnO<sub>4</sub> zu Isodiazobenzolsalzsäure oxydiert, bei der Reduktion gibt es Anilin und o-Oxyazobenzol. — *Iso-oxyazoxybenzol*, C<sub>12</sub>H<sub>10</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, goldgelbe, stark lichtbrechende, feine Nadeln, Smp. 108 bis 108,5°, wl. in P. Ä., W. und kaltem A., kaum l. in NH<sub>3</sub> und wäss. Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, mit Wasserdampf flüchtig. Färbt Seide rot, wird durch KMnO<sub>4</sub> viel schwerer oxydiert als die isomere o-Verb. — *p-Oxyazoxybenzol*, C<sub>12</sub>H<sub>10</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, gelbe, seidenglänzende Nadeln, Smp. 115,5°, in P. Ä. sehr wl., mit Wasserdämpfen kaum flüchtig, färbt Seide gelblich, wird durch KMnO<sub>4</sub> leicht zu Isodiazosalz oxydiert und gibt bei der Reduktion neben Anilin und p-Amidophenol, Smp. 183 bis 184°, viel Harz und Farbstoff. — Die Literaturangaben für das *p-Nitrosophenol*, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>(OH)(NO), sind teilweise inkorrekt. Es ist gelblichweiß, in Ätzalkalien mit braunroter, in Ä. oder Aceton hellgrüner Farbe l. Nadeln, welche sich, in ein auf 115° geheiztes Öl getaucht, von etwa 124° an unter schnell zunehmender Dunkelung zers. und, nachdem sie inzwischen ganz schwarz geworden sind, bei etwa 144° lebhaft aufschäumen. Sie geben mit Phenol und H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> Bertramms Rk. und entwickeln, mit verd. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> gekocht, Chinon. —  
Fa.

P. Drost. Über Nitroderivate von o-Dinitrosotoluol und o-Dinitrosoxytolyl<sup>1)</sup>. — *Nitro-o-dinitrosotoluol I*, C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>)(NO<sub>2</sub>)(NO)<sub>2</sub><sub>[1, 2, 3, 4]</sub>, entsteht beim Nitrieren von *1,3,4-Dinitrosotoluol* (D. der O<sub>2</sub> 1,48 oder 1,51), sowie aus *o-Nitro-p-toluidin*, indem dasselbe zu *o-Nitroimid* (feine, weiße Nadeln vom Smp. 68°), dieses durch

<sup>1)</sup> Ann. Chem. 313, 299—316; vgl. Drost, daselbst 307, 49; Zincke, daselbst, S. 32; Zincke und Schwarz, daselbst, S. 42 ff; JB. f. 1899, S. 1510—1511.



$\text{HNO}_3$  (D. 1,51) in das *Dinitroimid* (gelbliche Nadeln, Smp. 103° Gasentw.) übergeführt und letzteres im NaCl-Bade erhitzt wird. gelbe Kristalle, wl. in A., leichter in Bzl., Smp. 104° (Zers.). Beim Erhitzen in warmer NaOH und Ansäuern tritt Gasentw. auf, bei Behandlung mit  $\text{HNO}_3\text{--H}_2\text{SO}_4$  tritt eine weitere  $\text{NO}_2$ -Gruppe ein: *Dinitro-o-dinitrosotoluol*,  $\text{C}_6\text{H}(\text{CH}_3)(\text{NO}_2)_2(\text{NO})_2$  [1,2,6,3,4], aus  $\text{HNO}_3$  (D. 1,4), feine glänzende, gelbe Nadeln, wl. in Benzin, Smp. 133° (Zers.). Wird mit NaOH schon in der Kälte unter  $\text{NH}_3$ -Entw., durch A. und Eisessig erwärmen zers. Auch die Alkalicarbonate wirken zersetzend, so daß ein K- oder Na-Salz zu erhalten ist. — *Nitro-o-dinitrosotoluol II*,  $\text{C}_6\text{H}_5(\text{NO}_2)(\text{NO})_2$  [1,5,3,4] (?), wird erhalten, indem man 1,3,4-Nitro-p-toluolimid nitriert (unter Kühlung, mit  $\text{HNO}_3$  der D. 1,52, das leicht flüchtiges Gas) und das entstandene *Dinitro-p-diazotoluolimid*,  $\text{C}_7\text{H}_5\text{N}_4\text{O}_2$  im Wasserbade oder bei 110° im  $\text{H}_2\text{SO}_4$ -Bade erwärmt. Aus A. gelbe Blättchen, Smp. 145°, ll. in Bzl., weniger in A. und Benzin. In konz. NaOH lösen in NaOH und Ansäuern Gasentw. Läßt sich nicht weiter nitrieren. — *Nitro-o-dinitrosotoluol III*,  $\text{C}_6\text{H}_5(\text{CH}_3)(\text{NO}_2)(\text{NO})_2$  [1,4,2,3], entsteht aus *m-Nitro-o-toluidin*,  $\text{C}_6\text{H}_5(\text{CH}_3)(\text{NH}_2)(\text{NO}_2)$  [1,2,6], durch Umlagerung in *m-Nitro-o-diazotoluolimid*,  $\text{C}_7\text{H}_5\text{N}_4\text{O}_2$  (blaßgelbe, am Licht bleich werdende Nadeln, Smp. 69°), bzw. *m-Dinitro-o-diazotoluolimid*,  $\text{C}_7\text{H}_5\text{N}_4\text{O}_2$  (hellgelbe, nadelförmige Kristalle, Smp. 61°), und Erwärmen des letzteren im Wasserbade. Aus A. gelbe Blättchen, ll. in Eisessig und Bzl., Smp. 116°. Läßt sich nicht weiter nitrieren. — *Nitrodinitrosotoluol IV*,  $\text{C}_6\text{H}_5(\text{NO}_2)(\text{NO})_2$  [1,4,2,3] (?), wird erhalten durch Nitrieren von 1,2,3-Dinitrotoluol ( $\text{HNO}_3$  der D. 1,51, Eiskühlung). Aus Bzl. braune, harthäutige Kristalle, Smp. 162°, wl. in A. und Bzl., unl. in gewöhnlichen Lösungsmitteln, durch heißen A. zers. Gibt mit  $\text{HNO}_3\text{--H}_2\text{SO}_4$  *Dinitrodinitrosotoluol*,  $\text{C}_6\text{H}(\text{CH}_3)(\text{NO}_2)_2(\text{NO})_2$  [1,4,6,2,3] (?), aus Bzl. nadelförmige Kristalle, Smp. 122 bis 123° (Zers.), durch heißen Eisessig zers., mit NaOH schon in der Kälte  $\text{NH}_3$ -Entw. — *Nitrodinitroxylol*,  $\text{C}_6\text{H}(\text{CH}_3)_2(\text{NO}_2)(\text{NO})_2$  [1,3,2,4,5] oder [1,3,6,4,5], entsteht aus 1,3-Dinitro-m-xylol durch Nitrieren und mehrstündiges Erhitzen, oder aus erhaltenen *Dinitroprod.* (weiße, am Licht sich gelblich färbende Blättchen, Smp. 82°) auf 110°, ferner auch durch Nitrieren von 1,3,4,5-Tetranitro-m-xylol. Aus Bzl. gelbe Nadeln, ll. in Eisessig, schwieriger in A. Smp. 116°. In NaOH und  $\text{NH}_3$  beim Erwärmen mit brauner Farbe. Die zweite  $\text{NO}_2$ -Gruppe ließ sich nicht einführen. — *Nitrotolulylenfuran*,  $\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)(\text{NO}_2)(\text{N}_2\text{O})$  [1,2,3,4] oder [1,4,3,4], aus *Tolulylenfuran* mit  $\text{HNO}_3$  (1,48) in der Kälte. Aus Benzin gelbliche Nadeln, unl. in A. Smp. 83°. Wird durch verd. Säuren nicht angegriffen, durch NaOH und  $\text{NH}_3$  zers. — *Dinitroamidokresol*,  $\text{C}_6\text{H}(\text{CH}_3)(\text{OH})(\text{NO}_2)_2(\text{NH}_2)$  [1,2,3,4], entsteht aus *Dinitro-p-diazotoluolimid* (s. oben) und konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Rotes Pulver, aus kochendem W. kleine, feine Nadeln, Smp. 172° (Zers.), in A. unl. W. wl. *Acetylderivat*,  $\text{C}_6\text{H}_2\text{N}_3\text{O}_6$ , gelbe Kriställchen, Smp. 171°. — *Nitroamidokresol* aus *Dinitro-o-diazotoluolimid* und konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{C}_6\text{H}_2(\text{OH})(\text{NO}_2)_2(\text{NH}_2)$  [f,4,3,5,2] oder [1,6,3,5,2], gelbes Pulver, aus kochendem W. Nadelchen. — Beim Nitrieren von Nitro-p-diazotoluolimid (s. oben) entsteht neben dem Dinitroimid eine geringe Menge einer *Verb.*  $\text{C}_7\text{H}_5\text{N}_4\text{O}_2$ , wahrscheinlich  $\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)(\text{NO}_2)_2(\text{NHOH})$  [1,3,5,4], von ersterem durch Erhitzen in dem sie leichter, oder durch Bzl., in dem sie schwerer l. ist, zu trennen.

arte, glänzende Kristalle, Smp. 146° (Zers.), in kochen-  
unl. *Acetylderivat* (?), gelbliche Kriställchen, Smp. 142°,  
Substanz nicht näher untersucht.

Fa.

und P. Berti. Über das Verhalten der in Ameisensäure  
derivate. Zweite Mitteilung<sup>1)</sup>. — Lagg. von *Trinitro-*  
 $(\text{CH}_3)_2(\text{NO}_2)_3$ , *o*-, *m*- und *p*-*Chlornitrobenzol*,  $\text{C}_6\text{H}_4\text{ClNO}_2$ ,  
*nitrobenzoesäure*,  $\text{C}_7\text{H}_5\text{NO}_4$ , *o*-, *m*- und *p*-*Nitrobenzoesäure*,  
 $\text{H}_7\text{NO}_4$ , in Ameisensäure wurden kryoskopisch, solche von  
*benzol*,  $\text{C}_6\text{H}_3\text{N}_3\text{O}_6$ , *2,4,6-Trinitroanisöl*,  $\text{C}_7\text{H}_5\text{N}_3\text{O}_7$ , *Di-*  
 $\text{C}_6\text{H}(\text{CH}_3)_2(\text{NO}_2)_2$ , *Trinitromesitylen*,  $\text{C}_6(\text{CH}_3)_3(\text{NO}_2)_3$ ,  
untersucht, nachdem durch Versuche mit  $\beta$ -Naphtol und  
r die Ameisensäure  $K = 34$  gefunden war. Die frühere  
ur die Nitroderivate mit einem beweglichen H-Atom in  
g. dissoziiert werden, wurde bestätigt gefunden: *Trinitro-*  
*Trinitromesitylen* werden stark dissoziiert, *Trinitromesitylen*  
Zahlen. Dagegen zeigte die Erstarrungskurve des *o*-Nitro-  
aß die Dissoziation nicht, wie die Vff. früher annahmen,  
nung von Additionsverb. zurückzuführen ist. Die Vff.  
auf die V. Meyersche Hypothese zurück, daß sie durch  
tronegativen Nitrogruppen in Verb. mit den H-Atomen  
es verursacht wird.

Fa.

s. Zur Kenntniss der elektrochemischen Reduktion aroma-  
trokörper in schwach alkalischer Lösung<sup>2)</sup>. — Vf. gibt  
egenstand eine systematische Zusammenstellung der Er-  
eröflichten und nicht veröffentlichten Untersuchungen.  
ert Azoxybenzol, Azobenzol, Hydrazobenzol und Benzidin.  
ibt *o*-Azotoluol, *o*-Hydrazotoluol und *o*-Tolidin. Analog  
*p*-*Nitrotoluol*, während aus *p*-*Nitrotoluol* *p*-Azotoluol,  
und *p*-Hydrazotoluol erhalten werden. Aus *p*-*Nitro-*  
man *p*-Azoxy-*o*-xylol, *p*-Azo-*o*-xylol, *p*-Hydrazo-*o*-xylol.  
rodd. entstehen aus *p*-*Nitro-m*-xylol. Aus *o*-*Nitrobenzyl-*  
an *o*-Azoxybenzylanilin, *o*-Azobenzylanilin, *o*-Hydrazo-  
di-*w*-phenylamino-*o*-tolidin, während *p*-Nitrobenzylanilin  
nzyanilin gibt. Aus *Nitrotolylaminophenylmethan* resul-  
Azo- und Hydrazotolylaminophenylmethan. *m*-*Nitroleuko-*  
ibt *m*-Azoxyleukomalachitgrün. *o*-*Nitrodiphenyl* liefert  
yl. Mit besserer Ausbeute als in der *o*-Reihe erhält man  
enyl die entsprechende Azoxyverb. neben wenig *p*-Amino-  
-*Chlornitrobenzol* entstehen *o*-Dichlorazoxybenzol, *o*-Chlor-  
phenol, *o*-Dichlorhydrazobenzol und *o*-Dichlorbenzidin.  
enzol liefert *m*-Dichlorazoxy-, azo-, hydrazo-benzol und  
idin. Das *p*-*Chlornitrobenzol* gibt nur Azo-, Azoxy- und  
Aus *p*-*Dichlornitrobenzol* bilden sich Tetrachlorazo-, hydr-  
zol, *p*-Dichloranilin, Chloraminophenol und *s*-Tetrachlor-  
mnitrobenzol gibt *o*-Dibromazoxybenzol und *o*-Dibromazo-  
der Azo- und Azoxyverb. gibt *m*-*Bromnitrobenzol* noch

im. ital. 30, II, 317—326; Accad. dei Lincei Rend. [5] 9, I,  
Mitteilung: Accad. dei Lincei Rend. [5] 9, I, 273; dieser  
Zeitschr. Elektrochem. 7, 133—138, 141—146.



umfangreichen Arbeit ein theoretischer Teil spezieller Art, in dem die Bedingungen der *Nitrobenzolreduktion* in alkoh.-alkalischer Lsg. betrachtet werden. Dann folgt die Beschreibung der Versuchsanordnung und der Arbeitsweise. Geprüft wurde, um die Beziehungen von Konz., Potential und Stromstärke experimentell zu ermitteln, 1. die Beziehung von Stromstärke zu Nitrobenzolkonz. bei konstantem Potential, 2. die Nitrobenzolkonz. zu Potential bei konstanter Stromstärke und 3. die von Potential zu Stromstärke bei konstanter Nitrobenzolkonz. Nach Vf. ist das Ergebnis dieser Arbeit, daß für die elektrolytische Reduktion des Nitrobenzols in alkalischer Lsg. die theoretisch für Zimmertemperatur abgeleitete Formel  $E = 0,0436 \log \frac{I}{C_{\text{NO}_2}} - \text{konst.}$  in ihren drei Einzelstücken  $\varepsilon = 0,0436 \log I - \text{konst.}$ ,

$$\varepsilon = 0,0436 \log \frac{10}{C_{\text{NO}_2}} - \text{konst. und } \frac{I}{C_{\text{NO}_2}} = \text{konst.}$$

bestätigt wurde. Die Formel ist abgeleitet aus der Nernstschen Formel für den Potentialsprung an einer Elektrode, dem Massenwirkungsgesetz und der Annahme, daß die Kathode als eine feste Lsg. des reduzierenden Agens zu betrachten ist, während die Kathodenlauge eine flüssige Lsg. des Depolarisators darstellt. Sämtliche Teilfunktionen wurden an blankem Pt geprüft. Die Funktion  $\varepsilon = 0,0436 \log \frac{10}{C_{\text{NO}_2}} - \text{konst.}$  läßt sich auch mit Erfolg auf die Beobachtungen an platinisiertem Pt in alkalischer und an blankem Pt in saurer Lsg. anwenden. In obigen Formeln bedeutet  $\varepsilon$  die Spannung,  $I$  die Stromstärke und  $C_{\text{NO}_2}$  die Konz. des Elektrolyten an Nitrobenzol. Tr.

F. Haber und C. Schmidt. Über den Reduktionsvorgang bei der elektrischen Reduktion des Nitrobenzols<sup>1)</sup>. — Vff. haben die von Haber gemachte Annahme, daß Phenylhydroxylamin als Zwischenprod. bei der Reduktion von *Nitrobenzol* in alkalisch-alkoh. Lsg. sich bildet, experimentell geprüft. Sie erhielten *Phenylhydroxylamin*, als sie Nitrobenzol in ammoniakalischer alkoh. Lsg. in Ggw. von Chlorammon red. Die Menge des Phenylhydroxylamins betrug 38 Proz. der Stromausbeute. Das bei der Reduktion von Nitrobenzol in alkalischer Lsg. auftretende *Azobenzol* ist nicht als Reduktionsprod. des Azoxybenzols anzusehen, sondern bildet sich gemäß der folgenden Gleichung:  $2 \text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2 + 3 \text{C}_6\text{H}_5\text{NH} \cdot \text{NHC}_6\text{H}_5 = \text{C}_6\text{H}_5\text{N} \cdot \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 + 3 \text{C}_6\text{H}_5\text{N} : \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 + 3 \text{H}_2\text{O}$ . Die Einw. von Nitrobenzol auf alkoh. neutrale Lsg. von Hydrazobenzol ist sehr gering, auf ammoniakalische Lsg. schwach, auf alkalische Lsg. fast quantitativ. Nach Möller<sup>2)</sup> soll bei der Elektrolyse alkoh.-alkalischer Nitrobenzollsg. auch *Carbylamin* auftreten. Vff. haben diesen Punkt zwar nicht näher untersucht, konnten aber trotzdem das Auftreten sehr kleiner Mengen übel riechender Prodd. bei der Elektrolyse mit Diaphragma wahrnehmen. Durch die vorliegende Arbeit werden

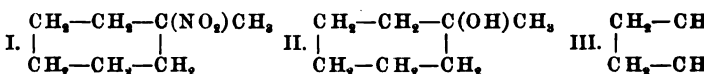
<sup>1)</sup> Zeitschr. physik. Chem. 32, 271—287. — <sup>2)</sup> Zeitschr. Elektrochem. 5, 463; vgl. JB. f. 1899, S. 1516.

die von Haber über den Reduktionsmechanismus in alkalischen von Nitrobenzol gegebenen Darlegungen bestätigt.

F. Haber. Über die elektrolytische Reduktion der Nitro- — Den experimentellen Teil der Abhandlung hat Vf. im wesentlichen in früheren Publikationen niedergelegt. Der Reduktions derselbe wie bei der chemischen Reduktion: Nitrobenzol,  $C_6H_5NO$ , Nitrosobenzol,  $C_6H_5 \cdot NO$ , Phenyl- $\beta$ -hydroxylamin,  $C_6H_5 \cdot NHOH$ ,  $C_6H_5 \cdot NH_2$ . Alle übrigen bei der elektrolytischen Reduktion des *benzols* bisher beobachteten Körper verdanken ihre Entstehung diesen sekundären Prozessen, welche in den obigen Stufengang eingreifen. Diese sekundären Prozesse zustande kommen, wird eingehend geschildert und der Gesamtmechanismus des Reduktionsvorganges, sowohl chemischen, als auch vom elektrochemischen Standpunkt aus vollständig dargestellt.

Paul Goldberger. Über die Anwendung der reduzierenden Wirkung hydroschwefliger Säure<sup>2)</sup>. — Nitrokörper, welche nitril- oder basische Gruppen enthalten, lassen sich durch *nascierende schweflige Säure* besonders glatt red. Man löst sie in Bisulfitsäure in diese Lsg. Zn-Staub ein, übersättigt mit  $Na_2CO_3$  und säuert mit geengte Filtrat mit Essigsäure an. *p-Nitrophenol* gibt *p-Aminphenol*, *p-Nitranilin* *p-Phenylendiamin*, *o-Nitrobenzoesäure* *Anthranilsäure* in 80 bzw. 77 bzw. 90 Proz. Bei neutralen Nitrokörpern, wie *Dinitrobenzol*, versagt die Rk.

Wl. Markownikow und Wl. Tscherdynzew. Aus der Reihe der cyclischen Verbindungen. Über einige tertiäre Heptanaphthenderivate. Kurze Mitteilung<sup>3)</sup>. — Das tertiäre Nitroheptanaphthendinitrid Sdp.<sub>40</sub> 109 bis 110°, D.<sub>4</sub><sup>20</sup> 1,0367, D.<sub>4</sub><sup>20</sup> 1,025, terpenähnlich, erstarrt zu einer glasartigen Masse vom Smp. — 71°. Das entsprechende tertiäre Amin, Sdp. 141°, erstarrt zu einer glasartigen Masse vom Smp. — 96°. Seine Salze sind l. Schwerer l. ist das Sulfat (Tafel 1), das Oxalat (Blättchen). Smp. des HCl-Salzes 256 bis 257°. Das Platinat enthält ein Mol. Kristallwasser und kristallisiert in prächtig ziegelroten Oktaëdern und Tetraëdern. Das Chloraurat (Natriumsalz) schwerer l., das Bromaurat,  $C_7H_{13}NH_3BrAuBr_3$ , ziemlich schwer l. kaltem W., flache, dunkelbraune Nadeln. Das tertiäre Heptanaphthendinitrid wurde aus dem Amin durch  $NaNO_2$  erhalten, Smp. 12°, Sdp. 109° (unter teilweiser Veränderung).



Das entsprechende tertiäre Chlorid, Sdp.<sub>40</sub> 53 bis 55°, Sdp.<sub>760</sub> 151° (unter starker Zers.) Neben dem Naphthen wurde aus dem tertiären Amin noch das  $\alpha$ -Naphthylen (1:2) (III), Sdp.<sub>747</sub> 108°, erhalten. Die geringe Menge des Alkohols und seines Chlorids ließ nicht die Frage beantworten, weshalb sich der Alkohol bei der Dest. isomerisiert.

<sup>1)</sup> Zeitschr. angew. Chem. 1900, S. 433—439. — <sup>2)</sup> Österr. Chem. Ztg., 3, 470; Ref. Chem. Centr. 71, II, 1014. — <sup>3)</sup> J. russ. phys.-chem. Ges., 302—303.

wird noch weiter untersucht werden, ob nicht das Chlorid ein Gemisch von zwei Strukturisomeren ist.

Lw.

M. Konowalow. Über die Salze von Nitroverbindungen mit Stickstoffbasen. Die Möglichkeit der Trennung der Nitroverbindungen verschiedener Typen. Erste (vorläufige) Mitteilung<sup>1)</sup>. — Angesichts des großen Interesses, welches jetzt die Salze der Nitroverb. erwecken, teilt er Vf. die vorläufigen Resultate seiner Versuche mit. 1. Die  $\text{NH}_4$ -Salze der primären und sekundären Nitroverb. lassen sich sehr leicht durch Umsetzung der *K*- und *Na*-Salze dieser Verb. mit  $\text{NH}_4\text{Cl}$  erhalten. Sie sind gewöhnlich weniger in W. l. als die *K*- und *Na*-Salze und lassen sich außerdem durch  $\text{NH}_4\text{Cl}$  aussalzen. Interessanter ist eine andere Bildungsweise der  $\text{NH}_4$ -Salze, nämlich durch Einw. einer alkoh. Lsg. von  $\text{NH}_3$  auf die Nitroverb. Es wurde gefunden, daß *Diphenylnitromethan*,  $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{CHNO}_2$ , *primäres Nitromesitylen*,  $\text{C}_6\text{H}_5(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{NO}_2$ , *Phenylnitromethan*,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{NO}_2$ , *primäres Nitro-p-xylol*,  $\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{NO}_2$ , unter Erwärmen schnell und vollständig mit einer alkoh.  $\text{NH}_3$ -Lsg.  $\text{NH}_4$ -Salze bilden. Das *primäre Nitroäthan*, *Nitromethan*, *Nitropentan*, *Nitrodisoamyl* und *Nitromenthon* reagieren nur langsam und ohne Erwärmen mit der alkoh.  $\text{NH}_4$ -Lsg. Das *sekundäre Nitrohexamethylen* und das *sekundäre Diäthylmethylnitroäthan*,  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{CH}.\text{CH}(\text{NO}_2).\text{CH}_3$ , reagieren mit dieser Lsg. äußerst langsam oder gar nicht. Es könnte also diese Rk. als Trennungsmethode für die verschiedenen Typen der Nitroverb. verwendet werden. 2. Das Piperidin reagiert sehr energisch unter Wärmeentw. mit den oben erwähnten phenylierten Nitroverb., mit den übrigen aber sehr langsam und unvollständig. Es ist also möglich, mit Hilfe des Piperidins die phenylierten Nitroverb. von den übrigen zu trennen. Vf. analysierte zwei *Piperidinsalze*: des *Diphenylnitromethans*,  $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{CHNO}_2.\text{NHC}_5\text{H}_{10}$ , und des *primären Nitromesitylens*,  $\text{C}_6\text{H}_5(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{NO}_2.\text{NHC}_5\text{H}_{10}$ . Die Piperidinsalze kristallisieren gut, sind unl. in kaltem P. Ä., ll. in heißem A. — Beim Erhitzen des trockenen  $\text{NH}_4$ -Salzes des Diphenylnitromethans über  $150^\circ$  scheiden sich Gase und  $\text{H}_2\text{O}$  ab und es bildet sich in fast theoretischer Ausbeute *Benzophenon*. Vf. meint, es werde vielleicht diese Rk. verallgemeinert werden und dazu dienen können, sekundäre Nitroverb. in Ketone zu verwandeln.

Lw.

A. F. Holleman. Studien über die gleichzeitige Bildung isomerer Substitutionsprodukte des Benzols<sup>2)</sup>. — Bei der Nitrierung des *Chlorbenzols* tritt die Nitrogruppe in o- und p-Stellung zum Cl-Atom, ebenso bei der Nitrierung der *m*-Chlorbenzoesäure. Es wurde nun untersucht, ob das Mengenverhältnis der o- und p-Verb. in beiden Fällen dasselbe ist. Beim Chlorbenzol wurde zu diesem Zweck der Erstarrungspunkt, sowie D.<sup>20</sup><sub>4</sub><sup>00</sup> (*o*-Nitrochlorbenzol 1,3052, *m*-Nitrochlorbenzol 1,3112, *p*-Nitrochlorbenzol 1,3092) des reinen Nitroprod. bestimmt und mit denjenigen bekannter Gemische von o- und p-Nitrochlorbenzol verglichen, bei der *m*-Chlorbenzoesäure wurden Lsgg. des gemischten Nitroprod. in Äzl. (Sdp. 80 bis  $82^\circ$ , D.<sup>25</sup> 0,8737) unter Zusatz gewogener Mengen einer Nitrochlor-m-benzoesäure-1,3,6 bzw. -1,3,2 auf ihre D.<sup>25</sup> geprüft.

<sup>1)</sup> J. russ. phys.-chem. Ges. 32, 73—75. — <sup>2)</sup> Rec. trav. chim. Pays-Bas 19, 188—203.

Die Nitrierung des Chlorbenzols ergab bei 0° 30,1 Proz. o-, 6 p-Prod., bei — 30° 26,9 Proz. o-, 73,1 Proz. p-Prod., dieje m-Chlorbenzoesäure bei 0° 11,4 Proz. o-, 88,6 Proz. p-Prod., b 11,5 Proz. o-, 88,5 Proz. p-Prod. Aus diesen Resultaten wird f Schluß gezogen: *Bei Einführung einer neuen Gruppe in ein substituierten Benzolkern wird der richtende Einfluß einer sc henden auf die neue Gruppe durch die Ggw. einer zweiten geändert.*

A. F. Holleman. Studien über die gleichzeitige Bildung Substitutionsprodukte des Benzols. Vierte Mitteilung. Nitrie Brombenzols<sup>1)</sup>. — Die Nitrierung wurde in der Weise ausgefü in ein Gemisch von 40 ccm HNO<sub>3</sub> (D. 1,48) und 10 ccm H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> bei 0° bzw. bei — 30° 29 g reines Brombenzol ganz allmählich z wurden. Unter diesen Bedingungen entsteht so gut wie gar kein prod. und nur eine minimale Menge (0,3 Proz.) m-Prod. De an o- und p-Nitrobrombenzol wurde aus dem Erstarrungspunkt o-Prod. 38°, p-Prod. 123,3°, eutektischer Punkt bei 33,5°. E erhalten bei 0° 37,6 Proz. o-, 62,1 Proz. p-, bei — 30° 34,4 65,3 Proz. p-Nitrobrombenzol. Bei der Nitrierung des Bromben steht also mehr o-Derivat als bei derjenigen des Chlorbenzols: auf p-Derivat kommen im ersten Falle 60,5 bzw. 52,7, im zweiten 4 36,4 Tle. o-Derivat. Das Verhältnis wird somit durch eine Temperaturänderung nicht geändert, ferner stehen merkwürd die obigen Verhältniszahlen unter sich in annähernd demselb hältnis wie die Mol.-Geww. des Chlor- und Brombenzols: 4 : 112,5 = 0,694; 112,5 : 157 = 0,716.

E. Bandrowski. Über die Einwirkung konzentrierter säure auf Brombenzol<sup>2)</sup>. — Bei obiger Rk. bildet sich außer o-Bromnitrobenzol stets auch 1,2,4-Bromdinitrobenzol. Es li p-Phenylendiamin, mit welchem die Mononitroderivate überha reagieren, das schon bekannte<sup>3)</sup> Dinitrophenylamidodiphenylam 177°, sowie Tetranitrodiphenyl-p-phenylendiamin, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>[NHC<sub>6</sub>H<sub>5</sub> dunkelrote, hochschmelzende Kristalle, unl. in den meisten mitteln und Säuren, aus Nitrobenzol umkristallisierbar. Reines nitrobenzol läßt sich aus dem rohen Nitrierungsprod. durch D isolieren oder man beseitigt das Dinitroprod. durch Behand Benzidin als unl. Dinitrophenylbenzidin. Auch die von Schö geblich aus o-Bromnitrobenzol und Benzidin erhaltene und als diphenylbenzidin angesprochene Substanz war trotz stimmender A zahlen Dinitrophenylbenzidin. o-Bromnitrobenzol und Benzidin überhaupt nicht aufeinander ein.

Alfred von Janson in Schloß Gerdaun, O.-P. Verfa Darstellung von o-Chlor-o-nitrotoluol. [D. R.-P. Nr. 107 50 Durch Einw. von Cl auf möglichst reines o-Nitrotoluol bei C

<sup>1)</sup> Rec. trav. chim. Pays-Bas [2] 19, 364—376. — <sup>2)</sup> Bulletin de l' des Sciences de Cracovie 1900, S. 193—198; Ref. Chem. Centr. 71, II, das vorangehende Referat. — <sup>3)</sup> Vgl. Nietzki u. Ernst, Ber. 23, f. 1890, S. 993. — <sup>4)</sup> Ber. 22, 964; JB. f. 1889, S. 936. — <sup>5)</sup> Patentb



chlorüberträgern, Behandeln des Rk.-Prod. mit Wasserdampf (vorteilhaft bei Ggw. von Natronlauge) und Abkühlen erhält man festes *o-Chlor-nitrotoluol*, Smp. 37°, welches von dem gleichzeitig entstehenden flüssigen Prod. getrennt werden kann. Weniger reines Nitrotoluol liefert den kristallisierten Körper in kaum nennenswerter Menge.

Oett.

Alfred von Janson in Schloß Gerdauen, O.-Pr. Verfahren zur Darstellung von *o-Chlor-o-nitrobenzylbromid*. [D. R.-P. Nr. 107 501]<sup>1)</sup>. — Durch Einw. von Br auf das feste *o-Chlor-o-nitrotoluol* (Smp. 37°) bei 160 bis 180° erhält man *o-Chlor-o-nitrobenzylbromid*, während bei Verwendung des flüssigen *o-Chlor-o-nitrotoluols* Chlorbromanthranilsäure erhalten wird. Wird das Bromieren bei Temperaturen unter 150° vorgenommen, so entsteht ein wahrscheinlich im Kern bromiertes Nebenprod. Die neue Verb. soll über einen Alkohol bzw. Aldehyd hinweg zur Darst. von *o-Chlorindigo* dienen.

Oett.

Frédéric Reverdin und Pierre Crepieux. Über Nitrierung des *m-Chlortoluols*<sup>2)</sup>. — *m-Chlortoluol* (aus *m-Toluidin* mittels der Sandmeyerschen Rk. erhalten) liefert mit  $\text{HNO}_3$  (D. 1,52) bei gewöhnlicher Temperatur ein Gemisch zweier *Mononitroderivate*,  $\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)(\text{NO}_2)_{[1,3,4]}$  und  $_{[1,3,6]}$ . Sie wurden nicht als solche isoliert, sondern zusammen red. und das Reduktionsprod. acetyliert. *m-Chlor-p-acetyluid*<sup>3)</sup>, weiße Nadeln, Smp. 114 bis 115°, wurde auch synthetisch aus *Acettoluid* (in Eisessiglg.),  $\text{HCl}$  und  $\text{NaClO}_3$  dargestellt. *m-Chlor-o-acetyluid*<sup>4)</sup>, kleine, warzenförmige Kristalle, Smp. 140°. Das Gemisch der Mononitroderivate, sowie auch das *m-Chlortoluol* selbst geben mit  $\text{NO}_2-\text{H}_2\text{SO}_4$  bei gewöhnlicher Temperatur *m-Chlordinitrotoluol*,  $\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)(\text{Cl})(\text{NO}_2)_2_{[1,3,4,6]}$ , gelbliche Nadeln, Smp. 91°, mit Wasserdämpfen leicht, Ausbeute 95,8 Proz. Teilweise Reduktion mit  $\text{SO}_2$  liefert *Chlornitroaminotoluol*,  $\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)(\text{Cl})(\text{NO}_2)(\text{NH}_2)$ , gelbe Blättchen, Smp. 120°. *Acetylderivat*, weißes, kristallinisches Pulver, Smp. 262°. Vollständige Reduktion mit  $\text{Sn} + \text{HCl}$  ergibt *Chlortoluyldiamin*,  $\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)(\text{Cl})(\text{NH}_2)_2_{[1,3,4,6]}$ , weiße Blättchen, ll. in W., Smp. 123°. *Monoacetylderivat*, dargestellt mittels Eisessig, weißes, kristallinisches Pulver, Smp. 170°. *Diacetylderivat*, dargestellt mittels Essigsäureanhydrid, weißes, kristallinisches Pulver, Smp. über 250°. *m-Chlordinitrotoluol* gibt, mit  $\alpha$ -Naphthylamin und Na-Acetat am Rückflußkühler erhitzt, nur ein *Additionsprod.*,  $\text{C}_{17}\text{H}_{14}\text{ClN}_3\text{O}_4$ , orangegelbe Nadeln, Smp. 98°, durch  $\text{HCl}$  leicht zu zers., mit denselben Substanzen im Rohr auf 160° erwärmt dagegen ein Kondensationsprod., *Dinitrotolyl-naphthylamin*,  $\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)(\text{NO}_2)_2(\text{NH}-\text{C}_{10}\text{H}_7)_{[1,4,6,3]}$ , metallisch glänzende, bräunliche Nadeln, Smp. 182°. Erhitzen des *m-Chlordinitrotoluols* mit *p-Amidophenol* und Na-Acetat im Rückflußkühler führt sofort zu einem Kondensationsprod.: *Dinitro-arytolylphenylamin*,  $\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)(\text{NO}_2)_2(\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{OH})_{[1,4,6,3]}$ , rote Kristalle, ähnlich der  $\text{CrO}_3$ , Smp. 194 bis 195°, welche beim Erhitzen mit  $\text{Na}_2\text{S} + \text{S}$  einen dem Immedialschwarz ähnlichen Farbstoff liefern. *Fa.*

<sup>1)</sup> Patentbl. 21, 185. — <sup>2)</sup> Ber. 33, 2505—2508; Bull. soc. chim. [3] 23, 88—839; Arch. ph. nat. [4] 10, 364—369. — <sup>3)</sup> Vgl. Wróblewsky, Ann. chem. 168, 196; JB. f. 1873, S. 355; Lellmann und Klotz, Ann. Chem. 31, 311; JB. f. 1885, S. 730. — <sup>4)</sup> Vgl. Lellmann und Klotz, a. a. O.



A. F. Holleman und B. R. de Bruyn. Über die Nitro-  
des Nitrobenzols<sup>1)</sup>. — Der Zweck der Arbeit war, die Mengenver-  
hältnisse festzustellen, in welchen sich die drei isomeren Dinitroben-  
zole bilden, sowie den absoluten Wert für die Konstanten der Reaktions-  
geschwindigkeiten. Die erhaltenen Gemische wurden in der Weise unter-  
sucht, daß gewogene Mengen derselben mit Äthylalkohol (7 Vol.-Proz.)  
behandelt wurden, welcher mit reinem o- und m- bzw. o- und p-  
Dinitrobenzol gesättigt war. Aus dem spez. Gew. der erhaltenen Lsg.  
(gemessen bei 25° mittels eines Ostwaldschen Pyknometers) läßt sich  
der Gehalt des Nitroproduktes an p- bzw. m- bzw. o-Nitrobenzol be-  
rechnen, wobei für die sehr geringe Menge der Nebenprodukte (hauptsächlich  
Nitrophenole) eine empirisch ermittelte Korrektur eingebracht ist. Folgende  
Resultate wurden erhalten:

	ortho-	para-	meta-
	Dinitrobenzol		
Nitrierung mit $\text{HNO}_3$ bei $0^\circ$ . . . . .	6,4 Proz.	0,25 Proz.	93,2
" " " $30^\circ$ . . . . .	8,1 "	1,0 "	90,9
" " $\text{HNO}_3\text{—H}_2\text{SO}_4$ bei $0^\circ$ . . . . .	4,8 "	1,7 "	93,5
" " " $40^\circ$ . . . . .	6,8 "	1,4 "	91,8

Bei höherer Temperatur entsteht somit mehr o- und p-Prod. a. niedriger. Immerhin ist die Menge beider beträchtlich niedriger bei der Nitrierung der Benzoësäure. *Somit dirigiert eine schon vorhandene Nitrogruppe eine neue Nitrogruppe mit größerer Kraft in die m-Stellung als eine Carboxylgruppe.* Zusatz von  $\text{H}_2\text{SO}_4$  vermindert die Menge des o- zugunsten des p-Prod. Ggw. von W. verzögert die Rk. wesentlich, ändert aber das Verhältnis der Isomeren nicht. Dieses Verhältnis bleibt während der ganzen Dauer der Rk. dasselbe. Die Rk. nach der Reaktionsgeschwindigkeit konnte nicht gelöst werden, weil die Legg. zu konz. sind und die entstehenden Prodd., W. und Dinitrobenz. zu sehr störend wirken.

**Aktiengesellschaft für Anilinfabrikation in Berlin.**  
fahren zur Darstellung von symmetrischem Dinitrochlorbenzol. [D. Nr. 108165]<sup>3)</sup>. — Läßt man Chlor auf Dinitrobenzol in der Wärme bei Ggw. eines Chlorüberträgers einwirken, so erhält man in gewöhnlicher Weise *symmetrisches Dinitrochlorbenzol*, das bisher nur durch Ersatz der Amidogruppe im Dinitranilin durch Chlor erhalten werden konnte.

P. Friedländer und C. v. Scherzer. Über einige Umlagerungen aromatischer Nitroverbindungen<sup>2)</sup>. — *Mononitronaphthalin*, in viel Essigsäure gelöst und mit der berechneten Menge  $\text{HNO}_3$  behandelt, liefert bei 20° quantitative Ausbeute ein Gemisch von 1,5- und 1,8-Dinitronaphthalin. Die Trennung geschieht durch Aceton oder Pyridin oder auch einmahl durch Erwärmen mit überschüssiger  $\text{H}_2\text{SO}_4$  auf 80° und Abkühlen. Nach dem Abkühlen lässt man auf 20° abkühlen, wobei sich das 1,5-Derivat fast vollständig abscheidet.

<sup>1)</sup> Rec. trav. chim. Pays-Bas [2] 19, 79–106; vgl. eine analoge über die Nitrierung der Benzoesäure, Rec. trav. chim. Pays-Bas [2] 18 JB. f. 1899, S. 1740. — <sup>2)</sup> Patentbl. 21, 271. — <sup>3)</sup> Mitt. Technol. Gewerb. Wien 1900, S. 11–32; Ref. Chem. Centr. 71, I, 409–411.

**1,8-Dinitronaphtalin** gibt mit  $\text{HNO}_3$ – $\text{H}_2\text{SO}_4$  in guter Ausbeute **1,3,8-Trinitronaphtalin**, Smp.  $218^\circ$ . Löst sich in Bisulfit unverändert auf, beim Erwärmen der Lsg. bildet sich **Nitroamidonaphtolsulfosäure**<sup>1)</sup>. Durch rauchende  $\text{H}_2\text{SO}_4$  wird das 1,8-Dinitronaphtalin bei  $100^\circ$  noch nicht verändert, bei  $200^\circ$  tiefgreifend zers. Erwärmt man es längere Zeit mit 5 bis 10 Tln.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (12 bis 23 Proz.  $\text{SO}_3$ ) auf  $40$  bis  $50^\circ$ , so geht es in **1,8,5-Nitronitrosonaphtol** über, welches sich über das Ca-Salz reinigen läßt. Es ist unl. in W., l. in A. mit rein gelber Farbe, ziemlich l. in Eisessig und Pyridin. Sein **Benzoylderivat** bildet lange, gelbe Nadeln vom Smp.  $210^\circ$ . In alkalischer Lsg. liefert es mit  $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$  **1,8-Dinitro-4-naphtol**, aus A. gelbe Kristalle, ll. in Aceton, wl. in W., Smp.  $230^\circ$ , letzteres beim Nitrieren mit verd.  $\text{HNO}_3$ : **1,3,8-Trinitro-4-naphtol** (**Naphtopikrinsäure**), aus Eisessig gelbe, metallglänzende Kristalle, ll. in A., wl. in W. und Ä., Smp.  $189^\circ$ , bei höherer Temperatur verpuffend, identisch mit dem Nitrierungsprod. aus Martiusgelb.  $\text{SnCl}_2 + \text{HCl}$  führen das 1,8,5-Nitronitrosonaphtol in ein **Diamidonaphtol** über, welches bei der Oxydation mit  $\text{FeCl}_3$  eine in roten Nadeln kristallisierende Verb., wahrscheinlich ein **Amidonaphtochinon** liefert. — **1,5-Dinitronaphtalin** verhält sich gegen rauchende  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ganz analog der 1,8-Verb. Das **Benzoylderivat** des betreffenden **Nitronitrosonaphtols** schm. bei  $193^\circ$ . Aus letzterem und  $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$  entsteht **1,5-Dinitro-4-naphtol**, aus verd. A. strohgelbe, lange Kristalle, Smp.  $135^\circ$ , durch verd.  $\text{HNO}_3$  überzuführen in **1,3,5-Trinitro-4-naphtol**, Smp.  $175^\circ$ . **1,5-Diamido-4-naphtol**, erhalten durch Reduktion des Nitronitrosonaphtols, Smp. des **Acetylderivats** (farblose Nadeln)  $245^\circ$ . Fügt man  $\text{FeCl}_3$  zur  $\text{HCl}$ -Lsg. des Diamidonaphtols, so färbt sie sich zunächst blau, worauf wiederum ein in roten Nadeln kristallisierendes **Amidonaphtochinon** entsteht. — Behandelt man eine Lsg. des 1,5-Dinitronaphtalins in  $\text{H}_2\text{SO}_4$  unterhalb  $40^\circ$  mit einer Lsg. von S in rauchender  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , so färbt sie sich blau und liefert mit  $\text{SnCl}_2 + \text{HCl}$  das **Sulfat** eines **Diamidodioxynaphtalins**. **Fa.**

Jacob Meisenheimer. Über Nitroanthracen<sup>2)</sup>. — Bei Einw. von  $\text{N}_2\text{O}_5$  (aus  $\text{HNO}_3$  und  $\text{As}_2\text{O}_5$ ) erhielten Liebermann und Lindemann<sup>3)</sup> zwei Körper, welche sie als **Salpetersäureanthracen**,  $\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{NO}_5\text{H}$ , und **Untersalpetersäureanthracen**,  $\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_4$ , ansprachen. Eine Verb., welche aus den beiden vorigen durch Behandlung mit  $\text{NaOH}$  entsteht, nannten sie **Nitrosoanthron**,  $\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}(\text{NO})$ . Nach den Untersuchungen des Vfs. sind die drei obigen Substanzen in Wirklichkeit **Dihydrnitroanthranol**,  $\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}(\text{NO}_2)$ , bzw. dessen **Salpetrigsäureester**,  $\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}(\text{ONO}) \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}(\text{NO}_2)$ , bzw. **Meso-nitroanthracen**,  $\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{C}(\text{NO}_2)$ . Letzteres gibt bei der Reduktion mit  $\text{SnCl}_2 + \text{HCl}$  in Eisessiglsg. **Mesoanthramin**<sup>4)</sup>, gelbe Blättchen, ll. in fast allen organischen Lösungsmitteln, in A. mit gelber

<sup>1)</sup> Vgl. D. R.-P. Nr. 76438, 79577. — <sup>2)</sup> Ber. 33, 3547—3549. — <sup>3)</sup> Ber. 33, 1584; JB. f. 1880, S. 498. — <sup>4)</sup> Vgl. Goldmann, Ber. 23, 2523; JB. f. 1890, S. 1011.

Farbe und grüner Fluoreszenz, Smp. unscharf. *Monoacety*  
 $C_{16}H_{12}NO$ , grünlche Nadeln, wl. in A. (mit blauer Fluorescen  
 273 bis 274°.

Julius Schmidt. Studien in der Phenanthrenreihe. I. Mi  
 Einwirkung von salpetriger Säure auf Phenanthren<sup>1)</sup>. — Be  
 leiten von  $N_2O_3$  (aus  $HNO_3$  und  $As_2O_3$ ) in eine Bzl.-Lsg. des  
*threns* (unterhalb 35°) entsteht *Bismononitrodihydrophenanth*  
 $NO_2 \cdot C_{14}H_{10} \cdot O \cdot C_{14}H_{10} \cdot NO_2$ , in würfelförmigen, fast weißen Kris  
 Smp. 154 bis 155° (Zers.). Löst sich am besten in Bzl. (Lö  
 etwa 1 : 250) und kristallisiert daraus unter Umständen mi  
 Kristallbenzol, wodurch der Smp. auf 134 bis 135° erniedrigt  
 Durch Kochen mit konz.  $HCl$  bzw.  $NaOH$  wird es kaum veränd  
 beim Erhitzen für sich auf 150 bis 160° oder mit konz.  $H_2SO_4$   
 es  $NO_2$  ab, die weiteren Rk.-Prodd. waren nicht zu fassen.  
 Kochen mit  $CH_3ONa$  wird es in ein *Mononitrophenanthren*,  $C_{14}H_9NO_2$   
 übergeführt, hellgelbe, glänzende Nadeln, Smp. 116 bis 117°, unl. in  
 Chlf., Aceton, wl. in A. und Ä., l. in kalter konz.  $H_2SO_4$ , mit  
 in heißer mit grüner Farbe. Das Mononitrophenanthren schei  
 von den drei bis jetzt bekannten<sup>2)</sup> verschieden zu sein. Als  
 Einw.-Prod. von Phenanthren und  $N_2O_3$  entsteht *Bismononitro*  
*phenanthren*,  $NO_2 \cdot C_{14}H_{10} \cdot C_{14}H_{10} \cdot NO_2$ , in Bzl. leichter l. als se  
 (s. oben) und daher aus der Mutterlauge bei langem Stehen er  
 Wl. in den üblichen Lösungsmitteln, aus A. hellgelbe, glänzende  
 chen, Smp. 199 bis 200° (Entw. von  $N_2O_3$ ). In kalter konz.  
 mit grünbrauner, in heißer mit grüner Farbe l. Gibt beim  
 auf 200 bis 205°  $HNO_2$  ab und geht in *Mononitrobisphenan*  
 $NO_2 \cdot C_{14}H_9 : C_{14}H_{10}$  über, aus Bzl. gelbe, glänzende, schief abgesc  
 Prismen, Smp. 210 bis 212°, wl. in A. und Ä., unl. in kalter, l. in  
 konz.  $H_2SO_4$  mit grüner Farbe. Beim Erwärmen mit  $C_2H_5ONa$   
 das Bismononitrodihydrophenanthren *Dinitrobisphenanthran*,  $NO_2$   
 $: C_{14}H_9 \cdot NO_2$ , schokoladenbraunes Pulver, sehr wl. in den gebräuchl.  
 Lösungsmitteln und daher nicht umzukristallisieren, Zers. geg  
 l. in konz.  $H_2SO_4$  mit blauer Farbe. Außer den beiden oben besch  
 Verbb. entstehen bei Einw. von  $N_2O_3$  auf Phenanthren auch Mo  
 Dinitrophenanthrene. Mono- und Dinitrobisphenanthrene (s. ob  
 die ersten Repräsentanten einer neuen Klasse ringförmiger Ver  
 C-Skelett besteht aus zwei Phenanthrenkernen, deren Brücken  
 unter Lsg. der Brückenbindung derartig miteinander verknüpft  
 daß sie einen Vierring bilden.

### Schwefelderivate der Kohlenwasserstoffe.

Ernst Lamberts in Berlin. Verfahren zur Darstellung  
 Sulfosäuren. [D. R.-P. Nr. 113784]<sup>3)</sup>. — Zur Darst. von Sulf  
 wird das durch Erhitzen von Bisulfit und  $H_2SO_4$  entstehende

<sup>1)</sup> Ber. 33, 3251—3260. — <sup>2)</sup> Vgl. G. A. Schmidt, Ber. 12, 1  
 f. 1879, S. 397. — <sup>3)</sup> Vf. nennt „*Phenanthran*“ den Rest  $C_{14}H_{10}$  des  
 phenanthrens,  $C_{14}H_{10}$ . — <sup>4)</sup> Patentbl. 21, 1380.

sulfat,  $[\text{MeH}_3(\text{SO}_4)_2]$ , verwendet. Das Prod. schm. bereits bei 95 bis 100°. Bei höherer Temperatur zerlegt es sich unter Abspaltung von  $\text{SO}_2$  und  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Dargestellt wurden *Benzolmono-, -di- und -trisulfosäure, Sulfanilsäure,  $\alpha$ - und  $\beta$ -Naphtalinsulfosäure.* Oett.

J. J. Blanksma. Eine allgemeine Methode, Sulfoderivate mit Hilfe von Disulfiden zu erhalten. (Vorläufige Mitteilung<sup>1)</sup>). — In Fortsetzung seiner Untersuchungen<sup>2)</sup> dehnte der Vf. seine Versuche mit  $\text{Na}_2\text{S}_2$  auf eine große Anzahl von Substanzen aus. Es wurden Disulfide erhalten, welche sich durch  $\text{HNO}_3$  zu Sulfosäuren oxydieren ließen. Auf diese Weise kann man zu Sulfosäuren gelangen, die sonst nur sehr schwer oder überhaupt nicht zu erhalten sind. Bei der Einw. von  $\text{Na}_2\text{S}_2$  gehen o-Dinitro-, o-Chlornitro- und o-Bromnitrobenzol in o-o-Dinitrodiphenyldisulfid,  $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{S} \cdot \text{S} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NO}_2$ , über, welches bei der Oxydation sich in o-Nitrosulfosäure überführen läßt. Das p-Chlornitrobenzol gibt die entsprechenden Derivate. Das Dichlor(brom-)nitrobenzol 1, 4, 2 und Chlor- und Bromdinitrobenzol-1, 2, 4 tauschen leicht ein Halogenatom bei der Einw. von  $\text{Na}_2\text{S}_2$  aus. Die erhaltenen Substanzen geben bei der Oxydation mit  $\text{HNO}_3$  die entsprechenden Sulfosäuren. Ebenso geben das Benzylchlorid und sein o-Nitroderivat Disulfide, welche sich aber nur zum Teil zu Sulfosäuren oxydieren lassen. Die Oxydation geht größtenteils bis zur Bildung einer Carboxylgruppe. Analog geben Allyl- und Äthylbromid Disulfide, von denen das letztere bei der Oxydation quantitativ Äthylendisulfosäure liefert. Aus Na-Monochloracetat entsteht das Disulfid  $\text{NaOOC} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{S} \cdot \text{S} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COONa}$ , das bei der Oxydation Sulfocessigsäure liefert. Es ist also der Schluß berechtigt, daß die Einführung einer Sulfogruppe durch die Vermittelung eines Alkalidisulfids eine ebenso häufig anwendbare Rk. ist, wie die Einführung einer  $\text{COOH}$ -Gruppe durch Vermittelung von  $\text{ClCN}$ . Die Untersuchung wird fortgesetzt. Lw.

F. Krafft. Über die Reindarstellung aromatischer Sulfosäuren<sup>3)</sup>. — Durch Dest. im Vakuum des Kathodenlichtes wurden verschiedene Sulfosäuren rein dargestellt: *Benzolsulfosäure*, Smp. 65 bis 66°, *p-Toluolsulfosäure* und *Brombenzolsulfosäure*. Auch verschiedene *Naphtalinsulfosäurederivate* waren auf diese Weise unzersetzt flüchtig. Bsch.

F. Krafft und W. Wilke. Über Isolierung von Sulfosäuren durch Vakuumdestillation<sup>4)</sup>. — Vf. zeigen, daß auch solche Sulfosäuren, welche bei vermindertem Drucke nicht unzers. sieden, im Vakuum der Quecksilberpumpe sich destillieren lassen. So geht im Vakuum des Kathodenlichtes die *Benzolsulfosäure*,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_3\text{H}$ , (Steighöhe der Dämpfe etwa 90 mm) bei 135 bis 137° über und zeigt dann den Smp. 65 bis 66°. Die *p-Chlorbenzolsulfosäure*,  $\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl} \cdot \text{SO}_3\text{H}$ , Sdp. 147 bis 148° (Steighöhe der Dämpfe 60 mm, Badtemperatur 175 bis 180°), Smp. 68°. Die *p-Brombenzolsulfosäure*,  $\text{C}_6\text{H}_4\text{Br} \cdot \text{SO}_3\text{H}$ , Sdp. 155° (Steighöhe der Dämpfe 60 mm), Smp. 102 bis 103°. Das *p-Toluolsulfochlorid*, Sdp. 80° (Steighöhe der Dämpfe etwa 95 mm, Badtemperatur etwa 100°), Smp. 69°. Die *p-Toluolsulfosäure*, Sdp. 146 bis 147° (Steighöhe der Dämpfe 65 mm,

<sup>1)</sup> Rec. trav. chim. Pays-Bas [2] 19, 111–114. — <sup>2)</sup> Procès verbal de la séance de l'acad. roy. d'Amsterdam 1899, S. 299. — <sup>3)</sup> Verh. d. Vers. Deutsch. Naturf. u. Ärzte 1899, II, S. 136. — <sup>4)</sup> Ber. 33, 3207–3209.

Badtemperatur 155 bis 160°, Smp. 34 bis 35°. Das *p*-Xylolsulf, Sdp. 77° (Steighöhe der Dämpfe 85 mm), Smp. 24°. Die *p*-Xylolsäure, Sdp. 149° (Steighöhe der Dämpfe 55 mm), Smp. etwa 48°. Sulfosäuren, die selbst nicht unzersetzt flüchtig sind, lassen sich als Derivate im völligen Vakuum noch gut destillieren. So zers. *p*-Nitrobenzolsulfosäure bereits bei 180 bis 190° und ist daher mehr flüchtig, dagegen geht *p*-Nitrobenzolsulfchlorid im Vakuum bei 108° konstant über.

Wilhelm Vaubel. Über die Abspaltung, bzw. den Ersatz von Sulfogruppen in Naphtalinderivaten durch nascierendes Cl<sup>1)</sup>. Vf. früher gezeigt hat, läßt sich bei Benzolderivaten, in denen eine Sulfogruppe in der o- und p-Stellung zur orientierenden Hydroxyl- oder Amidogruppe befindet, die Sulfogruppe durch nascierendes Br oder Cl ersetzen. Bei Naphtalinderivaten trifft diese Regel nicht zu. Jetzt untersucht Vf. die Einw. des nascierenden Cl, indem er Naphtol- und Naphtylaminsulfosäuren mit HCl erhitzte und KClO<sub>3</sub> hinzusetzte. Der Versuch dauerte ungefähr 1/2 Stunde. Es erwies sich, daß diese Säuren nach ihrem Verhalten in drei Klassen geteilt werden müssen. Die erste Klasse umfaßt solche, bei denen sich eine Sulfogruppe in o- oder p-Stellung zur OH- oder NH<sub>2</sub>-Gruppe befindet, und also aus diesem Grunde eine Abspaltung eintritt. Das sind die Säuren:

NH <sub>2</sub>	SO <sub>3</sub> H	SO <sub>3</sub> H		Abgespaltene SO <sub>3</sub> H
1	4	0		100 Proz.
OH	SO <sub>3</sub> H	SO <sub>3</sub> H	SO <sub>3</sub> H	
1	4	0	0	75 "
2	3	6	0	50 "
2	3	7	0	55 "
2	3	6	8	25 "

Als zweite Klasse von Naphtylamin- und Naphtolsulfosäuren hat Vf. solche, bei denen eine Abspaltung in o- und p-Stellung stattgefunden hätte, könnte, aber aus noch näher zu erforschenden Gründen nicht stattgefunden hat. Das sind die Säuren: NH<sub>2</sub>, SO<sub>3</sub>H, SO<sub>3</sub>H, 1, 4, 8; 1, 2, 7 und OH, SO<sub>3</sub>H, 1, 4, 8. Eine dritte Klasse von Säuren läßt direkt aus der Stellung der Sulfogruppe zum OH und NH<sub>2</sub> vermuten, daß keine Abspaltung stattfinden wird, was durch den Versuch bestätigt wurde. Von diesen Säuren sind untersucht worden: NH<sub>2</sub>, SO<sub>3</sub>H, SO<sub>3</sub>H, 1, 8, 0; 1, 3, 8; 2, 5, 0; 2, 6, 8 und OH, SO<sub>3</sub>H, SO<sub>3</sub>H, 2, 6, 0; 2, 6, 8. Also das Ergebnis der Arbeit, daß nur bei einzelnen Säuren eine Abspaltung der Wirkung der Hydroxyl- bzw. Amidogruppe zum Ausdruck kommt, aber bei anderen gewisse Gruppen die Abspaltung verhindern.

A. Purgotti und C. Monti. Über einige Derivate des Naphtylamins (Naphtylaminbenzyls<sup>2)</sup>. — *m*-Nitrobenzylsulfosäure, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>(NO<sub>2</sub>).CH<sub>2</sub>.SO<sub>3</sub>H, läßt sich aus den Salzen nicht rein darstellen, sondern muß als Sulfchlorid gereinigt werden. Weiße Kriställchen, all. in W., unl. in den übrigen Lösungsmitteln, Smp. 74°. *Na*-Salz, C<sub>7</sub>H<sub>6</sub>NSO<sub>3</sub>Na, Bismut-Nitrobenzylchlorid und Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>, feine weiße Nadeln, ll. in heißem A. *Ba*-Salz, (C<sub>7</sub>H<sub>6</sub>NSO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Ba, 3 H<sub>2</sub>O, lange, weiße Nadeln.

<sup>1)</sup> Zeitschr. angew. Chem. 1900, S. 686—687. — <sup>2)</sup> Gazz. chim. II, 246—260.

heißem W., unl. in A. *Pb-Salz*,  $(C_7H_5NSO_5)_2Pb$ , kurze, weiße Nadeln, unl. in heißem W., unl. in A. *Ag-Salz*,  $C_7H_5NSO_5Ag$ , weiße, am Licht veränderliche Blättchen oder große Kristalle, ziemlich l. in W. *Methyl-ester*,  $C_7H_5NSO_5 \cdot CH_3$ , kleine Kristalle, unl. in W., l. in A. und Ä., Smp. 77°. *m-Nitrobenzylsulfochlorid*,  $C_6H_4(NO_2) \cdot CH_2 \cdot SO_2Cl$ , farblose, trimetrisch-holoëdrische Kristalle, welche auch gemessen wurden, Smp. 100°, Erstarrungspunkt 75°. *Amid*,  $C_6H_4(NO_2) \cdot CH_2 \cdot SO_2 \cdot NH_2$ , weiße, glänzende Blättchen, ll. in heißem W., unl. in A., Smp. 159° (zers.), *m-Amidobenzylsulfosäure*,  $C_6H_4(NH_2) \cdot CH_2 \cdot SO_3H$ , weiß, kristallinisch, mehr ll. in W., unl. in A. und Ä., zers. sich beim Erhitzen, ohne zu schmelzen. *m-Nitrobenzylanilin*,  $C_6H_4(NO_2) \cdot CH_2 \cdot NH \cdot C_6H_5$ , orangefarbene Nadelchen, unl. in W., ll. in heißem A., Chlf. usw., Smp. 84,5°. *Chlorhydrat*, weiße Blättchen, durch W. zers. *Acetylderivat*,  $C_{15}H_{14}O_2N_2$ , lange, gelbe Nadeln, unl. in W., l. in A., Ä., Chlf., Smp. 48°. *m-Amidobenzylanilin*,  $C_6H_4(NH_2) \cdot CH_2 \cdot NH \cdot C_6H_5$ , dünne, lange Nadeln, Smp. 60°, Smp. des *Chlorhydrats* 161°. *m-Nitrobenzyl-o-toluidin*,  $C_6H_4(NO_2) \cdot CH_2 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$ , orangegelbe Schuppen, Smp. 62°. *m-Nitrobenzyl-m-toluidin*, kristallinisches Pulver, Smp. 67°. *Chlorhydrat*, weiße, glänzende Nadeln, durch W. zers. Beim Kochen von m-Nitrobenzylchlorid mit p-Toluidin in alkoh. Lsg. entsteht, auch wenn letzteres im Überschuß ist, eine tertiäre Base, *m-Dinitrodibenzyl-p-toluidin*,  $[C_6H_4(NO_2) \cdot CH_2]_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$ , kanariengelbe, stark glänzende Nadelchen, unl. in W., sl. in heißem A., Smp. 86°.

Fa.

E. Twitchell. Benzolstearinsulfonsäure und andere Sulfonsäuren, welche das Stearinsäureradikal enthalten<sup>1)</sup>. — Setzt man zu einem Gemisch von Benzol und Ölsäure einen großen Überschuß von konz.  $H_2SO_4$  unter Kühlung und allmählich hinzu, so findet die Rk. statt:  $C_6H_6 + C_{18}H_{36}O_2 + H_2SO_4 = C_6H_4(SO_3H)(C_{18}H_{35}O_2) + H_2O$ , und es entsteht die *Benzolstearinsulfonsäure*. Sie läßt sich von den übrigen Beimengungen, welche bei dieser Rk. entstehen, dadurch trennen, daß sie sich aus wäss. Lsg. durch etwas HCl oder  $H_2SO_4$  ausfällen läßt. Sie ist eine zweibasische Säure, in der die Sulfogruppe durch Methylorange und die Fettsäure mit Phenolphthalein titriert werden kann. Sie ist in P.Ä. unl., bei gewöhnlicher Temperatur eine dicke, halbfeste Masse, bei 100° ein zähes Öl, wird durch Erhitzen mit HCl auf hohe Temperaturen sehr langsam zers. Beim Erhitzen auf 170° während 1½ Stunden wurden bloß 15 Proz. zers. Die Ausbeute ist, auf Ölsäure berechnet, fast theoretisch. Die *Naphtalinstearinsulfonsäure*,  $C_{10}H_7(SO_3H)(C_{18}H_{35}O_2)$ , wird analog der Benzolverb. erhalten und ist ihr durchaus ähnlich. Sie ist bloß wenig flüssig. Auf ganz ähnliche Weise wird auch die *Phenolstearinsulfonsäure*,  $C_6H_5(OH)(SO_3H)(C_{18}H_{35}O_2)$ , dargestellt, welche der vorigen durchaus ähnlich ist, aber nicht ganz rein, wahrscheinlich wegen der Bildung einer Disulfonsäure, zu erhalten war.

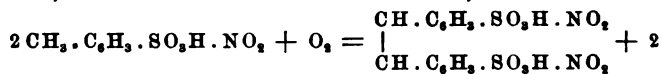
Lw.

Levinstein Limited in Manchester. Verfahren zur Herstellung von Dinitrostilbendisulfosäure aus p-Nitrotoluolsulfosäure. [D. R.-P. Nr. 106961]<sup>2)</sup>. — Durch Einw. geeigneter Oxydationsmittel, wie Hypo-

<sup>1)</sup> Amer. Chem. Soc. J. 22, 22—26. — <sup>2)</sup> Patentbl. 21, 215.



chlorit oder Hypobromit, bei Ggw. eines kaustischen Alkalis auf *toluolsulfosäure* erhält man *Dinitrostilbendisulfosäure*:



Unter gewissen Reaktionsbedingungen werden andere Oxydation eventuell neben Dinitrostilbendisulfosäure erhalten. Letztere Darst. von Farbstoffen Verwendung finden.

The Clayton Aniline Co., Limited, in Clayton b. Ma. Verfahren zur Darstellung von Farbstoffen der Stilbenreihe. [Nr. 113514] <sup>1)</sup>. — Gelbe bis orangene direkt färbende Baumstoffe der Stilbengruppe werden erhalten durch Kondensation dinitrostilbendisulfosäure mit primären Aminen oder Diaminen von kaustischen Alkalien. Die *Dinitrostilbendisulfosäure* wird aus p-nitrotoluolsulfosäurem Na durch Einw. von unterchlorigem Na bei Ggw. von NaOH. Als zur Kondensation mit dieser S. besonders geeignet erscheinen die Dehydrothiotoluidinsulfosäure Primulin. Die durch Kondensation mit Diaminen erhaltenen F. besitzen im allgemeinen ein freies NH<sub>2</sub>, welches diazotiert werden und nach Kombination mit „Entwicklern“ dunklere Farben gibt.

J. Tröger und E. Ewers. Über alkylthiosulfonierte Acetessigester <sup>2)</sup>. — Während man durch Einw. von alkylsulfonsäurem auf α-Chloracetessigester alkylsulfonierte Acetessigester nicht erhalten kann, gelingt auffallenderweise die Darst. von alkylthiosulfonierten Acetessigestern, wenn man Chloracetessigester mit *thiosulfonsäurem* in alkoh. Lsg. umsetzt. Mit Chloraceton reagieren thiosulfonsäuren geben aber keine beständigen Verbb., während die entsprechende Umsetzung mit α-Chloracetessigester zu wohlcharakterisierten, auskristallisierenden Prodd. führt. *Phenylthiosulfonacetessigester*, C<sub>9</sub>H<sub>9</sub>OS<sub>2</sub> = CH<sub>3</sub>CO·CH(S·SO<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)COOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, bildet sich, wenn man α-Chloracetessigester mit benzolthiosulfonsäurem K. in alkoh. Lsg. 1 bis 2 Std. erhitzt und das mit W. abgeschiedene Rk.-Prod. durch Umkristallisieren aus A. reinigt. Weiße, kompakte, bei 55 bis 56° schm. Kristalle. *Thiosulfonacetessigester*, C<sub>13</sub>H<sub>16</sub>O<sub>5</sub>S<sub>2</sub>, analog der Phenylverb. aus thiosulfonsäurem Salz bereitet, prachtvolle, glasglänzende, rhomb. Tafeln, Smp. 62 bis 63°. Wird bei der Darst. der vorgenannten zu lange erhitzt (1/4- bis 1/2 stündiges Erhitzen ist zur Umsetzung reichend), so gelangt man zu einem nicht einheitlichen, öligen Produkt, indem durch zu lange Einw. ölige Spaltungsprodukte entstehen, die mittels o-toluolthiosulfonsäurem Salz gewonnene *o-Tolylthiosulfonacetessigester* bildet ein dickes, braun gefärbtes Öl. *β-Naphtylthiosulfonacetessigester*, C<sub>16</sub>H<sub>16</sub>O<sub>5</sub>S<sub>2</sub>, bei 82° schm. Kristalle. *α-Naphtylthiosulfonacetessigester*, glasglänzende Kristalle (aus A.), Smp. 89 bis 90°. Die genannten Verbb. geben in alkoh. Lsg. mit FeCl<sub>3</sub> eine blutrote Färbung. Vff. versuchten auch eine Umsetzung zwischen alkylthiosulfonierten Salzen und den Estern der Monochloressigsäure, gelangten aber nur zu öligen Rk.-Prodd., deren Analysen nur annähernd oder gar nicht mit alkylthiosulfonierten Essigestern entsprachen.

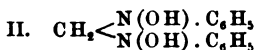
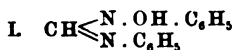
<sup>1)</sup> Patentbl. 21, 1122. — <sup>2)</sup> Arch. Pharm. 238, 309—317.

## Aminoderivate.

Eugen Bamberger. Über den Mechanismus der Umlagerung von Arylhydroxylaminen in Amidophenole [I]<sup>1)</sup>. — Die Abhandlung enthält theoretische Erörterungen über das Verhalten des Arylhydroxylamins gegen  $\text{H}_2\text{SO}_4$  und den Mechanismus der Umlagerung von Arylhydroxylaminen in Amidophenole. *Silm.*

Eugen Bamberger und Fredr. Brady. Über die Einwirkung der Alkalien auf Arylhydroxylamine<sup>2)</sup>. — Veranlaßt durch die Mitteilung von Jul. Schmidt: „Über die Reduktion des Nitrobenzols mit Natrium“, in welcher ein Dinatriumsalz des Phenylhydroxylamins beschrieben wird, teilen Vff. früher angestellte Versuche über diesen Gegenstand mit. *Phenylhydroxylamin* hat neben basischen auch saure Eigenschaften. Es löst sich unter Luftabschluß in nicht zu verd.  $\text{NaOH}$  klar und merklich reichlicher wie in reinem W. auf. Das *Mononatriumsalz* wird in Form eines kristallinischen Pulvers erhalten, wenn die äth. Lsg. von Phenylhydroxylamin kurze Zeit der Einw. des Alkalimetalls überlassen wird. Analog ist auch das *Mononatrium-p-chlorphenylhydroxylamin* erhältlich. Dinatriumverbb. konnten nicht erhalten werden. Die Einw. von luftfreier  $\text{NaOH}$ -Lauge auf Phenylhydroxylamin besteht in einer Oxydation und Reduktion:  $3(\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}\cdot\text{OH}) = \text{C}_6\text{H}_5\text{N}_2\text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 + \text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ . Die Konz. und absolute Menge des Alkalis wirkt beschleunigend auf die Rk., die sehr viel langsamer verläuft wie bei Ggw. von Luft<sup>3)</sup>. Zwei in o-Stellung zur Hydroxylamingruppe befindliche Methylradikale wirken auf die Beständigkeit des Mol. gegen Alkalien in günstigem Sinne ein. Äthylalkoh.  $\text{KOH}$  wirkt auf Phenylhydroxylamin in folgendem Sinne:  $2 \cdot (\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}\cdot\text{OH}) = \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5 + \text{H}_2\text{O}$ . Methylalkoh.  $\text{KOH}$  wirkt in gleicher Weise, nur bilden sich neben Azobenzol saure Substanzen, Nitrobenzol und Anilin. *Silm.*

Eug. Bamberger. Über die Einwirkung von Formaldehyd auf  $\beta$ -Arylhydroxylamine<sup>4)</sup>. — Arylhydroxylamine reagieren mit Formaldehyd nach folgender Gleichung:  $\text{CH}_2\text{O} + 2(\text{Ar}\cdot\text{NH}\cdot\text{OH}) = \text{C}_6\text{H}_4\text{N}_2\text{O}_2\text{Ar}_2 + \text{H}_2\text{O}$ . Durch Reduktion dieses Rk.-Prod., z. B. des Methylendiphenylhydroxylamins zu Anilin und Methylanilin, sowie zu einer Base  $\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}$  der Formel I, wurde für das Formaldehydkondensationsprod. die Formel II eines *Methylendiphenylhydroxylamins* bewiesen.



Diese Methylenäther haben schwach saure (Färbung mit  $\text{Cu}$ -Acetat und  $\text{FeCl}_3$ ) und basische Eigenschaften. Mineralsäuren, Ätzelagen, kochendes W. wirken zersetzend, beginnend mit einer hydrolytischen Dissoziation:  $\text{CH}_2[\text{N}(\text{OH})\text{Ar}]_2 = \text{CH}_2\text{O} + \text{ArN}\cdot\text{OH} + \text{Ar}\cdot\text{N} <$ . Auch Lsgg. von A., Aceton, Bzl. usw. wirken zuerst im Sinne vorstehender Gleichung; dann bilden sich Verbb.  $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_2(\text{NAr})_2 : 2(\text{CH}_2\text{O}) + 2(\text{Ar}\cdot\text{N} <) = \text{C}_2\text{H}_2\text{O}_2(\text{NAr})_2 + \text{H}_2$ . Der frei werdende Wasserstoff wird zu Reduktionszwecken verbraucht. Die Verbb.  $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_2(\text{NAr})_2$ ,

<sup>1)</sup> Ber. 33, 3600—3622. — <sup>2)</sup> Daselbst, S. 271—274. — <sup>3)</sup> Vgl. Ber. 33, 100 ff.; diesen JB., S. 1007. — <sup>4)</sup> Ber. 33, 941—955.



*N-Arylglycerine*, sind intensiv gelb gefärbt. Durch Zusatz von Formaldehyd wird deren Bildung beschleunigt. Sie entstehen auch aus dem entsprechenden Aldehyd und Hydroxylamin direkt und beim Kochen einer wässrigen Lösung von *N*-Methylenarylhydroxylaminäthern und sind identisch mit den entsprechenden *N*-Arylglycerinen, die Pechmann<sup>1)</sup> durch Einw. von Diazomethan auf Aryl darstellte. Zur Darst. des *Methylen-N-N-Diphenylhydroxylamins* fügt man zu einer eiskalten Lsg. von Hydroxylamin in A. Form. von Benzol hinzu und fällt durch Zusatz von W. aus; weiße, sich leicht färbende Nadeln, Smp. 106,5° unter Zers.;  $\text{FeCl}_3$  erzeugt bräunliche Färbung; bei Zusatz von viel Eisensalz tritt Geruch nach Nitrosobenzol auf; Cu-Acetat färbt grün; beim Kochen bildet sich Nitrosobenzol; Fehlingsche Lsg.,  $\text{CrO}_3$  und andere Oxydationsmittel erzeugen gleichfalls Geruch nach Nitrosobenzol. Bei längerem Stehen in der Lsg. des Methylenäthers in HCl, schneller beim Erwärmen, scheidet sich *hydro-p-hydroxylaminobenzylalkohol*,  $\text{OH.NH.C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{OH.H}_2\text{O}$ , (als eines Chlorhydrats<sup>2)</sup>) aus. NaOH wirkt bei Luftabschluß auf den Äther nicht ein; bei Luftzutritt bildet sich Geruch nach Nitrosobenzol, dann nach Nitrobenzol. Beim Digerieren mit kochendem W. bildet sich Azobenzol, Nitrobenzol, Isonitril und wahrscheinlich *N-Phenylglyoxims*,  $\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_2$ , gelbe Nadeln aus Bzl., Smp. 182 bis 183°. Erzeugt eine grünlich gelbe Färbung, schwache Trübung und Geruch nach Nitrosobenzol.  $\text{CuSO}_4$  anhydriert zu *Diphenyloxyformamidin*. *N-Methylenäther des Glyoxims* wird zweckmäßig aus dem Methylenäther und Formaldehyd dargestellt; ll. in den üblichen Solventien außer P.Ä. Oxydationsmittel erzeugen Nitrosobenzol; Mineralsäuren und Äthersäuren spalten Phenylhydroxylamin ab und zugleich Glyoxal. — *Methylen-N,N-diparaditolylhydroxylamin*,  $\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_2$ , glänzende Nadeln aus Bzl., Smp. 103°; l. in den organischen Solventien, unl. in W.; wl. in P.Ä.; verhält sich ganz wie das Homologe. *N-Paratolyläther des Glyoxims*,  $\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_2$ , Blättchen oder flache Nadeln, Smp. etwa 208°; ll. in Chlf., Bzl., A., P.Ä.; färbt sich bräunlich und nimmt Isonitrilgeruch an; verhält sich wie sein Homologes. — *Methylen-N,N-dimetatolylhydroxylamin*, weiße Nadeln, Smp. 118°, wl. in A., P.Ä.; ll. in Chlf., Ä., Aceton. — *Methylen-N,N-diparachlortolylhydroxylamin*,  $\text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_2\text{Cl}_2$ , weiße Nadeln, Smp. 103°; nach dem Wiedererstarren, Smp. 140° unter Zers. in A., Aceton, Chlf., wl. in P.Ä. *N-Parachlorphenyläther des Glyoxims*,  $\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_2\text{Cl}_2$ , goldgelbe Blättchen, Smp. 239 bis 240° (aus Bzl. in A., P.Ä., ziemlich l. in heißem Bzl.; gibt beim Erwärmen mit 5% Essigsäure und Phenylhydrazin *Glyoxalosazon*, Smp. 179°. — *Methylen-N,N-diparabromphenylhydroxylamin*,  $\text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_2\text{Br}_2$ , Nadeln, Smp. 103°; l. in A., P.Ä., Aceton, Chlf., wl. in Bzl. — *N-Parabromphenyläther des Glyoxims*,  $\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_2\text{Br}_2$ , goldgelbe Blättchen, Smp. 230°; wl. in Aceton, Bzl., Ligroin, l. in A. und Chlf.; kochen mit Essig bildet Dibromazoxybenzol, Smp. 169 bis 170°, und p-Bromazoxybenzol,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  bildet außerdem o-p-Dibromanilin und Anilin. — *O-Methylenäther des 1-hydroxylamins*,  $\text{CH}_2\text{:}[\text{ONH.C}_6\text{H}_5.(\text{CH}_3)_2(\text{CH}_3)]_2$ , wurde neben Azoxyxytol aus Hydroxylamin und Formaldehyd erhalten; weiße Nadeln, Smp. 125°; l. in A., Aceton, Bzl., Chlf.; wl. in P.Ä.; beständiger

<sup>1)</sup> Ber. 30, 2461 und 2871; vgl. JB. f. 1897, S. 1836. — <sup>2)</sup> Vgl. Nr. 87972.

oben beschriebenen N-Ä.; die Lsgg. färben sich auch nach Zusatz von Formaldehyd nicht gelb; Farbrkk. mit  $\text{FeCl}_3$  und Cu-Acetat bleiben aus. Beim Erwärmen mit  $\text{H}_2\text{SO}_4$  tritt unter Gelbfärbung erst Chinon- und Formaldehydgeruch auf, dann bildet sich Aminoxylanil,  $\text{C}_6\text{H}_2\text{OH} \cdot \text{CH}_3 \cdot \text{NH}_2 \cdot \text{CH}_3$ ; kochende HCl erzeugt Dimethyl-p-chloranilin,  $\text{C}_6\text{H}_2 \cdot \text{Cl} \cdot \text{CH}_3 \cdot \text{NH}_2 \cdot \text{CH}_3$ , Smp.  $91^\circ$ . Auch Alkalien scheinen in gleichem Sinne einzuwirken.

Stlm.

Eug. Bamberger und Fred. Tschirner. Über die Einwirkung von Diazomethan auf  $\beta$ -Arylhydroxylamine<sup>1)</sup>. — Bei Versuchen,  $\beta$ -Phenylhydroxylaminmethyläther aus Phenylhydroxylamin mit Diazomethan darzustellen, zeigte sich, daß Diazomethan nicht den Methyl-, sondern den Methylenäther erzeugt, indem es wie ein Gemisch von Stickstoff und Methylen reagiert:  $\text{CH}_2\text{N}_2 + 2 \cdot (\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{NH} \cdot \text{OH}) = \text{CH}_2[\text{N}(\text{OH}) \cdot \text{C}_6\text{H}_5]_2 + \text{N}_2 + \text{H}_2$ . Die resultierenden Verb. sind also identisch mit dem aus Formaldehyd und Phenylhydroxylamin erhältlichen NN-Methylen-diphenylhydroxylamin. Bei anderen Arylhydroxylaminen verlief die Rk. in gleichem Sinne. Aus 2,5-Xylyl-1-hydroxylamin und Diazomethan entstand ebenfalls der N- und nicht der O-Äther. p-Chlorphenylhydroxylamin wird durch Diazomethan in pp-Dichlorazoxybenzol, Smp.  $155^\circ$ , umgewandelt. Die Konstitution des NN-Methylen-diphenylhydroxylamins wurde durch Red. mit Aluminiumamalgam in äth. Lsg. zu Anilin und Methylanilin bewiesen. — Bei allen mit Diazomethan ausgeführten Versuchen wurde ein Polymethylen,  $[\text{CH}_2]_n$ , isoliert; kreideähnliches Pulver; unl. in den organischen Lösungsmitteln; wl. in Cumol und Pyridin, Smp.  $128^\circ$ . Stlm.

Eugen Bamberger. Über die Oxydation wässriger Arylhydroxylaminlösungen durch den Luftsauerstoff<sup>2)</sup>. — Phenylhydroxylamin wird durch luftfreies W. bei gewöhnlicher Temperatur nicht verändert. Bei Ggw. von Sauerstoff verändert sich eine wäss. Lsg. oder Suspension von Arylhydroxylaminen ziemlich schnell. Das primäre Prod. der Oxydation ist ein Nitrosoaryl, durch dessen Einw. auf unveränderte Base Azoxyverb. entstehen, so daß in einigen Fällen das Nitrosoaryl nicht zu isolieren ist, während bei orthodimethylierten Arylhydroxylaminen die Rk.  $\text{ArNH} \cdot \text{OH} + \text{ArN} \cdot \text{O} = \text{Ar} \cdot \text{N}_2 \cdot \text{O} \cdot \text{Ar} + \text{H}_2\text{O}$ , überhaupt nicht verwirklicht wird. Neben Nitrosoaryl usw. bildet sich in allen Fällen 1 Mol. Wasserstoffsuperoxyd,  $\text{ArNH} \cdot \text{OH} + \text{O}_2 = \text{Ar} \cdot \text{NO} + \text{H}_2\text{O}_2$ . Die Oxydation verläuft also in gleicher Art wie die des Phosphors, Pinens und gewisser Metalle. Es ist deshalb nach der Auffassung von Engler und Wild<sup>3)</sup> die Bildung eines Superoxyds der Formel  $\text{C}_6\text{H}_5\text{N} \begin{smallmatrix} \text{O} \\ \diagup \diagdown \\ \text{O} \end{smallmatrix}$

anzunehmen. Zugunsten dieser Auffassung spricht die Tatsache, daß alkalisch-wäss. Lsgg. von Phenylhydroxylamin, mit Luftsauerstoff oxydiert, neben Azoxybenzol auch Nitrosobenzol liefern. Vf. nimmt jedoch an, daß Nitrobenzol durch Oxydation von Nitrosobenzol entsteht. Die Ggw. von Alkalien beschleunigt die Rk. infolge der Anwesenheit von  $\text{OH}$ -Ionen;  $\text{H}_2\text{O}_2$  bildet sich fast gar nicht. Versuche ergaben, daß Alkalien überhaupt beschleunigend wirken auf die Oxydation von Phenyl-

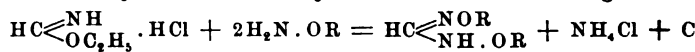
<sup>1)</sup> Ber. 33, 955—959. — <sup>2)</sup> Daselbst, S. 113—122. — <sup>3)</sup> Ber. 30, 1669; vgl. JB. f. 1897, S. 447.

hydroxylamin mit  $H_2O_2$  und daß nur bei Ggw. von OH-Ionen Benzol entsteht. — Zum Schluß weist Vf. auf die Abhandlung W. Manchot „Über freiwillige Oxydation“ hin, in der nachgewiesen wird, daß verschiedene Phenole und Hydrazokörper unter Bildung von  $H_2O_2$  oxydiert werden, und teilt mit, daß gleiche Beobachtungen an „gemischten“ Hydrazokörpern:  $CH_3.C(NO_2).NH.NH.C_6H_5$ ,  $CH_3.C(NO_2).NH.NH.C_6H_4Cl$  (p) von ihm gemacht sind.

Eugen Bamberger. Berichtigung<sup>1)</sup>. — Vf. berichtigt seine Angabe<sup>2)</sup>, daß Engler-Wild für die „Sauerstoffaktivierung“ eine befriedigende Erklärung gegeben haben, dahin, daß A. Bamberger gleichzeitig und unabhängig die gleiche Theorie ausgesprochen hat.

G. Schroeter und M. Peschkes. Über einige neue Hydroxylaminabkömmlinge der Ameisensäure<sup>3)</sup>. — Entgegen den Angaben von Nefs, Jones und Biddles<sup>4)</sup> schreiben Vf. der Formhydroxylamin die den anderen Hydroxamsäuren entsprechende Konstitution  $CH_2=NOH$  zu, da sie mit  $FeCl_3$  Rotfärbung gibt, ein Cu-Salz der Form  $CH_2=N(O)Cu$  bildet und sich mit Aceton zu Acetoxim und

Acetoximsäure umsetzt. Die frühere Angabe<sup>5)</sup>, daß durch Umsetzung von  $\alpha$ -Benzylhydroxylamin,  $C_7H_9NO$ , mit Ameisensäureester der Dibenzylhydroxylamin Formhydroxamoxims entsteht, hat sich nicht bestätigt. Das bei der Rk. entstehende höher siedende Öl ist Benzaldoximbenzyläther,  $C_{14}H_{15}NO$ , der sich auch beim Erhitzen von  $\alpha$ -Benzylhydroxylamin für sich in Benzaldoximbenzyläther — p-Chlor- und p-Brombenzylhydroxylamin sind unzersetzbar — überföhrt, gut kristallisierende Verbb. Die Darst. des p-Nitrobenzylhydroxylamins gelang nicht, da bei der Einw. von Na-Acetoxim auf p-Nitrobenzylchlorid  $p_2$ -Dinitrostilben entsteht. Mit Benzaldoximbenzyläther steht der gewünschte p-Nitrobenzylbenzaldoximäther, der sich nicht spalten läßt. Gleiche Beobachtungen wurden bei den p-Chlor- und p-Brom-benzyl-p-chlor- und p-Brom-benzaldoximäthern gemacht. Schüttelt man Formimidochlorhydrat ( $HCl + alkoh.-äth. HC=NOH$ ) mit  $\alpha$ -alkylierten Hydroxylaminen, so bilden sich glatt die entsprechenden Formhydroxamoximalkyläther nach der Gleichung:



Es sind schwach basische Verbb., deren Chlorhydrate durch Verwässern dissoziiert und beim Erwärmen mit A. partiell in Alkylhydroxylaminchlorhydrate gespalten werden. Das Imidwasserstoffatom wird durch Alkyl ersetzt. — Experimenteller Teil.  $\alpha$ -Benzylhydroxylamin liefert beim Erhitzen mit Ameisensäureester auf  $130^\circ$  ein Öl, Smp.  $183^\circ$ , das mit  $HCl$  Benzylhydroxylaminchlorhydrat bildet; beim Erhitzen der Reagenzien auf  $150^\circ$  entsteht hauptsächlich Benzaldoximbenzyläther,  $C_6H_5 \cdot CH:N \cdot O \cdot CH_2C_6H_5$ , Smp.  $30$  bis  $31^\circ$ . — Eine allmähliche Einw. von Na-Acetoxim und p-Nitrobenzylchlorid färbt sich beim Erhitzen dunkel und scheidet  $p_2$ -Dinitrostilben, Smp.  $285^\circ$ , ab. Mit Benzaldoxim bildet sich Benzaldoximnitrobenzyläther,  $C_{14}H_{15}N_2O_3$ ,

<sup>1)</sup> Ber. 33, 1419. — <sup>2)</sup> Daselbst, S. 117; vgl. vorstehendes Res. <sup>3)</sup> Ber. 33, 1975—1987. — <sup>4)</sup> Ber. 31, 2720; vgl. JB. f. 1898, S. 1001. <sup>5)</sup> Ber. 31, 2191; vgl. JB. f. 1898, S. 1001.

61° (aus A.). Reines p-Chlorbenzylchlorid reagiert bei 15 stündigem Erhitzen mit Na-Acetoxim in alkoh. Lsg. unter Bildung von p-Chlorbenzylacetoxim,  $\text{Cl} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{O} \cdot \text{N} : \text{C} \cdot (\text{CH}_3)_2$ , Fl. mit Wasserdämpfen mischbar, die bei der Spaltung mit HCl p-Chlorbenzylhydroxylaminchlorhydrat,  $\text{Cl} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{O} \cdot \text{NH}_2 \cdot \text{HCl}$ , liefert; Blättchen, l. in W. und A., sublimierbar, ohne zu schmelzen; bildet mit Kaliumcyanat p-Chlorbenzylhydroxylarnstoff,  $\text{Cl} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{O} \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH}_2$ , Smp. 155 bis 156°. Das Chlorhydrat mit KOH in Freiheit gesetzte p-Chlorbenzylhydroxylamin,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{NOCl}$ , hat Sdp.<sub>17</sub> 127,4 bis 128,2°; Smp. 38°. — Brombenzylhydroxylaminchlorhydrat,  $\text{C}_7\text{H}_5\text{NOClBr}$ , ist der Chlorverb. durch Erhitzen ähnlich; die freie Base hat Sdp. 157 bis 158°; Smp. 36 bis 37°; Brombenzylhydroxylarnstoff,  $\text{Br} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{O} \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH}_2$ , Smp. 157 bis 158°. Bei der Wasserdampfdest. der ursprünglich gewonnenen unprodd. von p-Chlor- und p-Brombenzylacetoxim hinterbleibt im Rückstande p-Chlorbenzyl-p-chlorbenzaldoximäther,  $\text{Cl} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH} : \text{N} \cdot \text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{Cl}$ , Smp. 114°, bzw. p-Brombenzyl-p-brombenzaldoximäther,  $\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH} : \text{N} \cdot \text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{Br}$ , Smp. 130°, die nicht in Aldoxime überföhrendes Hydroxylamine zu spalten sind. — Beim Schütteln einer alkoh. Lsg. von  $\alpha$ -Benzylhydroxylamin mit Formimidoätherchlorhydrat bildet sich Formhydroxamoximäther,  $\text{C}_{15}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_2$ , Smp. 42°; ll. in den meisten organischen Solventien; wl. in P.Ä., unl. in W. Analog entsteht aus p-Chlorbenzylhydroxylamin Formhydroxamoximäther-p-chlorbenzyläther,  $\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_2\text{Cl}_2$ , Nadeln, Smp. 92,5 bis 93,4°; ziemlich schwer l. in A. Beim Versetzen der äth. Lsg. mit Acetylchlorid scheidet sich das Chlorhydrat ab. Aus der Lsg. kristallisiert beim Verdunsten Acetylformhydroxamoximäther-p-chlorbenzyläther,  $\text{C}_{17}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_3\text{Cl}_2$ , Smp. 102 bis 103,4° (aus P.Ä.), dessen äth. Lsg. durch HCl zunächst nicht gefällt wird. Formhydroxamoximäther-p-brombenzyläther,  $\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_3\text{Br}_2$ , Nadeln, Smp. 100°, wl. in A.; Acetylformhydroxamoximäther-p-brombenzyläther,  $\text{C}_{17}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_3\text{Br}_2$ , Smp. 94 bis 95°; analog der Cl-Verb. Sllm.

Eug. Bamberger und Bogdan Szolayski. Über die Einwirkung von Wasser und Luft auf  $\beta$ -Benzylhydroxylamin<sup>1)</sup>. — Aromatische  $\beta$ -Hydroxylamine zers. sich, wie früher<sup>2)</sup> gezeigt war, unter dem Einflusse von W. und Luft im Sinne der Gleichung  $\text{Ar.NH.OH} + \text{O}_2 = \text{ArNO} + \text{H}_2\text{O}_2$ . Der Versuch mit  $\beta$ -Benzylhydroxylamin lief in bezug auf die Bildung des  $\text{H}_2\text{O}_2$  analog den aromatischen Fällen, im übrigen verläuft er komplizierter. Es wurden 210 g  $\beta$ -Benzylhydroxylamin in 9800 g W. monatelang der Einw. eines Luftstromes ausgesetzt; schon nach kurzer Zeit verwandelten sich die Kristalle der Lösung in ein schweres Öl, das allmählich wieder festere Konsistenz annahm. Nach 5 Monaten wurde davon abfiltriert (Rückstand A) und das Filtrat ausgeäthert (Extrakt B). Aus A hinterblieb beim Waschen mit Ä. ein fester Körper, aus dem durch Kochen mit NaOH Benzylidenbenzohydrazid,  $\text{C}_6\text{H}_5.\text{CH}:\text{N.NH.CO.C}_6\text{H}_5$ , Smp. 204 bis 205°, abgeschieden wurde; wl. in kaltem, ll. in heißem A. und Chlf.; zerfällt bei starker Hydrolyse mit HCl in Benzoesäure, Benzaldehyd und Hydrazin. Der in NaOH unl. Rückstand hat die Zus. eines Benzaldoximamhydrids,  $\text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{N}_2\text{O}$ ; Nadeln aus Bzl., Smp. 208°; wl. in Bzl., Chlf., A.; beim

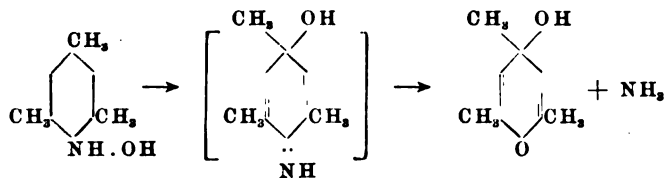
<sup>1)</sup> Ber. 33, 3193—3201. — <sup>2)</sup> Daselbst, S. 113; dieser JB., S. 985.





in kaltem W. und Ligroin; lagert sich durch Säuren oder Alkalien und bei Belichtung in p-Xylohydrochinon um; wird leicht zu 2,4-Xylenol red. — *Benzoyl-2,4-dimethylchinol*,  $C_{15}H_{14}O_3$ , Prismen, Smp. 72,5 bis 73,5° (aus Ligroin). — Aus Dimethylchinol und p-Nitrophenylhydrazin bei Ggw. von HCl entsteht das *Anhydrid des 2,4-Dimethylchinol-p-nitrophenylhydrazins*,  $C_{14}H_{13}N_3O_3$ , Smp. 126,5 bis 127° (aus A.). — *Anhydrid des 2,4-Dimethylchinol-semicarbazons*,  $C_9H_{11}N_3O$ , Smp. 134 bis 135°. *Silm.*

Eug. Bamberger und Adolf Rising: Über Mesitylhydroxylamin und Nitrosomesitylen<sup>1)</sup>. — Mesitylhydroxylamin erfährt durch verschiedenartige Reagenzien und durch Selbstzers. eine korrelative Oxydation und Reduktion zu Nitrosomesitylen einerseits und Mesidin andererseits; in geringer Menge tritt Zerfall in W. und Azomesitylen ein. Da Nitrosomesitylen nicht mit unverändertem Hydroxylamin reagiert, wird es als solches isoliert. Verd.  $H_2SO_4$  und auch dest. W. wirken auf Mesitylhydroxylamin außer in dem oben beschriebenen Sinne ein unter Bildung von Mesitylchinol und  $NH_3$ :



Zur Darst. des *Mesitylhydroxylamins*,  $C_9H_{13}ON$ , wurde eine Lsg. von 10 g Nitrosomesitylen in 50 ccm A. und 10 ccm W. mit 1 g  $NH_4Cl$  versetzt, zum Sieden erhitzt, 15 g Zinkstaub portionsweise unter starkem Schütteln zugefügt und darauf schnell abgekühlt und abfiltriert. Beim Eindrühren des Filtrats in 200 ccm Eiswasser scheidet sich das Hydroxylamin kristallinisch aus; seideglänzende Nadeln, Smp. 116°; ll. in den organischen Solventien, unl. in Ligroin und kaltem W., färbt sich an der Luft rot und zers. sich unter Bildung von Nitrosomesitylen, Azomesitylen und Mesidin. Die gleichen Prodd. entstehen beim Erwärmen mit Bzl. Mit W. entsteht außerdem Mesitylchinol; mit luftfreier NaOH-Lauge bilden sich Nitro- und Nitrosomethylen und Mesidin; mit  $H_2SO_4$  bilden sich in der Kälte Nitrosomesitylen, Mesidin und Mesitylchinol, in der Wärme außerdem Cumohydrochinon. — *Phenylmesityloxyharnstoff*,  $C_{16}H_{16}N_2O_2$ , scheidet sich beim Erhitzen von Phenylisocyanat in einer Bzl.-Lsg von Mesitylhydroxylamin aus; Nadeln, Smp. 116° unter Zers., ll. in A., Ä., Aceton. — *Mesityläther des Isobenzaldoxims*,  $C_{16}H_{17}NO$ , aus Mesitylhydroxylamin und Benzaldehyd in A.; Nadeln, Smp. 101,5 bis 102°; ll. in den organischen Solventien, außer P.Ä. — *Mesityläther des p-Nitroisobenzaldoxims*,  $C_{16}H_{16}N_2O_3$ , Nadeln, Smp. 156,5 bis 157°, ll. in A. und Bzl., wl. in P.Ä. — *Mesityläther des m-Nitroisobenzaldoxims*, Nadeln, Smp. 140,5 bis 141°. — *Mesityläther des Anisaldoxims*,  $C_{17}H_{19}NO_3$ , Nadeln, Smp. 152 bis 152,5°. — *Nitrosomesitylen*,  $C_9H_{11}NO$ , entsteht bei der Oxydation einer alkoh. Lsg. von Mesitylenhydroxylamin mit  $FeCl_3$  oder noch besser durch Oxydation von Mesitylen mit Caroscher Säure; Blättchen, Smp. 122°; ll. in A., Bzl., Aceton. Kryoskopische

<sup>1)</sup> Ber. 33, 3623—3636.

Mol.-Bestimmungen in Bzl.-Lsg. weisen auf die Ggw. von Mo komplexen hin; in Übereinstimmung damit sind die Lsgg. bei gleicher Temperatur farblos, bei höherer Temperatur grün; ebenso Schmelzfluß. Beim Kochen mit W. zers. sich Nitrosomesitylen in Bildung von Nitrosomesitylen, Mesidin und Trimethylchinol. S.

A. Rohde. Über die elektrische Reduktion einiger Nitrokrö — VI. hat auf Mononitroprodd., die sich in heißer alkoh.-wäss. scher Lsg. befanden, den an einer Nickeldrahtnetzelektrode auf den H einwirken lassen. *m*-Nitrodimethylanilin liefert hierbei, je der Einwirkungsdauer Tetramethyl-*m*-diamidoazobenzol,  $C_{16}H_{20}N_4$ , rote, blätterige, bei  $118^\circ$  schm. Kristalle) oder Tetramethyl-*m*-dihydrazobenzol (Smp. 99 bis  $100^\circ$ ). Dimethyl-*m*-nitro-*o*-toluidin em als dickes, gelbes Öl, wenn man bei  $5^\circ$  auf Dimethyl-*o*-toluidin l (1,36) in Ggw. konz.  $H_2SO_4$  einwirken läßt. Dieses Öl liefert b Reduktion erst Tetramethyl-*m*-diamido-*p*-azotoluol,  $C_{18}H_{24}N_4$  (rote B Smp.  $99^\circ$ ), dann Tetramethyl-*m*-diamido-*p*-hydrazotoluol,  $C_{18}H_{26}N_4$ , farblose, warzige Kristalle, Smp.  $127^\circ$ ). Oxydation des letztgenannten führt zu einem Isomeren des Azoprod.  $C_{18}H_{24}N_4$ , das gelbrote, na Kristalle vom Smp.  $119^\circ$  bildet. Eine Umlagerung des Hydrazok zu einem Benzidinderivat gelang nicht. *m*-Nitromethylanilin (Smp gab bei der Reduktion Dimethyl-*m*-diamidoazobenzol,  $C_{14}H_{16}N_4$ , l rote Warzen (aus P.Ä. + Bzl.), Smp.  $108^\circ$ ). Die entsprechende azoverb. wurde nicht isoliert. Bei der Reduktion von *p*-Nitrodin anilin konnte Vf. nicht, wie Löb angibt, zu einem Azokörper kom sondern in der Wärme entstand unter Abspaltung von Dimethy p-Amidophenol. Erst bildet sich ein Phenylhydroxylaminderivat, d ein Chinondiimidkörper. In der Hitze geht letzterer unter Absp von  $(CH_3)_2NH$  und durch Reduktion in *p*-Amidophenol über, wä in der Kälte der Chinondiimidkörper zu *p*-Amidodimethylanilin red. Sorgt man bei der Reduktion von Benzoyl-*p*-nitrodiphenylamin fü möglichst wenig alkalische Rk.-Fl., indem man entweder währen Elektrolyse mit Essigsäure neutralisiert oder Ammoniumacetat i Kathodenfl. und  $(NH_4)_2CO_3$  im Anodenraum verwendet, so erhält *p*-Azoxybenzoyldiphenylamin,  $C_{28}H_{28}O_3N_4$  (kleine, gelbe, bei  $178^\circ$  Blättchen). Wendet man bei der Elektrolyse möglichst viel ko und eine möglichst hohe Temperatur an, so daß der Azoxykörper bleiben kann, so resultiert Benzoyl-*p*-azodiphenylamin,  $C_{28}H_{28}O_2N_4$  (bei  $172^\circ$  schm. Blättchen). Bei der Verseifung erhält man gelbe, bei  $183^\circ$  schm. Nadeln, die wahrscheinlich den Azokörper darstellen. man *p*-Nitrodiphenylamin mit Natriumacetatzusatz, so entsteht Azoprod., sondern nur *p*-Amidodiphenylamin (Smp.  $60^\circ$ ). Diese Me eignet sich zur präparativen Darst. des letztgenannten Prod. Reduktion von *o*- bzw. *p*-Nitranilin führte zu *o*- bzw. *p*-Phenylend die beide in guter Ausbeute entstehen. Bei *m*-Nitranilin entstel kanntlich eine Azoverb. Als  $\alpha$ -Nitro- $\beta$ -naphthyläthyläther in der üb Weise red. wurde, entstand  $\alpha$ -Amido- $\beta$ -naphthyläthyläther, dessen hydrate  $C_{12}H_{14}ONCl$  fast farblose, rasch sich färbende Blättchen l Die Elektrolyse in Ggw. von Ammoniumacetat führte zu  $\alpha$ -Azo-

<sup>1)</sup> Zeitschr. Elektrochem. 7, 328—332, 338—341.

*naphtyläthyläther*,  $C_{24}H_{22}O_2N_2$  (gelbe, bei  $205^\circ$  schm. Blättchen), der, mit Sn und HCl red., das vorgenannte Chlorhydrat lieferte. Tr.

O. Hauser und L. Vanino. Über Doppelsalze des Wismutchlorids mit einigen organischen Basen<sup>1)</sup>. — *Wismutanilinchlorid*,  $BiCl_3 \cdot 3C_6H_5 \cdot NH_2 \cdot HCl$ , wird erhalten durch Auflösen von Wismutoxyd und  $C_6H_5 \cdot NH_2 \cdot HCl$  in alkoh. HCl; Abdampfen und Kristallisation aus A.; farblose, sich leicht dunkel färbende Nadeln. — *Wismuttoluidinchlorid*,  $BiCl_3 \cdot 3C_7H_7 \cdot NH_2 \cdot HCl$ . Das Doppelsalz des p-Toluidins bildet farblose, beim Liegen sich rötlich färbende Kristalle, etwas hygroskopisch; ll. in A. Das Doppelsalz des o-Toluidins ist dem Isomeren sehr ähnlich. Mit  $\alpha$ - und  $\beta$ -Naphtylamin konnten keine Doppelsalze erhalten werden.

*Wismutpyridinchlorid*,  $BiCl_3 \cdot 2C_5H_5N \cdot HCl$ , weißes Kristallpulver; wl. in A. und alkoh. HCl, unl. in kaltem W. und HCl; schm. unzersetzt; sublimiert unter geringer Zers. — *Wismutchinolinchlorid*,  $BiCl_3 \cdot 2C_9H_7N \cdot HCl$ ; dem Doppelsalz des Pyridins sehr ähnlich, nur im allgemeinen etwas leichter l. *Stlm.*

D. Tombeck. Untersuchungen über die Verbindungen von Metallsalzen mit einigen aromatischen Aminen<sup>2)</sup>. — Vf. hat die Versuche angestellt, um die Verbb. aromatischer Amine mit Metallsalzen zu studieren und etwaige Analogien dieser Basen mit dem  $NH_3$  aufzufinden. Tatsächlich verhalten sich diese Basen Metallsalzen gegenüber wie  $NH_3$ , indem sie Verbb. bilden, die sich beim Erhitzen zers. und ähnliche Zus. wie die  $NH_3$ -Verbb. haben. Vf. teilt seine Untersuchungen in drei Kapitel, deren erstes: „Verbb. des Anilins und seiner höheren Homologen mit Metallsalzen“, den Gegenstand vorliegender Arbeit bildet. A. *Haloidsalze + Anilin*. In dieser seit lange bekannten Gruppe sind als neu zu erwähnen: *Anilinmagnesiumchlorid*,  $MgCl_2(C_6H_7N)_2 + 6H_2O$ , zerfließliche Nadeln, schm. im Kristallwasser und spalten beim Erhitzen Anilin ab. *Anilincalciumchlorid*,  $CaCl_2(C_6H_7N)_2$ , farblose, hygroskopische Tafeln; beim Kochen mit W. tritt Zers. ein. *Anilincalciumbromid*,  $CaBr_2(C_6H_7N)_2$ , zerfließliche Kristalle, die sich beim Kochen mit W. zers. *Anilincalciumjodid*,  $CaJ_2(C_6H_7N)_2$ , zerfließliche Kristalle, die sich beim Kochen mit W. zers. — B. *Sauerstoffhaltige Salze + Anilin*. Als neue Salze sind anzuführen: *Anilinsilbernitrat*,  $AgNO_3(C_6H_7N)_2$ , Prismen, die sich in kaltem W. lösen, aber beim anhaltenden Kochen sich zers. unter Abscheidung von Ag. *Anilinsilbersulfat*,  $Ag_2SO_4(C_6H_7N)_2$ , gelbliche, feine Nadeln; beim Kochen mit A. wird Anilin abgespalten. *Anilinsilberacetat*, leicht zersetzliche Substanz. — C. *Halogensalze + Toluidine*. Verbb. mit o-Toluidin: *o-Toluidinzinkbromid*,  $ZnBr_2(C_7H_9N)_2$ , feine Nadeln, die sich beim Kochen mit W. zers. *o-Toluidincadmiumchlorid*,  $CdCl_2(C_7H_9N)_2$ , Nadeln; zers. sich beim Kochen mit W. *o-Toluidinmagnesiumchlorid*,  $MgCl_2(C_7H_9N)_2$ , zarte, weiße Nadeln, in heißem W. ohne Zers. l. Verbb. des p-Toluidins: *p-Toluidinzinkbromid*,  $ZnBr_2(C_7H_9N)_2$ , zarte, kurze Nadeln. *p-Toluidincadmiumchlorid*,  $CdCl_2(C_7H_9N)_2$ , mikroskopische Nadeln. *p-Toluidincadmiumbromid*,  $CdBr_2(C_7H_9N)_2$ , hellgelbe Nadeln. *p-Toluidinmagnesiumchlorid*,  $MgCl_2(C_7H_9N)_2$ , harte, trockene Kristalle, die sich am Lichte gelb färben. — D. *Sauerstoffhaltige Salze + Toluidine*: *o-Toluidincadmiumsulfat*,  $CdSO_4(C_7H_9N)_2$ , mikroskopische

<sup>1)</sup> Ber. 33, 2271—2272. — <sup>2)</sup> Ann. chim. phys. [7] 21, 383—419.



Nadeln. *o*-Toluidinsilbersulfat,  $\text{Ag}_2\text{SO}_4(\text{C}_7\text{H}_5\text{N})_2$ , nicht so z wie die Anilinverb. *o*-Toluidinsilbernitrat,  $\text{AgNO}_3(\text{C}_7\text{H}_5\text{N})_2$ , feine Nadeln. *p*-Toluidincadmiumsulfat,  $\text{CdSO}_4(\text{C}_7\text{H}_5\text{N})_2$ , feine *p*-Toluidinmagnesiumsulfat,  $\text{MgSO}_4(\text{C}_7\text{H}_5\text{N})_2$ , farblose Nadeln. *p*-silbernitrat,  $\text{AgNO}_3(\text{C}_7\text{H}_5\text{N})_2$ . *p*-Toluidinzinkacetat,  $(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2\text{Zn}$ , zarte Kristalle. — E. Halogensalze + Xylidine: *m*-Xylidin- $\text{ZnBr}_2(\text{C}_8\text{H}_{11}\text{N})_2$ , sehr zarte, glänzende Nadeln. *m*-Xylidin- $\text{ZnJ}_2(\text{C}_8\text{H}_{11}\text{N})_2$ , Kristallpulver. *m*-Xylidincadmiumchlorid,  $\text{CdCl}_2(\text{C}_8\text{H}_{11}\text{N})_2$ , farblose, beständige Kristalle. *m*-Xylidincadmiumbromid,  $\text{CdBr}_2(\text{C}_8\text{H}_{11}\text{N})_2$ , leichte Nadeln, unzersetzlich in heißem W. *m*-Xylidincadmiumjodid,  $\text{CdJ}_2(\text{C}_8\text{H}_{11}\text{N})_2$ , zers. sich beim Erhitzen. — F. Sauerstoffhalogenide + Xylidin: *m*-Xylidincadmiumsulfat,  $\text{CdSO}_4(\text{C}_8\text{H}_{11}\text{N})_2$ . *m*-Xylidincadmiumnitrat,  $(\text{NO}_3)_2\text{Cd}(\text{C}_8\text{H}_{11}\text{N})_2$ , hellgelbe, durch W. zers. *m*-Xylidinzinknitrat,  $(\text{NO}_3)_2\text{Zn}(\text{C}_8\text{H}_{11}\text{N})_2$ , harte Kristalle, die nicht zers. werden. *m*-Xylidinsilbersulfat,  $\text{Ag}_2\text{SO}_4(\text{C}_8\text{H}_{11}\text{N})_2$ , Nadeln, die sich an der Luft bräunen. *m*-Xylidinsilbernitrat,  $\text{AgNO}_3(\text{C}_8\text{H}_{11}\text{N})_2$ , wird durch heißes W. zers. — G. Haloidsalze + substituierte Basen. Auch die Basen, welche am N substituiert sind, geben mit Metallsalzen Verbb. Monoäthylanilincadmiumchlorid,  $\text{CdCl}_2(\text{C}_8\text{H}_{11}\text{N})_2$ , schwach bräunlich gefärbte Kristalle, die sich durch W. zers. Monoäthylanilincadmiumbromid,  $\text{CdBr}_2(\text{C}_8\text{H}_{11}\text{N})_2$ , in W. l. unter Zers. Monoäthylanilincadmiumjodid,  $\text{CdJ}_2(\text{C}_8\text{H}_{11}\text{N})_2$ , glänzende Tafeln. — H. Sauerstoffhalogenide + substituierte Basen: Monoäthylanilinsilbernitrat,  $\text{AgNO}_3(\text{C}_8\text{H}_{11}\text{N})_2$ , rechtwinklige, gelbliche Tafeln.

D. Tombeck. Studien über einige Verbindungen, welche aus Anilin mit Aminen und Pyridinbasen entstehen<sup>1)</sup>. — Die Abhandlung ist eine Fortsetzung einer früheren Arbeit<sup>2)</sup>, in der Verbb. von Anilin mit Haloid- und Sauerstoffsalzen beschrieben wurden. Auch die Verbb. von Anilin mit Basen bilden mit anorganischen Salzen Doppelverbb., indem 2 Moleküle Anilin mit 1 Mol. des anorganischen Salzes in Rk. treten. Die Darst. dieser Verbb. geschieht allgemein so, daß 2 Moll. Base mit 1 Mol. konz. wäss. Lsg. von 1 Mol. des anorganischen Salzes gesetzt wird. Es entsteht ein Niederschlag, der bei tropfenweisem Zusatz von verd. betreffender Säure unter starker Wärmeentbindung in Lsg. geht. Nach dem Eindampfen dieser Lsg. wird das Doppelsalz gewonnen. Anilin wurde erhalten:  $\text{ZnCl}_2(\text{C}_6\text{H}_7\text{N} \cdot \text{HCl})_2$ , farblose, prismatische Kristalle;  $\text{ZnBr}_2(\text{C}_6\text{H}_7\text{N} \cdot \text{HBr})_2$ , prismatische Tafeln; beim Erhitzen unter Zers. Anilin frei.  $\text{ZnJ}_2(\text{C}_6\text{H}_7\text{N} \cdot \text{HJ})_2$ , flache, rechtwinklige Tafeln, unzersetzlich.  $\text{CdCl}_2(\text{C}_6\text{H}_7\text{N} \cdot \text{HCl})_2$ , farblose, sich leicht bräunende Kristalle;  $\text{CdBr}_2(\text{C}_6\text{H}_7\text{N} \cdot \text{HBr})_2$ , farblose, sich leicht bräunende Kristalle;  $\text{CdJ}_2(\text{C}_6\text{H}_7\text{N} \cdot \text{HJ})_2$ , schwach braune, durchsichtige, leicht zersetzliche Kristalle. Aus *p*-Toluidin:  $\text{ZnBr}_2(\text{C}_7\text{H}_5\text{N} \cdot \text{HBr})_2$ , farblose, voluminöse Kristalle;  $\text{CdJ}_2(\text{C}_7\text{H}_5\text{N} \cdot \text{HJ})_2$ , braun gefärbte, durchsichtige Kristalle. Aus *m*-Xylidin:  $\text{ZnCl}_2(\text{C}_8\text{H}_{11}\text{N} \cdot \text{HCl})_2$ , prismatische, gelbe Nadeln.  $\text{ZnBr}_2(\text{C}_8\text{H}_{11}\text{N} \cdot \text{HBr})_2$ , gelbe, durchsichtige Tafeln.  $\text{ZnJ}_2(\text{C}_8\text{H}_{11}\text{N} \cdot \text{HJ})_2$ , gelbe, undurchsichtige Tafeln.  $\text{CdCl}_2(\text{C}_8\text{H}_{11}\text{N} \cdot \text{HCl})_2$ , violette, oktaëdrische Kristalle;  $\text{CdBr}_2(\text{C}_8\text{H}_{11}\text{N} \cdot \text{HBr})_2$ , große Prismen.  $\text{CdJ}_2(\text{C}_8\text{H}_{11}\text{N} \cdot \text{HJ})_2$ , gelbe, große Prismen.

<sup>1)</sup> Ann. chim. phys. [7] 21, 433—469. — <sup>2)</sup> Daselbst, S. 383; stehendes Referat.

Blättchen. Mit *Pyridin* wurde das Doppelsalz  $\text{ZnCl}_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{N} \cdot \text{HCl})_2$  in farblosen, oktaëdrischen Kristallen erhalten. — *Einw. von Basen der Pyridinreihe auf anorganische Salze:  $\alpha$ -Picolin* ergab folgende Doppelverbb.:  $\text{ZnBr}_2(\text{C}_6\text{H}_7\text{N})_2$ , weiße Kristalle, aus denen sich bei  $100^\circ$   $\alpha$ -Picolin abspaltet.  $\text{ZnJ}_2(\text{C}_6\text{H}_7\text{N})_2$ , weiße Kristalle; beim Kochen mit W. tritt Zers. ein.  $\text{CdCl}_2(\text{C}_6\text{H}_7\text{N})_2$ , mikroskopische Kristalle; zers. sich beim Erhitzen.  $\text{CdBr}_2(\text{C}_6\text{H}_7\text{N})_2$ , weiße Nadeln.  $\text{CdJ}_2(\text{C}_6\text{H}_7\text{N})_2$ , farblose Kristalle; leicht zersetzlich.  $\text{AgCl}(\text{C}_6\text{H}_7\text{N})_2$ , weiße Nadeln, die sich beim Erhitzen zers. ( $\text{AgBr}$ ) $_2(\text{C}_6\text{H}_7\text{N})_2$ , gelbe Nadeln; zers. sich am Licht und beim Erhitzen. ( $\text{AgJ}$ ) $_2(\text{C}_6\text{H}_7\text{N})_2$ , weiße Nadeln, die sich an der Luft und am Licht zers.; addieren bei Einw. von überschüssigem Picolin noch  $\frac{1}{2}$  Mol. Picolin unter Bildung von  $\text{AgJ}(\text{C}_6\text{H}_7\text{N})_2$ , Nadeln.  $\text{AgCN}(\text{C}_6\text{H}_7\text{N})_2$ , durch heißes W. zersetzlich. Aus  $\alpha$ -*Lutidin*:  $\text{ZnCl}_2(\text{C}_7\text{H}_9\text{N})_2$ , zers. sich beim Lösen in W.  $\text{ZnBr}_2(\text{C}_7\text{H}_9\text{N})_2$ , mikroskopische Kristalle, die sich beim Erhitzen mit W. zers.  $\text{ZnJ}_2(\text{C}_7\text{H}_9\text{N})_2$ , weiße Kristalle, in heißem W. beständig.  $\text{CdCl}_2(\text{C}_7\text{H}_9\text{N})_2$ , glänzende Nadeln; zers. sich beim Erhitzen.  $\text{CdBr}_2(\text{C}_7\text{H}_9\text{N})_2$ , weiße Nadeln.  $\text{CdJ}_2(\text{C}_7\text{H}_9\text{N})_2$ , durchsichtige Kristalle, die beim Erhitzen zu einer gelben Fl. schm.  $\text{AgBr}(\text{C}_7\text{H}_9\text{N})_2$ , farblose Nadeln, durch W. und A. zersetzlich.  $\text{AgJ}(\text{C}_7\text{H}_9\text{N})_2$ , weiße Nadeln, durch W. zersetzlich.  $\text{AgCN}(\text{C}_7\text{H}_9\text{N})_2$ . Aus *Collidin*:  $\text{AgJ}(\text{C}_8\text{H}_{11}\text{N})_2$ , gelbe, mikroskopische Nadeln, die an der Luft Collidin verlieren und beim Kochen mit überschüssigem Collidin in  $\text{AgJ}(\text{C}_8\text{H}_{11}\text{N})_2$  übergehen; weiße Nadeln, zers. sich durch W. und A. — Zum Schluß sind graphische Darstellungen gegeben über die Dissoziation einiger der oben angeführten Verbb. beim Erhitzen auf verschiedene Temperaturen. Bsch.

E. Hoff. Über direkte Einführung von Nitrogruppen in die Seitenkette aromatischer Aminbasen<sup>1)</sup>. — Wenn auf Arylamine Stickstoffpentoxyd einwirkt, so entstehen nicht allein Nitramine (Diazosäuren), sondern, wie Vf. gefunden hat, auch das Nitrat der entsprechenden Base, das entsprechende Diazoniumsalz, Diazoamidoverbb. und kernnitrierte Isomere der Diazosäuren. Die Bildung letzterer findet jedoch nicht statt bei Einw. von  $\text{N}_2\text{O}_5$  auf Nitraniline, vielleicht deshalb, weil nach Bambergers Erfahrungen sich nitrierte Diazosäuren weit schwerer unter Wanderung der  $\text{NO}_2$ -Gruppe umlagern als die nicht nitrierten Stammsubstanzen. — Vereinigt man die stark gekühlten Lsgg. von 6 g  $\text{N}_2\text{O}_5$  in der 6- bis 8fachen Menge  $\text{CCl}_4$  mit 50 g *p*-Toluidin in 200 g absolutem Ä., so tritt heftige Rk. ein, und es scheidet sich ein Gemisch der Nitrate des Toluidins und Diazotoluols ab, aus dessen wäss. Lsg. Natriumacetat *p*-Diazotoluidin in gelben Nadeln ausfällt, Smp. (aus P. Ä.)  $116^\circ$ . Die äth. Lsg. enthält neben *p*-Toluidin *m*-Nitro-*p*-toluidin vom Smp. 115 bis  $116^\circ$  und *p*-Diazotoluolsäure,  $\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_3 \cdot (\text{NHNO}_2)_2$ <sup>4</sup>, perlmutterglänzende Blättchen oder netzartig verzweigte Nadeln aus P. Ä. vom Smp. 52 bis  $53^\circ$ . Die *p*-Diazotoluolsäure lagert sich beim Einleiten von HCl in die äth. Lsg. in *m*-Nitro-*p*-toluidin um. *Ag-Salz*,  $\text{C}_7\text{H}_7\text{N}_2\text{O}_5\text{Ag}$ , gelblich-weiße Masse. *Ba-Salz*,  $(\text{C}_7\text{H}_7\text{N}_2\text{O}_5)_2\text{Ba}$ , weiße Nadeln. *o*-Toluidin geht bei gleicher Behandlung in *o*-Diazotoluidin, Smp.  $51^\circ$ , *m*-Nitro-*o*-toluidin, gelbe Nadeln aus Ligroin, Smp. 127,5 bis  $128^\circ$ , und *o*-Diazotoluolsäure,  $\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_3 \cdot (\text{NHNO}_2)_2$ <sup>2</sup>, farbloses Öl,

<sup>1)</sup> Ann. Chem. 311, 91—98.

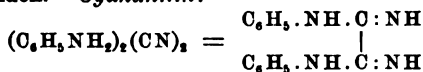
über. *Ag-Salz* der Säure  $C_7H_7N_2O_2Ag$ , kleine Nadeln aus verd. analoger Weise entstehen aus *Pseudocumidin Diazooamidopseu* ( $CH_3$ )<sub>3</sub><sup>3,4,6</sup>.  $C_6H_5N_2^1 \cdot NH^1 \cdot C_6H_2(CH_3)_3^{3,4,6}$ , hellgelbe Würfel aus Smp. 130°. *m-Nitrocumidin*,  $C_6H_3(CH_3)_3^{1,2,4}NO_2^3$ .  $NH_2^5$ , g. Tafeln, Smp. 137°, flüchtig mit Wasserdampf, und *Diazopseu* säure,  $C_6H_2 \cdot (CH_3)_3^{1,2,4}(NH \cdot NO_2)^5$ , atlasglänzende Nadeln aus Smp. 86,5 bis 87°. *Ag-Salz*,  $C_9H_{11}N_2O_2Ag$ , Kristalle aus W. ( $C_9H_{11}N_2O_2$ )<sub>2</sub>Ba, Nadeln aus W. Wirkt  $N_2O_5$  auf *p-Nitranilin* unter den angegebenen Bedingungen ein, so enthält die Ä.-Lsg. *nitrodiazooamidobenzol*,  $NO_2^4 \cdot C_6H_4 \cdot N_2^1 \cdot NH^1 \cdot C_6H_4 \cdot NO_2^4$ , gelbe aus Bzl., Smp. 232 bis 233°, und *p-Nitrodiazobenzolsäure*,  $C_6H_4(NH \cdot NO_2)^4$ , vom Smp. 110 bis 111°, die durch Essigschwefelsäure allmählich in *Dinitranilin*,  $C_6H_3NH_2^1(NO_2)_2^{2,4}$  vom Smp. 175° Umlagerung übergeht.

E. Hoff. Anhydrierung salpetersaurer Aminbasen zu Nitrosäuren<sup>1)</sup>. — Wie Bamberger beobachtet hat, lassen Nitrate von Aminen mittels Essigsäureanhydrid in Diazosäuren (nitrosierte Amine) überführen. Obgleich diese Rk. ziemlich allgemeine Gültigkeit hat, tritt sie beim  $\alpha$ - und  $\beta$ -Naphtylaminnitrat nicht ein, vielmehr hier nur die betreffenden Acetylverbb. gebildet. Die Ausbeute an Diazosäuren, die mit den durch Oxydation der entsprechenden Diazotoluolsäuren entstehenden Säuren identisch sind, ist bei dieser Umlagerung um so größer, je geringer deren Isomerisationstendenz ist. Neben Diazosäuren entstehen in kleinerer Menge die acetylierten Basen (nitrierte Amine) (jedoch nicht bei *o*- und *p*-nitrierten Basen) bzw. Acetylverbb., ferner Diazoniumsalze und durch Zers. der letzteren in einigen Fällen auch Phenole. Abweichend verhält sich *p*-Chloranilinnitrat, welches nicht *p*-Chlordiazobenzolsäure, sondern deren Nitrosäure bildet. Versetzt man fein gepulvertes, trockenes Anilinnitrat mit Essigsäureanhydrid, so geht das Salz langsam unter Braunfärbung in Essigsäureanhydrid über, tritt etwas salpetrige Säure auf. Die wenig Diazoniumsalz enthaltende Flüssigkeit wird unter Kühlung in ziemlich konz. NaOH gebracht, eine halbe Stunde unter Umschütteln mit dieser in Berührung gelassen, zum Schmelzen auf dem Wasserbade erwärmt und nach dem Erkalten filtriert. Die alkalische Fl. enthält die Diazosäuren. Durch Ausschütteln mit Äther entfernt man die freien Aminbasen. Auf diese Weise wurden erhalten: *Anilinnitrat*: *o*- und *p*-Nitranilin und geringe Mengen *Diazobenzolsäure*, neben wenig unverändertem Anilin. Aus *p*-Toluidinnitrat: *p*-Acetotoluidin, *m*-Nitro-*p*-toluidin und geringe Mengen *p*-Diazotoluolsäure, bis 53°. Aus *o*-Toluidinnitrat: *o*-Acetotoluid, Smp. 107°; *m*-Toluidin, geringe Mengen *m*-Nitro-*o*-kresol,  $C_6H_3CH_3^1OH^2NO_2^3$ , bis 70°, und sehr geringe Mengen *o*-Diazotoluolsäure. Aus *p*-Anilinnitrat: *p*-Bromacetanilid, *p*-Brom-*o*-nitranilin,  $C_6H_3 \cdot NH_2^1$ , Smp. 111 bis 111,5°, und *p*-Bromdiazobenzolsäure,  $C_6H_4 \cdot Br^1(NH \cdot NO_2)^4$ , farblose Nadeln aus Ligroin, Smp. 102°. Aus *p*-Nitroanilinnitrat: neben unverändertem *p*-Nitranilin in guter Ausbeute *p*-Nitrodiazobenzolsäure,  $C_6H_4NO_2^1(NHNO_2)^4$ , Smp. 110 bis 111°. Letztere wird

<sup>1)</sup> Ann. Chem. 311, 99—116.

**Essigschwefelsäure** in Dinitranilin,  $C_6H_5(NO_2)_2 \cdot 2NH_2^1$ , umgelagert. Aus *o*-Nitranilinnitrat: neben unverändertem *o*-Nitranilin bzw. dessen Acetylverb. *o*-Nitrodiazobenzolsäure,  $C_6H_4 \cdot NO_2^1(NHNO_2)^2$ , gelbe, süßliche Nadeln, Smp. 65,5°; wird durch äth. HCl in Dinitranilin,  $NO_2^{2,6}NH_2^1$ , Smp. 138°, übergeführt. Aus *m*-Nitranilinnitrat: viel unverändertes *m*-Nitranilin bzw. dessen Acetylverb. *m*-*o*-Dinitrophenol,  $OH^1NO_2^{2,3}$ , gelbe Nadeln aus P.Ä., Smp. 143 bis 144°, und wenig *m*-Nitrodiazobenzolsäure,  $C_6H_4NO_2^1(NHNO_2)^3$ , Smp. 92°; die Säure bildet beim Kochen mit Eisessig einen Körper vom Smp. 154°, wahrscheinlich Dinitranilin,  $NH_2^1NO_2^{3,4}$ . Aus *m*-Nitro-*o*-toluidinnitrat: geringe Mengen *m*-Nitro-*o*-kresol, etwas unverändertes Nitrotoluidin und in guter Ausbeute *m*-Nitro-*o*-diazotoluolsäure,  $C_6H_3CH_3^1NO_2^5(NHNO_2)^2$ , Smp. 103°. Bei längerem Stehen der Säure in Essigschwefelsäure wird *m*-*m*-Dinitro-*o*-toluidin,  $CH_3^1NH_2^2NO_2^{3,5}$ , vom Smp. 209 bis 210° gebildet. Aus *m*-Nitro-*p*-toluidinnitrat: wenig unverändertes Nitrotoluidin bzw. Nitroacetotoluid und *m*-Nitro-*p*-kresol, sowie in guter Ausbeute *m*-Nitro-*p*-diazotoluolsäure,  $C_6H_3 \cdot CH_3^1NO_2^3(NHNO_2)^4$ , Smp. 79 bis 80°; geht durch äth. HCl in Dinitrotoluidin,  $CH_3^1NO_2^{3,5}NH_2^4$ , Smp. 167 bis 167,5°, über. Aus *p*-Chloranilinnitrat: *p*-Chlor-*o*-nitranilin, Smp. 115°, bzw. *p*-Chloracetanilid, und statt der zu erwartenden *p*-Chlordiazobenzolsäure deren Nitroderivat, die *p*-Chlor-*o*-nitrodiazobenzolsäure,  $C_6H_3Cl^1NO_2^3(NHNO_2)^4$ , Smp. 107 bis 108°, aus der durch Essigschwefelsäure bei 0° *p*-Chlor-*o*-*o*-dinitranilin,  $Cl^1NO_2^{3,5}NH_2^4$ , Smp. 144 bis 145°, entsteht. *Bsch.*

W. Meves. Über die Einwirkung von Cyan auf aromatische Amine<sup>1)</sup>. — Die untersuchten Amine wurden fast durchgängig in alkoh. Lsg. der Einw. eines Cyangasstromes ausgesetzt. Das Cyan wurde nach Hofmann und Senf aus  $Hg(CN)_2$  entwickelt und in W. gewaschen, um die Verunreinigungen der Aminlsgg. durch Polymerisationsprodd. des Cyans zu vermeiden. *Cyananilin*:



gibt, in Pyridin gelöst und mit Acetylchlorid versetzt, eine violette Lsg., die mit W. eine violette Fällung eines salzsauren Salzes gibt. Beim Behandeln mit  $NH_3$  oder NaOH und Aufnahme der Base in Ä. erhält man nach dem Abdunsten desselben das freie *Acetylderivat* des *Cyananilins*,  $C_{30}H_{30}N_8O(2C_{14}H_{14}N_4 + CH_3 \cdot CO \cdot Cl = C_{30}H_{30}N_8O + HCl)$ , violette Kristalle aus starkem Ä., Smp. 205 bis 207°. *Benzoylderivat* des *Cyananilins*,  $C_{21}H_{16}N_4$ , durch Benzoylchlorid in Pyridinlsg. erhalten. Feine, rote Nadeln mit grünlichem Schimmer aus starkem Ä., Smp. 192 bis 193°. Cyananilin reagiert mit *o*-Ameisensäureester nicht, enthält also jedenfalls keine freie Amidogruppe. Cyananilin entsteht in geringer Menge bei der Einw. von  $HgO$  und Rubeanwasserstoff in sd. alkoh. Lsg. *Cyantriphenylguanidin* entsteht als Nebenprod. bei der Bildung von Cyananilin in um so geringerer Menge, je größer der Überschuß an freiem Cyan war. Cyan-*o*-toluidin und Cyan-*p*-toluidin geben mit Acylchloriden analoge, aber noch zersetzlichere Prodd. als das Cyananilin. *Acetylcyan-*o*-toluidinchlorhydrat*,  $C_{34}H_{38}N_8O \cdot 2HCl$ , dunkler Niederschlag,

<sup>1)</sup> J. pr. Chem. [2] 61, 449—476.

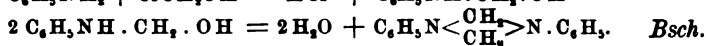
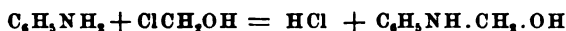


aus der äth. Lsg. der Base durch HCl fällbar. *Cyan-p-C<sub>16</sub>H<sub>18</sub>O<sub>2</sub>N<sub>4</sub>* =  $[C_6H_4(OCH_3).NH.C(NH)-]_2$ , farblose, silberglänzende Blättchen aus A., Smp. 207 bis 209°. *Chlorhydrat*, *C<sub>16</sub>H<sub>18</sub>O<sub>3</sub>N<sub>4</sub>*, feine, weiße Nadeln aus W. *Cyantri-p-anisylguanidin*, *C<sub>24</sub>H<sub>28</sub>O<sub>3</sub>N<sub>4</sub>*, gelbe Nadeln aus A., Smp. 154° unter Zers. *Cyan-o-anisidin*, *C<sub>16</sub>H<sub>18</sub>O<sub>3</sub>N<sub>4</sub>*, längliche Prismen aus A., Smp. 205 bis 207°. *Chlorhydrat*, *C<sub>16</sub>H<sub>18</sub>O<sub>4</sub>N<sub>4</sub>* · 2HCl, feine Nadeln aus W. *Cyantri-o-anisylguanidin*, *C<sub>24</sub>H<sub>28</sub>O<sub>3</sub>N<sub>4</sub>*, Smp. 152°; liefert rote, wl. Salze. *Cyan-p-phenetidin*, *C<sub>18</sub>H<sub>20</sub>O<sub>2</sub>N<sub>4</sub>* =  $[C_6H_4(OC_2H_5).NH.C(:NH)-]_2$ , Smp. 208 bis 210°; liefert salpetriger Säure *Oxalylphenetidid*. *Cyantri-p-äthoxyphenylguanidin*, *C<sub>27</sub>H<sub>29</sub>O<sub>3</sub>N<sub>6</sub>*, gelbe Kristalle, Smp. 139 bis 141°. *Acetat*, *C<sub>27</sub>H<sub>29</sub>O<sub>5</sub>N<sub>6</sub>* · C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>O<sub>2</sub>, Smp. 195 bis 200°. *α-Naphtylamin* gibt mit Cyan kohlensaure Salze. *β-Naphtylamin* gibt in starker Essigsäure mit Cyan *β-Naphtylamin*, sondern das rote Acetat des Guanidins, das mit NH<sub>3</sub> zerlegt wurde. *Cyantri-β-naphtylguanidin*, *C<sub>33</sub>H<sub>29</sub>N<sub>5</sub>*, Substanz, Smp. 225 bis 226°. *Cyanbenzidin*, *C<sub>26</sub>H<sub>24</sub>N<sub>6</sub>* =  $[N(C_6H_4).NH.C(:NH)-]_2$ . *Cyan-p-phenylendiamin*, *[C\_6H\_4(NH\_2)]\_2*, dunkelrote, amorphe Masse aus A. Cyan reagiert nur mit Diaminen; ist die o-Stellung besetzt, so tritt Verzögerung der Reaktion ein. Einfache Monamine geben neben dem Anlagerungsprod. auch Guanidinderivate.

G. Grassi und F. Schiavo-Leni. Einwirkung von Methylenchlorhydrin auf die aromatischen Amine<sup>1)</sup>. — Bei Einw. von Methylenchlorhydrin auf Anilin entsteht nicht, wie zu erwarten war, Dimethylanilin, *C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>NHCH<sub>2</sub>.OH*, sondern unter Austritt von Wasser die Base *C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>N:CH<sub>2</sub>* anscheinend in tetramerer Form, *C<sub>28</sub>H<sub>28</sub>N<sub>4</sub>*<sup>2)</sup>. o-Toluidin gibt den Körper  $(CH_3.C_7H_6N)_4$ . Die Pt-Salze dieser Basen, *C<sub>28</sub>H<sub>28</sub>N<sub>4</sub>.H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub>* und *C<sub>32</sub>H<sub>36</sub>N<sub>4</sub>.H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub>*, verlieren in ähnlicher Weise bei Behandlung mit Pt-Salzen heterocyklischer Basen beim Behandeln mit sd. W. beim Erhitzen auf 110° 2 Moll. HCl. Zur Darst. der Basen wird man beispielsweise 16 g Anilin, in 100 ccm kaltem Bzl. gelöst, mit Lsg. von 10 g Methylenchlorhydrin in 100 ccm Bzl. in der Kälte versetzen. Das Filtrat scheidet sich salzsaures Anilin aus, welches abfiltriert wird. Der Rückstand wird in verd. HCl gelöst, der filtrierten Lsg. erhält man die Base in Form des HCl-Salzes. Nach Reinigung wird dieselbe in das Pt-Salz, *C<sub>28</sub>H<sub>28</sub>N<sub>4</sub>.H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub>*, übergeführt. Dieses Pt-Salz geht beim Erhitzen in einer bei 110° siedenden Lsg. in das Salz *C<sub>28</sub>H<sub>28</sub>N<sub>4</sub>.PtCl<sub>4</sub>* und beim Erhitzen mit W. in *C<sub>28</sub>H<sub>28</sub>N<sub>4</sub>.PtCl<sub>2</sub>* über. Ersteres ist von hellgrüner, letzteres von dunkelgrüner Farbe. Ganz analog wie mit Anilin bildet Methylenchlorhydrin mit o-Toluidin die Base *C<sub>32</sub>H<sub>36</sub>N<sub>4</sub>*, deren Pt-Salz, *C<sub>32</sub>H<sub>36</sub>N<sub>4</sub>.H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub>*, ein amorphes, gelbes Pulver, bei 110° 2 Moll. HCl unter Bildung des Salzes *C<sub>32</sub>H<sub>36</sub>N<sub>4</sub>.PtCl<sub>4</sub>* (hellgrün) und bei Behandlung mit sd. W. in *C<sub>32</sub>H<sub>36</sub>N<sub>4</sub>.PtCl<sub>2</sub>* (dunkelgrün) übergeht. Die Vff. weisen darauf hin, daß man den eben beschriebenen Basen die Formeln *C<sub>14</sub>H<sub>14</sub>N<sub>2</sub>* bzw. *C<sub>16</sub>H<sub>18</sub>N<sub>2</sub>* zuschreiben könnte. Man könnte alsdann anzunehmen, daß bei der Einw. des Methylenchlorhydrins auf Anilin in erster Phase Oxymethylanilin entsteht, das sich unter

<sup>1)</sup> Gazz. chim. ital. 30, II, 112—122. — <sup>2)</sup> Vgl. Ber. 22, 2092; Chem. [2] 44, 17. — \*) Vgl. Bischoff, Ber. 31, 3250; vgl. JB. f. 1892.

von  $\text{H}_2\text{O}$  zu dem Körper  $\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{N}_2$  verdichtet, der das bisher unbekannte Zwischenglied zwischen dem Methylenanilin,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}:\text{CH}_2$ , und dem von Bischoff (l. c.) beschriebenen Trimethylenanilin,  $\text{C}_{21}\text{H}_{21}\text{N}_3$ , bilden würde, entsprechend den Gleichungen:



W. Autenrieth und P. Rudolf. Die „Phosphorylierung“ aromatischer Basen<sup>1)</sup>. — Ebenso wie Phenole lassen sich auch aromatische primäre Amine mit  $\text{POCl}_3$  bei Ggw. von  $\text{KOH}$ ,  $\text{NaOH}$  oder  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  leicht „phosphorylieren“. Dabei bilden sich neutrale Verb.  $\text{OP}(\text{NH}.\text{R})_3$  und die Alkalisalze der entsprechenden disubstituierten einbasischen Phosphorsäure,  $\text{OP}(\text{NHR})_2.\text{OH}$ . Die ersten Verb. sind gegen Alkalien selbst in der Wärme beständig, gegen Säuren in der Kälte ebenfalls; beim Erhitzen mit  $\text{HCl}$  unter Druck tritt Spaltung in Amin und Phosphorsäure ein. Die disubstituierten Phosphorsäuren zers. sich leichter beim Kochen mit  $\text{W.}$  oder  $\text{HCl}$ . Kristallisiert bekommt man diese Säuren, wenn man ihre alkoh.-äth. Lsg., mit  $\text{HCl}$  versetzt, in Eiswasser stehen läßt. *Orthophosphorsäureanilid*,  $\text{OP}(\text{NH}.\text{C}_6\text{H}_5)_3$ , das bereits von H. Schiff<sup>2)</sup> sowie Michaelis und v. Soden<sup>3)</sup> auf anderem Wege dargestellt ist, wird am besten bei Ggw. von 30- bis 40%iger Sodalslg. erhalten; Prismen, Smp. 212 bis 215°, aus  $\text{A.}$  und  $\text{W.}$ ; wird beim Erhitzen mit  $\text{HCl}$  auf 200° verseift. *Dianilidoorthophosphorsäure*,  $\text{OH}.\text{OP}(\text{NH}.\text{C}_6\text{H}_5)_2$ , wurde durch Einw. von  $\text{POCl}_3$  (1 Mol.) auf Anilin (1 Mol.) in 10%iger Lauge dargestellt; Blättchen, Smp. 214 bis 216°. *Dianilidoorthophosphorsäurechlorid*,  $\text{ClPO}(\text{NH}.\text{C}_6\text{H}_5)_2$ , wird durch Verreiben des staubtrockenen  $\text{Na-Salzes}$  der Dianilidophosphorsäure mit  $\text{PCl}_5$  und Kristallisation des mit  $\text{W.}$  ausgewaschenen Rk.-Prod. aus  $\text{A.}$  in Nadeln vom Smp. 159° erhalten; liefert mit  $\text{NH}_3$  das entsprechende *Amid*, das noch nicht rein erhalten werden konnte. *Orthophosphorsäure-toluid*,  $\text{PO}(\text{NH}.\text{C}_6\text{H}_4.\text{CH}_3)_3$ , entsteht besonders glatt bei Anwendung von 30- bis 40%iger Sodalslg.; Prismen aus  $\text{A.}$ , Smp. 192 bis 194°; liefert in wäss. Suspension leicht ein *Monobromderivat*,  $\text{C}_{21}\text{H}_{21}\text{ON}_3\text{PBr}_3$ , Nadeln aus  $\text{W.}$ , Smp. 222°. — *Di-p-toluidoorthophosphorsäure*,  $\text{OH}.\text{OP}(\text{NH}.\text{C}_6\text{H}_4.\text{CH}_3)_2$ , Blättchen, Smp. 195°. *Orthophosphorsäure-p-chloranilid*,  $\text{OP}(\text{NH}.\text{C}_6\text{H}_4.\text{Cl})_3$ , aus frisch destilliertem p-Chloranilin dargestellt; Nadeln, Smp. 248 bis 250°. *Di-p-chloranilidoorthophosphorsäure*,  $\text{OH}.\text{OP}(\text{NH}.\text{C}_6\text{H}_4.\text{Cl})_2$ , Smp. 218°; ll. in  $\text{A.}$  und Aceton, unl. in  $\text{Chlf.}$ , bzgl. *Orthophosphorsäure-p-phenetidid*,  $\text{OP}(\text{NH}.\text{C}_6\text{H}_4.\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ , wird am besten aus frisch destilliertem p-Phenetidin bei Ggw. von 25%iger  $\text{NaOH-Lauge}$  erhalten; Prismen, Smp. 168°; unl. in  $\text{W.}$ , wl. in kaltem  $\text{A.}$  und  $\text{Ä.}$ , ll. in heißem  $\text{A.}$  und  $\text{Ä.}$ ; liefert beim Erhitzen mit 15- bis 20%iger  $\text{HNO}_3$  *Nitroorthophosphorsäure-p-phenetidid*,  $\text{OP}(\text{NH}.\text{C}_6\text{H}_3\text{NO}_2.\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ , Smp. 126°; wl. in  $\text{W.}$ , unl. in  $\text{Ä.}$ , ll. in  $\text{A.}$ ,  $\text{Chlf.}$ . *Di-p-phenetidinophosphorsäure*,  $\text{OH}.\text{OP}(\text{NH}.\text{C}_6\text{H}_4.\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ , Smp. 202°; unl. in  $\text{W.}$ , wl. in  $\text{Ä.}$  und kaltem  $\text{A.}$ , ll. in sd.  $\text{A.}$  — *Anhang. Die Phosphorylierung des Phenylmercaptans.* Von W. Autenrieth und O. Hilde-

<sup>1)</sup> Ber. 33, 2099—2111. — <sup>2)</sup> Ann. Chem. 101, 302; vgl. JB. f. 1857, S. 98.

<sup>3)</sup> Ann. Chem. 229, 334; vgl. JB. f. 1885, S. 1628.

brand. *Trithiophenylphosphat*, OP.(S.C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>, bildet sich beim Erhitzen einer Lsg. von Phenylmercaptan in überschüssiger verdünnter Salzsäure mit der berechneten Menge POCl<sub>3</sub> neben Phenyldisulfid, von dem durch Kristallisation aus A., in dem es schwerer l. ist, getrennt. Smp. 114°; unl. in W., l. in A., Ä., Chlf. Das von Schwarzenbach durch Kochen von Phenylmercaptan mit POCl<sub>3</sub> erhaltene Trithiophenylphosphat, Smp. 72°, war stark verunreinigt mit Phenyldisulfid, Smp. 63°.

W. Autenrieth und P. Rudolf. Über die Einwirkung von Phosphorsulfochlorid auf aromatische Amine bei Gegenwart von Wasser. — Bei der Einw. von Phosphorsulfochlorid (etwa 1 Mol.) auf aromatische Amine (etwa 2 Moll.) bei Ggw. von 10%iger NaOH bilden sich teilweise Orthosulfophosphorsäuren, SP.(NH.R)<sub>3</sub>; die disubstituierten Orthosulfophosphorsäuren, SP.(NH.R)<sub>2</sub>OH, entstehen nur in geringer Menge und wurden wegen ihres geringen Kristallisationsvermögens nicht näher untersucht. Die Rk. verläuft analog der „Phosphorylierung“ (vgl. vorstehendes Ref.). Zur Reindarst. wird das Rk.-Prod. mit Wasser angesäuert, der Niederschlag mit Soda ausgezogen und die bleibende Orthosulfophosphorsäure aus A. kristallisiert. *Orthosulfophosphorsäureanilid*, SP:(NH.C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>, Prismen, Smp. 153°; identisch mit der von Knop<sup>3)</sup> aus P<sub>2</sub>S<sub>5</sub> und Anilin erhaltene. *Orthosulfophosphorsäure-p-toluid*, SP:(NH.C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>.CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, Nadeln, Smp. 186°; unl. in W., wl. in Ä., Bzl., ll. in heißem A. *Orthosulfophosphorsäure-p-phenetidid*, SP.(NH.C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>.OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>, Prismen, Smp. 152°; unl. in W., wl. in kaltem A., ll. in heißem A. und Eisessig.

E. Abelous und E. Gérard. Umwandlung von Nitrobenzol in Anilin durch ein reduzierendes und hydrierendes Ferment (Nitroreduktase<sup>4)</sup>). — In früheren Arbeiten haben die Vff. nachgewiesen, daß in den meisten tierischen Organismen ein l. Ferment vorhanden ist, welches die Fähigkeit besitzt, Nitrate in Nitrite umzuwandeln. Vff. zeigen nun, daß dieses Ferment auch Nitrobenzol zu Anilin zu reduzieren vermag. Pferdeniere wurde bei 42° in einer H-Atmosphäre mit 100 ccm gleichen Gew. W. digeriert, 100 ccm des Filtrats mit 40 Tropfen Nitrobenzol und 2 ccm Chlf. versetzt und in eine H-Atmosphäre überführt. Ferner wurden 100 ccm des Extraktfiltrats erst zum Sieden erhitzt und dann mit denselben Substanzen versetzt. Beide Gefäße wurden auf 42° erwärmt. Dann wurden die Reaktionsgemische mit Wasser geschüttelt und die Verdampfungsrückstände der äth. Lsgg. durch Erhitzen mit Calciumhypochlorit auf Anilin geprüft. Bei dem nicht digerierten Filtrat konnte Anilin nachgewiesen werden, während die gekochte Niere kein Anilin aus Nitrobenzol gebildet hatte. Vff. führen die Umwandlung des Nitrobenzols zu Anilin im obigen Falle auf eine Diastase zurück.

Aktiengesellschaft für Anilinfabrikation, Berlin. Beschreibung eines Anilinreduktionsapparates<sup>5)</sup>. — Die Explosion ist nach der Vff. durch Einw. eines Überschusses von Nitrokörper (Nitrobenzol)

<sup>1)</sup> J. pr. Chem. [2] 10, 226; vgl. JB. f. 1874, S. 369. — <sup>2)</sup> Ber. 20, 5353; vgl. JB. f. 1887, S. 887. — <sup>3)</sup> Compt. rend. 130, 420–422. — <sup>4)</sup> Chem. Ind. 23, 28.

auf Amin (Xylidin) in Ggw. von  $\text{FeCl}_2$  bei erhöhter Temperatur und Abwesenheit von W. eingetreten.

Bsch.

E. Bamberger und F. Tschirner. Zur Oxydation des Anilins<sup>1)</sup>. — Die Vff. ergänzen frühere Mitteilungen<sup>2)</sup>. *Experimentelles: Anilin und unterchlorige Säure.* Bringt man in eine wäss. eisgekühlte Lsg. von Anilin eine verd. kalte Lsg. von  $\text{ClOH}$ , und zwar auf 1 Mol. Base 6 Moll. Säure, so geht ein Teil des Anilins in Harz über, und aus dem Filtrat läßt sich durch Ä. *Benzochinonchlorimid* vom Smp.  $84,5^\circ$  ausschütteln. Daneben findet sich *p-Amidophenol*, sowie ein Harz, das nach Entfernung der Humussubstanz eine in weißen Nadelchen vom Smp.  $183$  bis  $184^\circ$  kristallisierende Säure (aus Bzl.) liefert, welche aller Wahrscheinlichkeit nach zu den ungesättigten Säuren gehört. Während diese in keiner Beziehung zum Chinon zu stehen scheint, stellt das Chinonchlorimid jedenfalls das Einw.-Prod. der  $\text{ClOH}$  auf *p-Amidophenol* dar, welch letzteres wahrscheinlich aus dem Phenylhydroxylamin durch Umlagerung entstanden ist:  $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{NH}_2 \rightarrow \text{C}_6\text{H}_5(\text{NH}_2)\text{O} \rightarrow \text{C}_6\text{H}_5\text{NH}\cdot\text{OH} \rightarrow \text{C}_6\text{H}_5(\text{NH}_2)\text{OH} \rightarrow \text{C}_6\text{H}_5(\text{NCl})\text{O}$ . Wirkt eine gekühlte 5%ige unterchlorige Säure auf eine kalte wäss. Lsg. von Anilin, und zwar 2 Moll. Säure auf 1 Mol. Base ein, so entsteht bedeutend mehr Harz als bei obigem Versuch, und als Oxydationsprodd. treten auf: *p*- (und *o*-?) *Amidodiphenylamin*, wahrscheinlich durch Einw. von Phenylhydroxylamin auf Anilin entstanden, *p-Amidophenol* und wenig *Azobenzol*. *p-Amidodiphenylamin* entsteht auch bei Einw. von 1,5 Moll. unterchloriger Säure auf 1 Mol. Anilin. — *Anilin und Kaliumpermanganat.* Wirkt  $\text{KMnO}_4$  (1 Mol.) bei Ggw. von Formaldehyd auf 1 Mol. Anilin in schwefelsaurer Lsg. ein, so bilden sich folgende Prodd.: *Nitroso-*, *Nitro-* und *Azoxybenzol*, sehr kleine Mengen *p-Amidophenol*, sowie *p-p-Diamidodiphenylmethan* (Smp. der Dibenzylidenverb.  $124,5$  bis  $125^\circ$ ). Außerdem entstehen noch verschiedene Substanzen, deren Zus. nicht ermittelt werden konnte. Die Versuche, Nitrosobenzol auch ohne Formaldehyd zu erhalten, scheiterten. Wahrscheinlich besteht die Wirkung des letzteren darin, daß er sich mit dem aus Anilin zunächst gebildeten Phenylhydroxylamin zu Methylendiphenylhydroxylamin,  $\text{CH}_2\cdot[\text{N}(\text{OH})\text{C}_6\text{H}_5]_2$ , vereinigt, welches zu Nitrosobenzol weiter oxydiert wird.

Bsch.

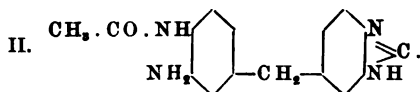
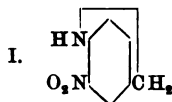
Jacob Meyer und Martin Rohmer. Über die Einwirkung von Formaldehyd auf o-Nitranilin<sup>3)</sup>. — Das durch Kondensation von Formaldehyd mit o-Nitranilin dargestellte *Methylen-di-o-nitranilin*,  $\text{CH}_2(\text{NH}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{NO}_2)_2$ , geht beim Digerieren mit kalter konz.  $\text{HCl}$  in ein Gemisch amorpher Verbb. über; in der Wärme entsteht als Endprod. *Dinitrodiamidodiphenylmethan*,  $\text{CH}_2[\text{C}_6\text{H}_3\cdot\text{NH}_2\text{NO}_2]_2$ . Bei letzterer Rk. wird zunächst Methylen-di-o-nitranilin gespalten in *o-Nitranilin* und das  $\text{HCl}$ -Salz der Verb.  $\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_2\text{N}_2(\text{CH}_2[\text{NH}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2])_2 = \text{NH}_2\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{NO}_2 + \text{C}_7\text{H}_6\text{N}_2\text{O}_2$ . Die  $\text{HCl}$ -Verb. löst sich im Verlauf der Rk. wieder und kondensiert sich mit o-Nitranilin zu symmetrischem *m,m-Dinitro-pp-diamidodiphenylmethan*.  $\text{C}_7\text{H}_6\text{N}_2\text{O}_2 + \text{NH}_2\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{NO}_2 = \text{CH}_2[\text{C}_6\text{H}_3\cdot\text{NH}_2\cdot\text{NO}_2]_2$ . Die Verb.  $\text{C}_7\text{H}_6\text{N}_2\text{O}_2$  wird durch  $\text{Zn}$  und  $\text{HCl}$  zu *Toluyldiamin*,  $(\text{CH}_3\cdot\text{NH}_2\cdot\text{NH}_2 = 1:3:4)$ , red. und entsteht auch direkt durch Kondensation von Form-

<sup>1)</sup> Ann. Chem. 311, 78—90. — <sup>2)</sup> Ber. 31, 1522 und 32, 342; vgl. JB. f. 1898, S. 1633. — <sup>3)</sup> Ber. 33, 250—262.



aldehyd mit o-Nitranilin mittels HCl. Sie ist als *m*-Nitro-anhydrobenzylalkohol (I) aufzufassen, eine amorphe, hochpolymerisierende sein Chlorhydrat ist vielleicht das salzsaure Salz des *m*-Nitrobenzylchlorids,  $\text{ClCH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_3 \cdot \text{NO}_2\text{NH}_2 \cdot \text{HCl}$ . — Dinitro-diamidomethan liefert nach dem Diazotieren und Verkochen mit A. *m*-nitrodiphenylmethan,  $\text{CH}_2[\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2]_2$ , identisch mit der Verb. Gram<sup>1)</sup> aus Diacetyl-di-*p*-diamidodiphenylmethan durch Nitrieren nachheriges Verseifen erhielt. Das entsprechende Tetraamidomethan liefert beim Kochen mit Eisessig ein Diimidazol, das 1 l. mehr enthält, als der Formel  $\text{CH}_2 \cdot (\text{C}_6\text{H}_4 \lt \text{NH} \text{>} \text{C} \cdot \text{CH}_3)_2$  entspricht.

Da dasselbe weder einen Acetylrest enthält, noch mit salpetrigem oder *m*-Nitrobenzaldehyd reagiert, ist eine Verb. der Formel anzunehmen.



*Experimentelles.* Anhydro-*m*-nitro-*p*-benzylalkohol wird dargestellt, indem man Methylen-di-o-nitranilin (aus o-Nitranilin und o-Nitrobenzaldehyd) in 50%iger alkoh. Lsg., mit 10 Tln. konz. HCl 1 Std. erwärmt. Auch kann man o-Nitranilin mit der zehnfachen Menge digerieren, 1 1/3 Mol. Formaldehyd hinzufügen und die Fl. unter Erwärmen mit HCl sättigen; amorph, unl. in den gebräuchlichen Lösungsmitteln, sehr wenig l. in Anilin, Pyridin, Nitrobenzol, Smp. 265 bis 270°. Zers.; unl. in verd., l. in konz. HCl mit H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Aus der H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-Lösung scheidet sich auf Zusatz von W. ein amorpher Körper aus, der *m*-Nitro-*p*-amidobenzylalkohol ist, der sich jedoch leicht wieder in H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> auflöst. Bei der Reduktion mit Zn und HCl entsteht eine gelbe

Base der Formel  $\text{NH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_3 \lt \text{NH} \text{>} \text{CH}_2$  (?) isoliert.

Weitere Reduktion führte zu Toluylendiamin, Äthylidenverb., Smp. 198 bis 199°. — Zur Darst. des *m,m*-Dinitro-*p,p*-diamidodiphenylmethans digeriert man Methylen-di-o-Nitranilin bei 30 bis 40° mit 10 Tln. konz. HCl, bis sich eine dunkelgelbe, kristallinische Masse ausscheidet, die man mit H<sub>2</sub>O wäscht, bis sie mit H<sub>2</sub>O gesättigt darauf erst unter Erwärmen, dann in der Kälte mit H<sub>2</sub>O wäscht. Der Niederschlag verliert beim Behandeln mit heißem W. HCl und wird durch Kristallisation aus Eisessig mit Nitrobenzol in roten Nadeln, Smp. 228 bis 230°, erhalten, unl. in A., Ä., Bzl., Chlf., W. (Die Angabe Gram, daß der Smp. der Verb. bei 224° liegt und dieselbe in 2 Tln. konz. HCl l. ist, sind unzutreffend.) Das daraus durch Diazotieren und Verkochen mit A. erhaltene *m,m*-Dinitrodiphenylmethan, Smp. 171 bis 172°, oxydiert sich mit CrO<sub>3</sub> zu *m,m*-Dinitrobenzophenon, Smp. 152 bis 153°. Kochen von Diamidodinitrodiphenylmethan mit Acetanhydrid liefert Diacetyl-*p,p*-diamido-*m,m*-dinitrodiphenylmethan, C<sub>17</sub>H<sub>16</sub>N<sub>6</sub>O<sub>4</sub>, Kristalle aus Eisessig, Smp. 259 bis 260°. Das durch Reduktion mit Zn und HCl erhaltene Tetraamidodiphenylmethan, C<sub>13</sub>H<sub>16</sub>N<sub>4</sub>,

<sup>1)</sup> Ber. 25, 303; vgl. JB. f. 1892, S. 1195.

aus W. oder Bzl., Smp. 137 bis 138°, lieferte beim Kochen essig *Dimethylimidazol* + 1 Mol.  $H_2O$ ;  $C_{17}H_{18}N_4O$ , unl. in W., l. in A. und verschiedenen Säuren, schm. oder erweicht bei 155°  $H_2O$ -Abspaltung, wird bei höherer Temperatur wieder fest und wieder bei 285°. *Pt-Salz*, gelbe Nadeln, ist  $H_2O$ -haltig; das ist wasserfrei. — Durch 2 $\frac{1}{2}$ stündiges Kochen mit Ameisensäure die Tetraamidobase in das *Diimidazol*,  $C_{15}H_{12}N_4$ , über, sehr tropische Blättchen, Smp. 112°, unl. in den organischen Solventien; das *Chloroplatinat* besitzt die Zus. des Imidazolderivats + 1  $H_2O$ ; *rat* ist wasserfrei. Beim Kochen der Tetraamidobase mit Propion bildet sich das *Di-m-äthylimidazol*,  $C_{19}H_{20}N_4$ , Prismen, Smp. 263° (aus A.), unl. in Ä., Bzl., Aceton, W.; *Pt-Salz*, gelbe Kristalle, W.; *Nitrat*, Nadeln, zers. sich bei 212°. Bei der Einw. von auf die  $H_2SO_4$ -Lsg. der Tetraamidobase entsteht ihr *Diazimid*,  $N_6$ , Smp. 155°, l. in verd. Säuren, NaOH-Lauge, A. und Essig, unl. in Ä., Bzl. Mit Benzil bildet die Tetraamidobase in alkoh. l. das *Tetraphenyldichinoxalin*,  $C_{41}H_{28}N_4$ , farblose Nadeln, Smp. 247°, unl. in W., Bzl., Aceton, wl. in A., Eisessig, ll. in Chlf. enol, färbt als Chinoxalinbase HCl und  $H_2SO_4$  rot. *Slm.*

Sonneborn. Über die elektrolytische Reduktion des p-Nitro-). — Vf. hat als Kathodenfl. eine Lsg. von 10,8 *p-Nitracetanilid*, in A. (90 Proz.) und 5 g  $CH_3COONa$ , sowie als Anodenfl. eine gesättigte Sodalslg. benutzt. Die vorgewärmte Fl. wurde während Elektrolyse zur Verminderung des hohen Badwiderstandes auf dem bade erwärmt. Um eine Verseifung möglichst zurückzudrängen, die Kathodenfl. durch zeitweiligen Zusatz von Essigsäure neutral n. Gegen Ende der zur Azobildung nötigen Strommenge (D.<sup>100</sup> Amp.) scheiden sich hellgelbe, kristallinische, bei 275° schm. von *Diacetyl-p-diamidoazoxybenzol*,  $C_2H_5O.NH.C_6H_4.(N_2O)NH.C_2H_5O$ , ab. Durch Verseifung erhält man hieraus das bei schm. *p-Diamidoazoxybenzol*. Wird die oben genannte elektro- Reduktion in deutlich essigsaurer Lsg. ausgeführt, so entsteht wenig essigsaurom p-Phenylendiamin das Acetylderivat vom ylendiamin. In schwach alkalischer Fl. vermindert sich die Menge acetyl-p-diamidoazoxybenzols unter Vermehrung des p-Phenylen-. Bei größerer Stromdichte enthalten die Mutterlaugen vom Di- amidoazoxybenzol als Hauptprod. das bei 160° schm. *Acetyl-p-ndiamin*,  $NH_2.C_6H_4NH(C_2H_5O)$ . Der oben genannte, schwer ykörper konnte erst nach Abspaltung der Acetylgruppen weiter oprod. (D.<sup>100</sup> 6 bis 7 Amp., unter Anwendung von  $CH_3COONa$  elektrolyt) red. werden. *Tr.*

opold Cassella u. Co. in Frankfurt a. M. Verfahren zur Dar- von o-Chlor-p-nitranilin. [D. R.-P. Nr. 109189]<sup>2)</sup>. — Durch on 2 At. Chlor auf 1 Mol. p-Nitranilin in mineral-saurer Lsg. bei r Temperatur erhält man glatt Monochlor-p-nitranilin. Durch es Umkristallisieren, am besten aus 25%iger Essigsäure, erhält s reine o-Chlor-p-nitranilin, Smp. 105°. *Oett.*

A. Eibner und Frz. Peltzer. Über neue stereom Schiffsche Basen<sup>1)</sup>. — In einer früheren Mitteilung<sup>2)</sup> w Eibner eine dem festen Äthylidenanilin isomere Verb. beschrieb. Acetaldehyd und o-Toluidin geben zwei isomere Schiffsche Basen. Zusatz von Acetaldehyd zu einer wäss. Lsg. von o-Toluidin sich langsam in der Kälte (nach 3 Wochen), schneller in der Äthyliden-o-toluidin, (C<sub>9</sub>H<sub>11</sub>N)<sub>2</sub>, Smp. 126°, aus; ll. in Ä., Bzl. in A.; die Base ist bimol., Mol.-Gew. gef. 275, ber. 266. Chl. C<sub>18</sub>H<sub>24</sub>N<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, Nitrat, C<sub>18</sub>H<sub>24</sub>N<sub>4</sub>O<sub>6</sub>, Smp. 155°; Kochen mit Acet. gibt ein Diacetylprod., C<sub>22</sub>H<sub>26</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, Smp. 155°, leicht zers.; in HCl mit NaNO<sub>2</sub> versetzt, bildet sich ein Dinitrosoprod. der Base, C<sub>18</sub>H<sub>24</sub>N<sub>4</sub>O<sub>6</sub>, derbe Kristalle aus A., Smp. 155°, ll. in den organischen S. (Beweis für die sekundäre Natur der Base), wird mit Zn und Tetrahydro-o-toluchinaldin und p-Toluylendiamin gespalten. Benzoylverb. des Äthyliden-o-toluidins, C<sub>25</sub>H<sub>26</sub>N<sub>2</sub>O, Smp. 230°, v. A. und Ä., bildet in HCl-Lsg. mit NaNO<sub>2</sub> ein Nitrosoderivat, C<sub>25</sub>H<sub>26</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, Smp. 190° (aus A.). — Bei Einw. von o-Toluidin und Acetaldehyd als Lösungsmittel bildet sich nach 24 Stdn. ein niedrig schm. Äthyliden-o-toluidin, Smp. 93°, in A. schwerer l. wie das Isomere. C<sub>18</sub>H<sub>24</sub>N<sub>4</sub>O<sub>6</sub>, wl. in W. Monobenzoylverb., C<sub>25</sub>H<sub>26</sub>N<sub>2</sub>O, Nadel, Smp. 179°; bei der Benzoylierung entsteht auch die isomere Verb., Smp. 230°. Dinitrosoverb., C<sub>18</sub>H<sub>20</sub>N<sub>4</sub>O<sub>2</sub>, Smp. 130° liefert bei der Reduktion die gleichen Prodd. wie die isomere Verb. der Darst. zers. sich Äthyliden-o-toluidin, Smp. 92°, unter Einw. von o-Toluchinaldin und Umlagerung in das Isomere vom Smp. 93°. Die Umwandlung der niedrig schmelzenden in die hoch schmelzende vollzieht sich außerdem beim vierstündigen Erhitzen im Rohr bis 125° und beim Behandeln der äth. Lsg. der Base mit Jod und Wärme.

W.R. Hodgkinson und L. Limpach. Eine Methode zur Unterscheidung der verschiedenen Isomeren im gewöhnlichen Handelsxylidin<sup>3)</sup>. — Verfahren ist an früherer Stelle<sup>4)</sup> beschrieben worden.

F. Sommer. Über m-Xylylamin und m-Methylphenyläthylamin — m-Tolunitril, nach der Sandmeyerschen Methode aus m-Tolunitril dargestellt, lieferte bei der Reduktion mit Na und A. m-Tolunitrilamin, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>.CH<sub>3</sub>.CH<sub>2</sub>.NH<sub>2</sub>, Sdp. 192 bis 195°, das identisch ist mit dem von Brömme<sup>5)</sup> aus m-Xylylphthalimid mit HCl erhaltene m-Xylylamin. Die Salze beider Verbb. waren jedoch verschiedene. Die Smp. der Harnstoffe (148°) stimmten überein. Ein von Piperidin, Xylylchlorid und alkoh. NH<sub>3</sub> erhaltenes Xylylamin erwies sich mit m-Tolubenzylamin. Die aus dem m-Tolubenzylharnstoff erhaltene Base erwies sich mit der Brömmeschen Verb. identisch, Sdp. 199°; Chlorhydrat, Smp. 208°; Sulfat, Smp. 248° unter Zers.; Smp. 213°. — Die Derivate des m-Tolubenzylamins sind: Chlorhydrat, Smp. 184°, Oxalat, Smp. 168°, Platinat, Smp. 174°. — Aus der Harnstoff-

<sup>1)</sup> Ber. 33, 3460—3469. — <sup>2)</sup> Ber. 27, 1299; vgl. JB. f. 1894, S. 1559. — <sup>3)</sup> Ber. 33, 1073—1081. — <sup>4)</sup> Chem. News 80, 264; vgl. JB. f. 1894, S. 1103. — <sup>5)</sup> Ann. Chem. 151, 129; vgl. JB. f. 1869, S. 690.



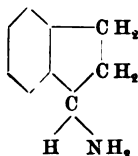
chen Verb., *m*-Xylylamin, wurden dargestellt: *Quecksilberdoppelsalz*,  $(C_6H_5 \cdot NH_2 \cdot HCl)HgCl_2$ , Smp.  $184^\circ$ , ll. in heißem W.; *m*-Xylylalkohol,  $H_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2OH$ , durch Einw. von  $NaNO_2$  auf das Chlorhydrat, dp. 213 bis  $215^\circ$ ; *m*-Xylylaldehyd,  $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2CH \cdot O$ , durch Oxydation mit Bichromat erhalten, Sdp.  $197$  bis  $198^\circ$ ; *Semicarbazon*,  $C_9H_{11}N_3O$ , Smp.  $216^\circ$ , l. in A. und Ä. — *m*-Methylphenyläthylamin,  $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH_2$ , wurde durch Reduktion des entsprechenden Nitrils aus *m*-Xylylbromid und KCN darstellbar erhalten, Sdp. 214 bis  $215^\circ$ ; *Chlorhydrat*, Smp.  $159^\circ$ ; *Platinat*,  $(C_9H_{11}NH_2 \cdot HCl)_2PtCl_4$ , Smp.  $243^\circ$ , unter Zers.; *Aurat*,  $C_9H_{11}NH_2 \cdot HCl \cdot AuCl_3$ , Smp. etwa  $85^\circ$ , l. in W. und Ä.; *Pikrat*,  $C_{15}H_{16}O_7N_4$ , Smp.  $173^\circ$ ; *Harnstoff*,  $C_9H_{11}NH \cdot CO \cdot NH_2$ , Smp.  $84^\circ$ ; *Benzoylverb.*,  $C_{16}H_{17}ON$ , schnell erstarrendes Öl; mit *o*-Xylylen-romid bildet sich *N-m-Tolyläthylidihydroisindol*,  $C_6H_4(CH_2)_2N \cdot C_6H_{11}$ , l., *Platinat*,  $(C_{17}H_{19}N \cdot HCl)_2PtCl_4$ , gelbe Kristalle, Smp.  $216^\circ$ . *Stlm.*

A. Baur-Thurgau. Über Derivate des Butylxylyls<sup>1)</sup>. — Bekanntlich werden einige Derivate des Butylxylyls als Moschusersatz künstlich dargestellt. Für eine Reihe dieser Abkömmlinge des Butylxylyls,  $C_6H_5(C_4H_9)^1(CH_3)_2^{3,5}$ , ist es dem Vf. gelungen, die Konstitution festzustellen. *Nitrobutylxylyl*<sup>2)</sup> vom Smp.  $85^\circ$  liefert bei der Reduktion Nitrobutylxylylidin vom Smp.  $32^\circ$ . Bei gelinder Nitrierung des letzteren entsteht *Nitrobutylxylylidin* vom Smp.  $89^\circ$ ; bei weiterer stärkerer Nitrierung *Dinitrobutylxylylidin*, Smp.  $186^\circ$ . *Nitrobutylxylylidin* vom Smp.  $89^\circ$  wird ferner gebildet durch Reduktion des *Dinitrobutylxylyls* vom Smp.  $68^\circ$ <sup>3)</sup>. In dieser Dinitroverb. nimmt also die eine Nitrogruppe dieselbe Stellung ein wie die  $NO_2$ -Gruppe des bei  $85^\circ$  schm. *Nitrobutylxylyls*. Das erwähnte *Nitrobutylxylylidin* (Smp.  $89^\circ$ ) liefert bei Eliminierung der  $NH_2$ -Gruppe ein isomeres, flüssiges *Nitrobutylxylyl*, woraus folgt, daß im *Nitrobutylxylyl* vom Smp.  $68^\circ$  die beiden  $NO_2$ -Gruppen relativ verschiedene Stellungen einnehmen. Die Verb. besitzt also die Formel  $C_6H(C_4H_9)^1(CH_3)_2^{3,5}(NO_2)_2^{2,4}$ , so daß für das zweite mögliche *Dinitrobutylxylyl* nur die Formel  $C_6H(C_4H_9)^1(CH_3)_2^{3,5}(NO_2)_2^{2,6}$  übrig bleibt. Letzteres (Smp.  $84^\circ$ ) ist durch partielle Reduktion von *Trinitrobutylxylyl*, wie auch durch Eliminierung von  $NH_2$  aus *Dinitrobutylxylylidin* (Smp.  $186^\circ$ ) erhalten worden. In letzterer Verb. muß also  $NH_2$  die 2-Stellung einnehmen, also ist auch das *Butylxylylidin* vom Smp.  $32^\circ$  ein Aminoderivat und das *Nitrobutylxylyl* vom Smp.  $85^\circ$  die 4-Nitroverb. Das nicht kristallisierende *Nitrobutylxylyl* und dessen Reduktionsprod., das flüssige *Butylxylylidin*, enthalten N in 2. Die aus dem *Butylxylylidin* vom Smp.  $32^\circ$  derivierenden Verbb. besitzen danach folgende Konstitution: *Butylxylylcyanid* vom Smp.  $88^\circ$ <sup>4)</sup>  $C_6H_2(C_4H_9)^1(CH_3)_2^{3,5}(CN)^4$ , *Dinitrobutylxylylcyanid* (Smp.  $110^\circ$ <sup>5)</sup>  $C_6(C_4H_9)^1(CH_3)_2^{3,5}(NO_2)_2^{2,6}(CN)^4$ , *Dinitrobutylxylylazimid* vom Smp.  $89^\circ$ <sup>6)</sup>  $C_6(C_4H_9)^1(CH_3)_2^{3,5}(NO_2)_2^{2,6}(N_3)^4$ . Die Konstitution des *Butylxylylmethylketons*<sup>7)</sup> wurde aus folgenden Beobachtungen gefolgert: Aus *Butylxylylaldoxim*<sup>8)</sup> entsteht beim Sieden mit Essigsäureanhydrid ein *Butylxylylcyanid*, Smp.  $70^\circ$ , welches von dem oben

<sup>1)</sup> Ber. 33, 2562—2569. — <sup>2)</sup> Ber. 24, 2841; vgl. JB. f. 1891, S. 819. — Meyer, Dissertation, Basel. — <sup>3)</sup> D. R.-P. Nr. 84336. — <sup>4)</sup> Cyanidmoschus D. R.-P. Nr. 84336. — <sup>5)</sup> Azimidmoschus des D. R.-P. Nr. 99256. — Ber. 31, 1344; vgl. JB. f. 1898, S. 1961. — <sup>6)</sup> Ber. 32, 3647; vgl. JB. f. 1899, S. 1893.

angeführten verschieden ist. Es muß also CN in demselben u falls die Aldehyd- bzw. Methylketongruppe in o-Stellung zur Bu stehen. In Übereinstimmung mit diesem Resultat steht eine zw von Umwandlungen: Durch Oxydation von *Butylxylmethyl* steht eine *Butylmethylphthalsäure* vom Smp. 173°, welche die besitzt, Phthalein zu bilden, also als homologe o-Phthalsäure ang werden muß. Beim Erhitzen geht die Säure unter Abspaltung in eine *Butyltoluylsäure* vom Smp. 167° über; diese Säure mu Derivat des m-Butyltoluols sein. Da von diesen Säuren dre sind, so dürfte der neuen Säure die Konstitution der vierten r lichen isomeren Säure übrig bleiben, nämlich  $C_6H_3(C_4H_9)^1(CH_3)$ . Die *Butylmethylphthalsäure*, aus der sie entsteht, hat demnach  $C_6H_2(C_4H_9)^1(CH_3)^3(COOH)_2^{3,5}$ , und das *Butylxylmethylketon*  $C_6H_2(C_4H_9)^1(CH_3)^3(CO \cdot CH_3)^6$ . Was schließlich die Konstitution des aus toluol<sup>1)</sup> entstehenden Methylketons anlangt, so liefert dieses der Oxydation mit  $HNO_3$  die bekannte Säure  $C_6H_3(C_4H_9)^1(CH_3)^3$  schließlich durch weitere Oxydation eine Butylphthalsäure. De *toluylmethylketon* kommt also folgende Formel zu:  $C_6H_3(C_4H_9)^1(CH_3)^4$ . *Experimentelles*: *Butylxylidin*,  $C_6H_3(C_4H_9)^1(CH_3)_2$ , rhombische Prismen, Smp. 32°, Sdp. 256°. Der *Thioharnstoff* bilde vom Smp. 234°, das *Senföl* Nadeln vom Smp. 83°. *Formyllderivat* 173°, *Acetylderivat*, Smp. 81°, *Benzoylderivat*, Smp. 233°. — *Nxylidin*,  $C_6H(C_4H_9)^1(CH_3)_2^{3,5}(NO_2)^2(NH_2)^4$ , schwefelgelbe Nade Smp. 89°. — *Dinitrobutylxylidin*,  $C_6(C_4H_9)^1(CH_3)_2^{3,5}(NO_2)_2^{2,6}(NH_2)^4$  186°. *Monoacetylderivat*, Smp. 192°, *Diacetylderivat*, Smp. 154°. *butylisophthalsäure*,  $C_6H_2(C_4H_9)^1(COOH)_2^{3,5}(NO_2)^4$ , wird durch von Nitrobutylxylol vom Smp. 85° mittels  $KMnO_4$  gebildet. lichtempfindliche Nadeln, Smp. oberhalb 300°. *Dinitrobutyltoluol*  $C_{12}H_{15}O_4N$ , erhalten durch Einw. von 20%iger  $HNO_3$  a butylxylol vom Smp. 85°. Smp. der Säure 219°. *Flüssiges Nxylol*,  $C_6H(C_4H_9)^1(CH_3)_2^{3,5}(NO_2)^2$ , Sdp.<sub>30</sub> 158°, Sdp.<sub>746</sub> 258°, I *Flüssiges Butylxylidin*,  $C_6H_2(C_4H_9)^1(CH_3)_2^{3,5}(NH_2)^2$ , Sdp. 246°. *verb.*, Smp. 206°.

F. St. Kipping. Isomere, partiell racemische Salze mit fünf Stickstoff. Teil I bis VI. Bromcamphersulfonate, Chlorcampher und cis- $\pi$ -Camphanate des Hydrindamins<sup>2)</sup>. — Die Abhandlung Angaben über die Herstellung und Untersuchung von 3 Paar partiell racemischen Salzen, deren Isomeren b Art sind, wie sie bisher noch nicht beschrieben. Alle diese Salze wurden aus dem  $\alpha$ -Hydrindamin (stehende Formel) erhalten. Wenn diese Base mi aktiven Säuren kombiniert wird, so zeigt sie ein u liches Verhalten, indem sie in einigen Fällen b partiell racemische Salze liefert, in anderen eine von ungleichen Mengen zweier isomerer Salze. Die letzteren s gewöhnliche Isomere, d. h. sie stellen nicht Salze von getrennt morph verwandten Komponenten der Base dar, sondern sind bei racemischen Substanzen vergleichbar. I. *Die isomeren Hydrindamin*



<sup>1)</sup> Ber. 31, 1345; vgl. JB. f. 1898, S. 1961. — <sup>2)</sup> Chem. Soc. J. 77,

*romcamphersulfonate*.  $\alpha$ -Salz,  $C_{10}H_{14}BrOSO_3H.C_9H_{11}N (+ 1\frac{1}{2}H_2O?)$ , konzentrisch gruppierte Nadeln aus W., zuweilen kompakte Prismen, weniger l. als das  $\beta$ -Salz, Smp. 149 bis 151°.  $\beta$ -Salz,  $C_{10}H_{14}BrOSO_3H.C_9H_{11}N + \frac{3}{4}H_2O$ , durchsichtige Prismen aus W., Smp. 129 bis 130°. Das  $\beta$ -Salz wird durch wiederholtes Eindampfen der wäss. Lsg. fast völlig in das  $\alpha$ -Salz umgewandelt. II. *Die isomeren Hydrindaminchlorcamphersulfonate*.  $\alpha$ -Salz,  $C_{10}H_{14}ClOSO_3H.C_9H_{11}N (+ 2$  bzw.  $1\frac{3}{4}H_2O)$ , durchscheinende Nadeln, schm. bei 100° in seinem Kristallwasser. Das wasserfreie Salz sintert bei 160° und schm. bei 165 bis 166°.  $\beta$ -Salz,  $C_{10}H_{14}ClOSO_3H.C_9H_{11}N$ , kleine Prismen mit  $\frac{3}{4}H_2O$  und Nadeln mit  $\frac{1}{4}H_2O$ . Wird ebenfalls durch wiederholtes Eindampfen in das entsprechende  $\alpha$ -Salz umgewandelt. II. *Die isomeren Hydrindamin-cis- $\pi$ -amphanate*.  $\alpha$ -Salz,  $C_{10}H_{14}O_4.C_9H_{11}N$ , konzentrisch gruppierte Nadeln der Prismen, Smp. 193°, weniger l. in W. und A. als das  $\beta$ -Salz.  $\beta$ -Salz,  $C_{10}H_{14}O_4.C_9H_{11}N$ . Die Kristalle sind denen des  $\alpha$ -Salzes ähnlich, nur kleiner; sintert bei 165°, Smp. etwa 170°. Durch Eindampfen der wäss. der alkoh. Lsg. geht es in das  $\alpha$ -Salz über. *Bsch.*

J. Pope und A. W. Harvey. Die Inversion der optisch-aktiven *c*-Tetrahydro- $\beta$ -Naphtylamine, dargestellt mit Hilfe der Dextro- und Ävobromcamphersulfonsäuren<sup>1)</sup>. — Die Darst. des *d*-ac-Tetrahydro- $\beta$ -naphtylamin-*d*-bromcamphersulfonats aus racemischem Chlorhydrat ist an früherer Stelle<sup>2)</sup> beschrieben. Behandelt man das Chlorhydrat aus den Futterlaugen mit Ammonium-*l*-bromcamphersulfonat, so wird ein Niederchlag von *l*-Tetrahydronaphtylamin-*l*-bromcamphersulfonat erhalten. Das Salz zeigt im gereinigten Zustande  $[\alpha]_D = -86,2^\circ$  in absolut alkoh. Lsg. gegen  $+86,5^\circ$  für seinen optischen Antipoden. Es ist bekannt, daß bei der Herstellung der Benzyliden-, Benzoyl- und Acetylderivate des *d*-Tetrahydronaphtylamins der größere Teil der Base optische Inversion erleidet. Fällt man die Base aus ihren Salzen mit  $Na_2CO_3$  aus und stellt Chlorhydrate dar, so tritt ebenfalls beträchtliche Racemierung ein. Die optisch-aktiven Chlorhydrate sind schwer aus den Gemischen zu isolieren. Die enantiomorphen Chlorhydrate zeigen in wäss. Lsg.  $[\alpha]_D = +71,9^\circ$  und  $-69,7^\circ$ . Die Inversion wird scheinbar bewirkt, während die Base durch  $Na_2CO_3$  in Freiheit gesetzt wird. *d*-Tetrahydronaphtylamin- $\delta$ -camphersulfonat und sein enantiomorphes Isomeres lassen sich besser reinigen. Die Salze kristallisieren mit  $\frac{1}{2}$  Mol. W. und zeigen getrocknet und in wäss. Lsg. gelöst  $[\alpha]_D = +47,7^\circ$  und  $-47,4^\circ$ . Das reinste unter vermindertem Druck destillierte *d*-Tetrahydronaphtylamin gab  $[\alpha]_D = 37,24^\circ$ . Da es noch etwa 30 Proz. *l*. Base enthielt, berechnet sich für die reine *d*-Base etwa  $[\alpha]_D + 96^\circ$ . Bei Darst. einer Base ist optische Inversion noch nicht beschrieben worden, dagegen hat E. Fischer gefunden, daß *Leucin* und *Glutaminsäure* bei der Benzoylierung *partielle Racemierung* erleiden. Alle diese Prodd. enthalten die Gruppe  $(R_1)(R_2)CH(NH_2)$ , und die optische Inversion rührt wahrscheinlich davon her, daß ein Teil der Base momentan in eine Verb. vom Typus  $(R_1)(R_2)C:NH_2$  umgewandelt wird, während die Additionsverb. in eine solche mit dreiwertigem N übergeführt wird. *Bsch.*

<sup>1)</sup> Chem. News 82, 299. — <sup>2)</sup> Proc. Chem. Soc. 15, 170; vgl. JB. f. 1899, 1561.



Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer u. Co. in Elberfeld, die Amidogruppe in Derivaten des  $\alpha$ -Naphthylamins Hydroxylgruppe zu ersetzen. [D. R.-P. Nr. 109102]<sup>1)</sup>. — Durch Erhitzen von Derivaten des  $\alpha$ -Naphthylamins mit wäss.  $\text{SO}_2$  oder Salzen und darauffolgende Behandlung mit Alkalien wird durch OH ersetzt. Durch darauffolgende Behandlung mit Mangan wird  $\text{SO}_2$  ausgetrieben. Besonders gute Resultate liefern die  $\beta_2$ -Stellung unbesetzt habenden Abkömmlinge des  $\alpha$ -Naphthylamins.

F. Reverdin und P. Crépieux. Über 1,4-Chlornaphthylamin. — Bei Einw. von Cl auf in Eisessig gelöstes Acet- $\alpha$ -naphthylamin (Cleve<sup>2)</sup>) 2,4-Dichlor- $\alpha$ -acetnaphthylamin vom Smp.  $214^\circ$  und geringe Mengen eines bei  $184^\circ$  schm. Prod., welches er für Methylacetnaphthylamin hielt. 2,4-Dichlor- $\alpha$ -acetnaphthylamin konnte durch Behandlung mit Sn und HCl in 2-Chlor- $\alpha$ -naphthylamin überführt werden. Als die Vff. die Lsg. von Acet- $\alpha$ -naphthylamin in Eisessig mit  $\text{NaClO}_3 + \text{HCl}$  behandelten, entstand nur wenig 2,4-Dichlor- $\alpha$ -naphthylamin, sondern hauptsächlich das bei  $186,5^\circ$  schm. 4-Chlor- $\alpha$ -naphthylamin,  $\text{C}_{10}\text{H}_6\text{Cl} \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$ , welches durch alkoh. Kalk in 4-Chlor- $\alpha$ -naphthylamin verseift werden konnte. Letzteres wurde nach Sandmeyer über die Diazoverb. leicht in 1,4-Dichlor- $\alpha$ -naphthylamin vom Smp.  $67,5^\circ$  übergeführt werden. Das 4-Chlor- $\alpha$ -naphthylamin vom Smp. von Atterberg<sup>4)</sup> zu 85 bis  $86^\circ$  angegeben wurde, je nach Reinigungssächlichkeit  $98^\circ$  beträgt, ist geruchlos und färbt sich an der Luft langsam.

G. Th. Morgan. Über die Einwirkung von Formaldehyd auf die Naphthalinreihe. II. Teil<sup>3)</sup>. — Versetzt man 1-Brom-2-naphthylamin in Eisessig mit einem Überschuß von Formaldehyd, so entsteht di-1-brom-2-naphthylamin,  $\text{C}_{21}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{Br}_2$ . Farblose Nadeln aus Eisessig, Smp.  $141$  bis  $143^\circ$ . Auf gleiche Weise entsteht das Methylendi-1-brom-2-naphthylamin,  $\text{CH}_2(\text{NH} \cdot \text{C}_{10}\text{H}_6\text{Cl})_2$ , aus Chlornaphthylamin und Formaldehyd. Farblose Nadeln aus Chlf. oder Bzl., Smp.  $179$  bis  $180^\circ$ . Bei Einw. von Formaldehyd auf Dimethyl- $\beta$ -naphthylamin in Eisessig und Essigsäureanhydrid wurde 2,2'-Tetramethyldiamido-1,1'-dinaphthylmethan,  $\text{CH}_2[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_2$ , erhalten. Farblose flache Prismen aus Holzgeist, Smp.  $144^\circ$ . Auf analoge Weise entstand aus Diäthyl- $\beta$ -naphthylamin und Formaldehyd 2,2'-Tetraäthyldiamido-1,1'-dinaphthylmethan,  $\text{CH}_2[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]_2$ . Farblose Prismen aus Essigäther, Smp.  $114^\circ$ . Formaldehyd und Tetrahydrodiäthyl- $\beta$ -naphthylamin waren ohne Einw. auf 2-Naphthylamin wirkt auf Formaldehyd träger ein als die Dialkyl- $\beta$ -Naphthylamine. Erwärmt man aber eine Lsg. von 6 g Dibenzyl- $\beta$ -naphthylamin in 60 ccm Eisessig und 4 g Essigsäureanhydrid mit 2,5 ccm Formaldehyd, erhitzt nach einiger Zeit  $1\frac{1}{2}$  bis  $\frac{3}{4}$  Std. zum Sieden und kühlt ab, so entsteht 2,2'-Tetrabenzylidiamido-1,1'-dinaphthylmethan,  $\text{CH}_2[\text{N}(\text{C}_6\text{H}_5)_2]_2$ . Transparente Tafeln, Smp.  $164$  bis  $165^\circ$ . Methyl- $\alpha$ -naphthylamin und Formaldehyd wirkten in einer mit

<sup>1)</sup> Patentbl. 21, 523. — <sup>2)</sup> Bull. soc. chim. [3] 23, 339—340, 682—684; Arch. ph. nat. [4] 9, 453—456. — <sup>3)</sup> Ber. 20, 448; 23, 73. f. 1887, S. 935; f. 1890, S. 910. — <sup>4)</sup> Ber. 10, 547; vgl. J. S. 410. — <sup>5)</sup> Chem. Soc. J. 77, 814—829.

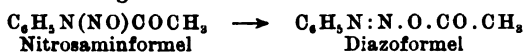
versetzten Eisessiglg. in der Weise ein, daß 1,1'-Tetramethyldiamido-naphtylmethan,  $\text{CH}_2[\text{C}_{10}\text{H}_6\text{N}(\text{CH}_3)_2]_2$ , gebildet wurde. Farblose Prismen, die an der Luft gelb werden, Smp.  $177^\circ$ . Aus Formaldehyd und Äthyl-β-naphtylamin wurde 2,2'-Diäthylamido-1,1'-dinaphtylmethan,  $\text{CH}_2(\text{C}_{10}\text{H}_6\text{NHC}_2\text{H}_5)_2$ , in farblosen Tafeln vom Smp.  $197$  bis  $198^\circ$  erhalten. *Bsch.*

Farbwerke vorm. Meister, Lucius u. Brüning in Höchst a. M. Verfahren zur Alkylierung von Basen. [D. R.-P. Nr. 112177<sup>1)</sup>]. — Man läßt Alkylester aromatischer Sulfosäuren auf die freien, primären, sekundären oder tertiären Basen der aliphatischen und aromatischen Reihe einwirken. So erhält man z. B. durch Einw. von p-Toluolsulfosäure-äthyläther auf Anilin p-toluolsulfosaures Alkylanilin,  $\text{CH}_3\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{SO}_2\text{OC}_2\text{H}_5 + \text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2 = \text{CH}_3\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{SO}_2\text{OH} + \text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{NHC}_2\text{H}_5$ . *Oett.*

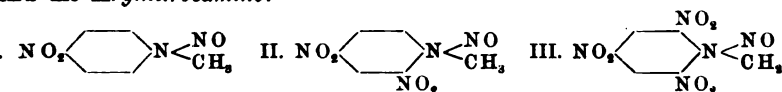
Oechsner de Coninck. Über einige Reaktionen substituierter Aniline<sup>2)</sup>. — Es wird die Einw. von Kupferchlorid, Kupfersulfat und Kupferacetat auf Methyl-, Dimethyl-, Äthyl- und Diäthylanilin in alkoh. Lsg. beschrieben. Beim Methylanilin wurde auch die Einw. von Nickel- und Kobaltchlorid studiert. Die Veränderungen der Lsgg. in bezug auf Farbe, Aussehen usw. werden ausführlich angegeben. *Bsch.*

Franz Sachs in Berlin. Verfahren zur Darstellung von Kondensationsprodukten aus p-Nitrosoverbindungen sekundärer und tertiärer aromatischer Amine und Methylenverbindungen. [D. R.-P. Nr. 109486<sup>3)</sup>]. — Durch Kondensation von p-Nitrosoverb. sekundärer und tertiärer Amine mit Methylenverb. von saurem Charakter erhält man Azomethinverb.:  $\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}\cdot\text{N}\cdot(\text{CH}_3)_2 + \text{CH}_2(\text{C}_6\text{H}_5)\cdot\text{CN} = (\text{CH}_3)_2\text{N}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{N}:\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{CN} + \text{H}_2\text{O}$ . Verwendet wurden Benzyleyanid, Malonitril, Cyanessigester, Acetessigester, Desoxybenzoin, Phloroglucin, Nitroäthan, Diamidodiphenylmethansulfon. Die Verb. sollen als Arzneistoffe und Farbstoffe, sowie als Ausgangsmaterialien für solche Verwendung finden. *Oett.*

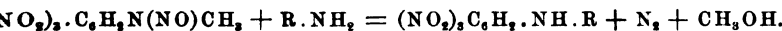
Eug. Bamberger und Jens Müller. Zur Kenntnis der Nitrosamine methylierter Nitraniline<sup>4)</sup>. — Während Nitrosoacetanilid und ähnliche acylierte Nitrosamine in verschiedenen Beziehungen den Charakter echter Diazoverbb. zeigen:



sind die Arylnitrosamine:



nicht befähigt, β-Naphtol zu methylieren, Phenol in Nitroderivate des Diphenyls überzuführen oder mit Phenolaten Azofarbstoffe zu erzeugen. Pikrylmethylnitrosamin (III) zeigt jedoch  $\text{NH}_3$ , Anilin, α- und β-Naphtylamin gegenüber das gleiche Verhalten wie Pikrylchlorid, es bilden sich: Pikramid, Pikrylanilin und α- und β-Pikrylnaphtylamin. Da bei diesen Reaktionen kein Diazomethan entsteht, sind dieselben durch folgende Gleichung wiederzugeben:



<sup>1)</sup> Patentbl. 21, 957. — <sup>2)</sup> Compt. rend. 131, 945—946. — <sup>3)</sup> Patentbl. 1, 567. — <sup>4)</sup> Ber. 33, 100—113.



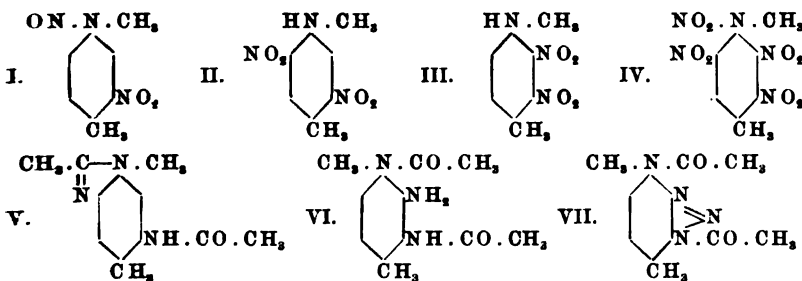
In einigen Fällen konnten additionelle Zwischenprodd. der miteinander reagierenden Moll. isoliert werden. So vereinigt sich  $\alpha$ -Naphthylamin mit Pikrylmethylnitrosamin zu einem intensiv gefärbten Körper  $[(\text{NO}_2)_3\text{C}_6\text{H}_2\text{N} \begin{smallmatrix} \text{NO} \\ \text{CH}_3 \end{smallmatrix}]_2 + \text{C}_{10}\text{H}_7\text{NH}_2$ , der sich jedoch in Lsg. leicht in seine Komponenten spaltet. Analoge Zwischenprodd. wurden auch entgegen den Angaben Mertens<sup>1)</sup> aus Pikrylchlorid und  $\alpha$ -Naphthylamin erhalten. Mono- und Dinitrophenylnitrosamin werden durch Besen nur denitrosiert. *Experimenteller Teil.* Nitrosomethylpikramid (III), entsteht bei Einw. von „salpetriger Säure“ auf Methylpikramid in Eisessig, hellgelbe Blättchen oder Nadeln, Smp. 106,5° (aus A.), l. in Aceton, Bzl., heißem Chlf., Äthyl- und Amylalkohol, wl. in kaltem Chlf. und kaltem A., fast unl. in Ligroin. Die farblose Lsg. des Nitrosamins in konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  wird beim Verdünnen gelb. Kochen mit methylalkoh. KOH spaltet kein Diazomethan ab, gegen Bzl. indifferent. Aus einer warmen Lsg. von 10 g Nitrosamin in 250 ccm A., zu der eine solche von 2,6 g  $\alpha$ -Naphthylamin in 12 ccm A. gegossen ist, scheidet sich zunächst das Assoziationsprod. (2 Mol. Nitrosamin + 1 Mol.  $\alpha$ -Naphthylamin), Smp. 120,5 bis 121°, darauf *Pikryl- $\alpha$ -naphthylamin* aus. In Bzl.-Lsg. ist die Ausbeute an dem Additionsprod. höher, ll. in Eisessig, Chlf., A.; die Lsg. in konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ist olivgrün, wird beim Verdünnen kirschrot. Molekularbestimmungen in Bzl. zeigen, daß das Additionsprod. vollständig dissoziiert ist. Auch in Eisessig, Aceton und A. tritt Dissoziation ein. Die Bildung des *Pikrylnaphthylamins* geht leicht vor sich beim Erwärmen größerer Mengen des Additionsprod. mit Holzgeist, langsam auch bei gewöhnlicher Temperatur in alkoh. Suspension. Bei Anwendung von  $\beta$ -Naphthylamin tritt anfangs eine dunkelbraune Farbe auf (Bildung des nicht isolierbaren Assoziationsprod.), die allmählich in Rot übergeht unter Abscheidung des *Pikryl- $\beta$ -naphthylamins*, Smp. 233 bis 233,5° (aus Eisessig), wl. in A., Ligroin, identisch mit der aus Pikrylchlorid und  $\beta$ -Naphthylamin dargestellten Verb., existiert in zwei gleichschm. Modifikationen, einer ziegelrot und einer orangegebl. gefärbten. — Bei der Einw. von  $\text{NH}_3$  auf Pikrylmethylnitrosamin entsteht *Pikrylamid*, das sich nicht diazotieren läßt; bei Einw. von salpetriger Säure entsteht Pikrinsäure. Anilin und Pikrylmethylnitrosamin gibt *Pikrylanilin*, Smp. 178 bis 179°. Beim Erhitzen des Nitrosamins auf 70 bis 80° entsteht *Methylpikramid*, das mit  $\beta$ -Naphthylamin ein Assoziationsprod.,  $[\text{C}_6\text{H}_2(\text{NO}_2)_3\text{NHCH}_3 + \beta\text{C}_{10}\text{H}_7\text{NH}_2]$ , Smp. 132,5 bis 133°, bildet. Das Assoziationsprod. *Pikrylchlorid- $\alpha$ -naphthylamin*,  $[\text{C}_6\text{H}_2(\text{NO}_2)_3\text{Cl}, \text{C}_{10}\text{H}_7\text{NO}_2]$ , erhält man aus Pikrylchlorid und  $\alpha$ -Naphthylamin, braune Nadeln, sintert bei 110,5 bis 111,5°, zers. sich bei 180° in *Pikryl- $\alpha$ -naphthylamin*, *Pikrylchlorid* und *Naphthylaminchlorhydrat*. — *op-Dinitrophenylmethylnitrosamin* (II), wie das Trinitroprod. dargestellt, Smp. 83 bis 85°, ll. in Aceton, Chlf., Bzl., Eisessig, schwerer in A., wl. in Ä. und P. Ä., geht bei längerem Kochen mit Bzl. teilweise in *Dinitromethylanilin* über; mit einer alkoh. Lsg. von  $\alpha$ -Naphthylamin in der Wärme entsteht *Amidoazonaphthalin* und *Dinitromethylanilin*. *p-Nitromethylnitrosamin* (I), nach Angaben von Noelting durch Nitrieren von Nitrosomethylanilin dargestellt, ist gegen Bzl. indifferent; die Nitrogruppe

<sup>1)</sup> Ber. 11, 845.

wird erst bei längerem Kochen mit  $\alpha$ -Naphtylamin in Amylalkohol abgespalten unter Bildung von *p*-Nitromethylanilin. *Süm.*

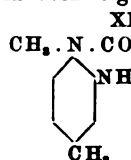
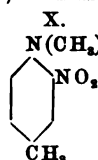
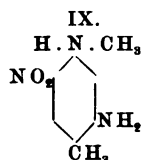
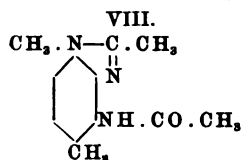
C. Goldschmidt. Über die Einwirkung von Formaldehyd auf Monomethylanilin<sup>1)</sup>. — Manasse und Lederer haben zuerst beobachtet, daß bei den Phenolen der Formaldehydrest in den Benzolkern tritt unter Bildung von Alkoholen, und zwar tritt der Formaldehyd am liebsten in die *p*-Stellung zur negativen Gruppe. In der *p*-Phenolsulfosäure verdrängt er sogar die Sulfogruppe. Bei den aromatischen Amidokörpern ist dieselbe Erscheinung beobachtet worden. So entstehen aus Anilin, Toluidin, Anisidin mit Formaldehyd und Salzsäure *p*-Anhydroamidobenzylalkohole<sup>2)</sup>. In der erwähnten Patentschrift ist angenommen, daß zuerst eine Anlagerung an den Stickstoff stattfindet und eine Chlorverb. entsteht, z. B. aus Anilin  $C_6H_5 \cdot NH \cdot CH_2Cl$ ; diese Verb. scheidet HCl ab und es bleibt ein amorpher, polymerer Anhydro-*p*-amidokörper zurück. Die Bildung derartiger Körper gelingt auch, wenn ein H-Atom der Amidogruppe durch Alkyle oder Säureradikale ersetzt ist. In dieser Weise hat Vf. aus Säureaniliden derartige Anhydrokörper erhalten. Aus Monomethylanilin wurde der *p*-Anhydromonomethylamidobenzylalkohol erhalten, und zwar durch Einw. von Formaldehyd auf Monomethylanilin in Ggw. von HCl. Schneeweiße, spießige Kristalle, die sich in W. lösen und durch HCl wieder ausfallen. Alkalien fällen aus der Lsg. amorphen weißen *p*-Anhydromethylamidobenzylalkohol, Smp. 196°. Der Körper hat die Konstitution  $CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot NCH_2$  und ist wahrscheinlich aus der Verb.  $C_6H_5N \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot Cl$  entstanden. *Bsch.*

J. Pinnow. Über zwei isomere Dinitromethyl-*p*-toluidine<sup>3)</sup>. — Wird *o*-Nitrotolylnitrosamin (I) gelinde nitriert, so entstehen zwei Dinitroprodd., aus denen nach Abspaltung des Nitrosoresstes  $\beta$ - und  $\gamma$ -Dinitromethyl-*p*-toluidine (II und III) gebildet werden. Bei Einw. stärkerer Nitriermittel geben beide dasselbe Trinitrotolylmethylnitramin (IV). Vf. beweist die Konstitution für beide Dinitromethyltoluidine dadurch, daß die  $\beta$ -Verb. bei der Reduktion, Acetylierung, Erhitzen mit HCl und nochmaliger Acetylierung das *N*- $\alpha$ -2-Trimethyl-3-acetylamidobenzimidazol (V) gibt.  $\gamma$ -Diamidomethyltoluidin liefert nur ein Diacetylprod. (VI), welches mit HNO<sub>3</sub> die Azimidoverb. (VII) bildet und daher eine primäre, sekundäre und tertiäre Amidogruppe enthalten muß. Ferner geht es durch Eisessig beim Sieden in ein Benzimidazol (VIII) über.



<sup>1)</sup> Chemikerzeit. 24, 284. — <sup>2)</sup> D. R.-P. Nr. 96851. — <sup>3)</sup> J. pr. Chem. [2] 62, 505—522.

*Dimethyl-p-toluidin*,  $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_2$ , gibt in konz.  $\text{H}_2$  bis  $-5^\circ$  durch  $\text{HNO}_3$  (D. 1,4) Dinitroprodd., die beim Verdünnen mit W. auf Zusatz von weiteren Mengen  $\text{HNO}_3$  unter Eliminieren der  $\text{CH}_3$ -Gruppe in *Dinitromethyltolylnitramine* übergehen. Diese Nitramine werden durch Spuren salpetriger Säure eingeleitet. Beim Kochen mit  $\text{H}_2\text{SO}_4$  und Amylalkohol gehen die Nitramine in *Dinitromethyltoluidin* über:  $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_2 \rightarrow \text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)_2 \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_2 \rightarrow \text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_2(\text{NO}_2)_2 \cdot \text{N}(\text{CH}_3)\text{NO}_2 \rightarrow \text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_2(\text{NO}_2)_2 \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}_3$ . *methyltoluidin* (II), Smp. 182,5 bis 183,5°.  $\gamma$ -*Dinitromethyltoluidin* (III), Smp. 158,5 bis 159,5°. Aus  $\beta$ -*Dinitromethyltoluidin* und Schwefelammon entsteht 2-Amido-5-nitro-4-methyltoluidin (IV) (Smp. 182,5 bis 183,5°). *methyl-m-toluyldiamin* (IX),  $\text{C}_8\text{H}_{11}\text{N}_3\text{O}_2$ . Lange braune glänzende Blättchen aus A., Smp. 168°. *Monoacetylnitromethyl-m-toluyldiamin*,  $\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{N}_3\text{O}_3$ , aus Nitromethyl-m-toluyldiamin durch Kochen mit Essigsäureanhydrid. Gelbbraune Prismen aus Acet. Smp. 205,5 bis 207°. *Nitromethyl-m-toluyldiamin* durch Pyridinlsg. durch Amylnitrit und HCl *Dinitrodiamidomethyl-m-toluyldiamin* (X),  $3(\text{C}_{16}\text{H}_{19}\text{N}_7\text{O}_4) \cdot 2(\text{C}_6\text{H}_5\text{N})$ . Gelbe, Kristallpyridin erhaltene Tafeln, Smp. 267,5° unter Zers. Geht durch Reduktion in *methyl-m-toluyldiamin* (IX) über.  $(\text{Zn} + \text{CaCl}_2)$  in *p-Diamidomethyl-p-toluidin*,  $(\text{CH}_3 : \text{NH}_2 : \text{NO}_2 = 1.2.5.4)$  über, welches als Acetylprod. *N- $\alpha$ -2-amido-3-acetylamidobenzimidazol* vom Smp. 235 bis 236° nachgewiesen.  $\beta$ -*Dinitromethyltoluidin* geht bei gemäßigter Reduktion in *Diamidomethyl-p-toluidin* über; bei heftiger Reduktion bildet sich daneben *diamidokresol*, das auch aus *Diamidomethyl-p-toluidin* durch  $\text{HCl}$  bei  $150^\circ$  erhältlich ist. Diese Verbb. wurden durch Acetylchlorid charakterisiert. *Triacetyldiamidomethyl-p-toluidin*,  $\text{C}_{14}\text{H}_{19}\text{N}_3\text{O}_6$ , aus dem rohen Reduktionsprod. durch Essigsäureanhydrid, Natriumacetat und Soda erhalten. Rhomboidische Tafeln aus A. Smp. 257,5° unter Zers. *Diacetylmethyldiamidokresol*,  $\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O}$ , aus *diamidokresol* in gleicher Weise aus dem Kresol erhalten. Feine, zu Büscheln verzweigte Nadeln aus A. Smp. 151 bis 152°.



Smp. 151 bis 152°. *m-Nitrodiamidomethyltoluidin* (X) gibt mit konz.  $\text{CrO}_3$  in kaltem Eisessig *m-Nitromethyltoluidin*, und durch Reduktion und Acetylierung *Diacetylmethyl- $\alpha$ -o-toluyldiamin* (XI). Sechseckige Tafeln und kurze Prismen aus A. Smp. 183 bis 184°.  $\beta$ -*Dinitromethylacetoluid* wird gebildet durch Einw. von Essigsäureanhydrid, dem einige Tropfen konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  zugesetzt sind. Hellgelbe Nadeln aus Pyridin, Smp. 151°. *amidomethyltoluidin*,  $\text{C}_8\text{H}_{11}\text{N}_3\text{O}_2$ , bildet sich in sehr geringer Menge aus  $\gamma$ -*Dinitromethyltoluidin* durch alkoh. Schwefelammonium. Kälte. Glänzende, fast schwarze Tafeln aus Bzl.-P.Ä., Smp. 128°.  $\gamma$ -*Diamido-methyl-p-toluidin*,  $\text{C}_8\text{H}_{13}\text{N}_3$ , aus  $\gamma$ -*Dinitromethyl-p-toluidin* durch Sn und HCl in der Kälte, daneben entsteht etwas *Chlorhydrat*,  $\text{C}_8\text{H}_{13}\text{N}_3 \cdot 2\text{HCl}$ . Schräge, an der Spitze abgeflachte Tafeln aus A. Smp. 128°.

Doppelpyramiden, Smp. 160 bis 161° unter Zers. *Diacetyl-γ-diamidomethyltoluidin*,  $C_{12}H_{17}O_2N_3$  (VI), aus dem Chlorhydrat durch Essigsäureanhydrid und Natriumacetat in der Kälte. Glänzende, zu Büscheln vereinigte Nadeln und flache, schräg abgeschnittene Prismen aus Aceton. Smp. 198 bis 198,5°. Löst sich in verd. HCl und wird durch Basen gefällt. Verliert beim Aufkochen mit Eisessig  $H_2O$  und geht über in *N-α-2-Trimethyl-1-acetyl-amidobenzimidazol*,  $C_{12}H_{15}ON_3 + H_2O$  (VIII). Letzteres wird durch  $Na_2CO_3$  gefällt. Warzenförmige Nadeln aus A + Ä. Smp. 217 bis 218°. *Methyldiacetylazimidotoluol*,  $C_{13}H_{14}O_2N_4$  (VII), aus *γ-Diacetyldiamidomethyltoluidin* durch  $NaNO_2$  in HCl-Lsg. Feine, weiße Nadeln aus Holzgeist. Smp. 169°. *γ-Dinitromethylbenzotoluol*,  $C_{15}H_{15}O_2N_3$ , aus *γ-Dinitromethyltoluidin* durch Benzoylchlorid und trockene Soda. Kurze, sechsseitige Säulen oder Tafeln aus A. Smp. 110,5°. *γ-Dinitromethylacetotoluol*,  $C_{10}H_{11}O_5N_3$ , aus Dinitromethyltoluidin bei Behandlung mit Essigsäureanhydrid und wenig konz.  $H_2SO_4$ . Feine, hellgelbe Nadeln, Smp. 90,5°.

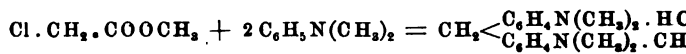
Bsch.

Fritz Noeldechen. Über einige Derivate des Cyklopentadiens<sup>1)</sup>. — Während *Monochlorpentadien* mit  $NH_3$  nur geringe Mengen der zu erwartenden Base  $C_5H_7 \cdot NH_3$  liefert, verläuft die Rk. mit Anilin und Piperidin ziemlich glatt. Zur Darst. des *Anilidocyklopentens*,  $C_8H_5 \cdot NH$ , wurden 285 g Monochlorpentadien in 777 g Anilin bei Temperaturen unter 10° eingetragen und darauf aus dem Rk.-Prod. mit verd. Essigsäure Anilin und Anilinchlorhydrat von der darin unl. Base getrennt; Sdp.<sub>25</sub> 152 bis 153°, Sdp.<sub>760</sub> 260°; unl. in W., in sonstigen Lösungsmitteln und verd. Mineralsäuren ll.; wird von konz.  $H_2SO_4$  zers.; absorbiert Brom; *Chlorhydrat*,  $C_{11}H_{13}N \cdot HCl$ , Nadeln aus A., Smp. 140 bis 142°; *Platinat*,  $(C_{11}H_{13}N \cdot HCl)_2PtCl_4$ , gelber Niederschlag, zers. sich bei 140°; *Pikrat*, aus dem Chlorhydrat und Na-Pikratlsg. dargestellt, Smp. 154 bis 155° unter Zers. (aus Bzl.); *Sulfat*, wl. in W., Smp. 197° unter Zers.; *Oxalat*, ll. in A., Smp. 122° unter Zers.; *Acetylanilidocyklopenten*,  $C_{13}H_{15}NO$ , mittels Essigsäureanhydrid dargestellt, Smp. 128°; unl. in A. und Essigsäure, wl. in W. und Ligroin; *Benzoylamidocyklopenten*,  $C_{18}H_{17}NO$ , Smp. 76 bis 77°; ll. in A., Ä., Bzl., wl. in Ligroin, zers. sich beim Erwärmen mit W.; *Cyklopentenyl-diphenylharnstoff*,  $C_{18}H_{18}N_2O$ , aus der Base und Phenylisocyanat in äth. Lsg. dargestellt, Smp. 112° (aus A.), ll. in Bzl., wl. in kaltem A. und Ä. *Cyklopentenyl-diphenylthioharnstoff*,  $C_{18}H_{18}N_2S$ , durch Erwärmen der Base in äth. Lsg. mit Phenylsenföhl erhältlich, Smp. 130°; wl. in W. und Ä., ll. in heißem A.; *Cyklopentenylphenylhydrazin* (?),  $NH_2 \cdot N(C_6H_5) \cdot C_5H_7$ , wurde nur in geringer Menge durch Überführung der Base in Cyklopentenylphenylnitrosoamin und Reduktion desselben mit Zinkstaub und Essigsäure erhalten; *Chlorhydrat*, Smp. 215 bis 217°. Bei der Reduktion des Anilidocyklopentens mit Na und Amylalkohol entsteht wahrscheinlich eine isomere Base, Sdp. 257 bis 262°; *Chlorhydrat*, Smp. 168° unter Zers.; *Platinat*, zers. sich bei 135°. — *Piperidylcyklopenten*,  $C_8H_{10}N$ ,  $C_5H_7$ , wurde wie die Anilidoverb. dargestellt. Das salzsaure Piperidin wurde durch Auswaschen des Rk.-Prod. mit W. entfernt; gelbe Fl., Sdp.<sub>23</sub> 94 bis 96°, Sdp.<sub>760</sub> 206 bis 207°; zieht  $CO_2$  an, wl. in W., ll. in

<sup>1)</sup> Ber. 33, 3348—3354.

A. und Ä., absorbiert Brom; reagiert heftig mit  $\text{CH}_3\text{J}$ ; Säuren und Phenylsenföl wirken nicht auf sie ein; *Chlorhydrat*, zers. 190°; ll. in A., wl. in Ä.; *Sulfat*, bildet eine zähe, zerfließliche ll. in A., wl. in Ä.

J. Censi. Einwirkung des Chloressigsäuremethyläthers auf tertiären Basen<sup>1)</sup>. — Durch Chlorieren von Essigsäuremethyläther der Kälte erhielt Vf. den *Chloressigsäuremethyläther* vom Smp. 100°. Kondensiert man 1 Mol. desselben mit 2 Mol. *Dimethylanilin* von  $\text{ZnCl}_2$  bei 110 bis 120°, so findet Rk. in folgendem Sinne



Durch sd. W. zers. sich Chloressigsäuremethyläther folgendermaßen:  $\text{CH}_3 \cdot \text{COOCH}_2 \cdot \text{Cl} + \text{H}_2\text{O} = \text{HCl} + \text{CH}_3 \cdot \text{COOH} + \text{CH}_2\text{O}$ .

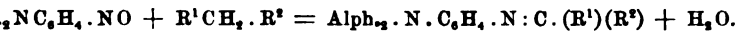
Roland Scholl und Wilhelm Nörr. Einwirkung von Bromcyan auf Dimethyl- und Diäthylanilin<sup>2)</sup>. — Tertiäre aromatische Amine geben mit Bromcyan *Cyanmonalkylanilin*:  $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}(\text{R})_2 + \text{BrCN} \rightarrow \text{NR}(\text{CN}) + \text{RBr}$ . In einer zweiten Phase der Rk. bildet das Bromid mit unverändertem tertiären Amin *Trialkylphenylammoniumbromid*, leichter jedoch bei Methyl- wie bei Äthylbromid. *Dimethylanilin* und Bromcyan (1 Mol.) wirken unter Selbsterwärmung aufeinander. Nach kurzem Erhitzen auf 100° ist die Rk. beendet. Aus der erhaltenen Kristallmasse geht mit Ä. *Methylcyananilid*,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_2$ , Smp. 31 bis 32° aus Chlf. und P.Ä. — Die gleiche Verb. entsteht auch aus Monomethylanilin und Bromcyan neben bromwasserstoffsäurem Dimethylanilin. — Das in Ä. unl. *Trimethylammoniumbromid*,  $(\text{CH}_3)_3\text{N}^+\text{Br}^-$ , wird aus A. in Prismen vom Smp. 213 bis 214° erhalten. Nach Erhitzen von Bromcyan mit Diäthylanilin auf 100° bildet sich neben einer sehr geringen Menge einer hygroskopischen Verbindung scheinlich Triäthylphenylammoniumbromid, Bromäthyl, Sdp. 100°. *Äthylcyananilid*,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_2$ , Sdp. 269 bis 271°.

J. v. Braun. Die Einwirkung von Bromcyan auf primäre Amine (II. Mitteilung<sup>3)</sup>). — In der ersten Abhandlung<sup>4)</sup> war gezeigt, daß Bromcyan auf tertiäre offene Amine in der Weise einwirkt, daß die Spaltung von Bromalkyl ein disubstituiertes Cyanamid gebildet wird. Nunmehr wurden solche Amine, die eine Allyl- oder Isopropylgruppe enthalten, der Rk. unterworfen. Die Reaktionsintensität dieser Amine steht in der Mitte zwischen den Methyl- und Äthylverbindungen. Methyl- und Äthyl lassen sich leichter vom Stickstoff trennen als Isopropyl. Methyl- und Äthyl sind leichter als Allyl. Die Radikale trennen sich demnach in bezug auf die Haftbarkeit am Stickstoff in der Reihenfolge: Allyl, Methyl, Äthyl, Propyl, Isopropyl. *Diisopropylanilin* reagiert mit Bromcyan unter Bildung von *Phenylisopropylcyanamid*,  $\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{N}_2$ , Smp. 190°. Propyl und bromwasserstoffsäurem Diisopropylanilin, Smp. 190°. *Phenylisopropylanilin*,  $\text{C}_{12}\text{H}_{19}\text{N}$ , Sdp. 216 bis 217°, reagiert analog mit Bromcyan zu *Phenylisopropylanilin*,  $\text{C}_{11}\text{H}_{17}\text{N}$ , Sdp. 214 bis 215°, aus Äthylanilin

<sup>1)</sup> Bull. soc. ind. Mulhouse 70, 311—313; Ref. Chem. Centr. — <sup>2)</sup> Ber. 33, 1550—1554. — <sup>3)</sup> Daselbst, S. 2728—2734. — <sup>4)</sup> Daselbst, siehe diesen JB., S. 854.

yljodid dargestellt, reagiert mit BrCN träge unter Bildung von *propylphenylcyanamid*, Sdp. 25°, und Bromäthyl. *Methylisopropylanilin*,  $C_{10}H_{15}N$ , aus Isopropylanilin und  $CH_3J$ , Sdp. 212 bis 213°, reagiert leichter unter Bildung des gleichen Cyanamids und Brommethyls. *Äthylallylanilin*,  $C_{10}H_{13}N$ , aus  $CH_3J$  und Allylanilin oder Allyljodid dargestellt, Sdp. 214 bis 216°, reagiert mit BrCN heftig unter Bildung von Allylbromid und *Methylphenylcyanamid*, 30°. Aus *Äthyläthylanilin* werden Allylbromid und *Äthylphenylcyanamid*, aus Allyldipropylamin Allylbromid und *Dipropylcyanamid* erhalten. *Äthylisopropylanilin*,  $C_{12}H_{17}N$ , Sdp. 223 bis 227°, aus Isopropylanilin und Allyljodid erhalten, liefert *Isopropylphenylcyanamid* bromwasserstoffsäures Allylisopropylanilin. *Stlm.*

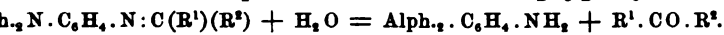
J. v. Braun. Berichtigung <sup>1)</sup>. — Vf. teilt mit, daß das in seiner und v. Braun. Berichtigung <sup>1)</sup> als neu beschriebene *Methylallylanilin* bereits von Wedekind <sup>2)</sup> dargestellt ist und die Darst. des *Äthylallylanilins* von dem gleichen Autor <sup>3)</sup> früher beschrieben ist. *Stlm.* Franz Sachs. Über Kondensationen von aromatischen Nitrosoverbindungen mit Methylenderivaten <sup>4)</sup>. — Wie früher von Paul Ehrlich und dem Vf. <sup>5)</sup> nachgewiesen, entstehen aus Nitrosoverb. und Methylenderivaten von saurem Charakter Azomethinfarbstoffe:



b. der gleichen Art sind von Vogtherr <sup>6)</sup> aus verschiedenen Aminen, Ketonen oder Aldehyden dargestellt. Je nach der Acidität der Methylenderivat-Atome findet die Kondensation leichter oder schwerer statt.

Stark saure Methylenderivat- (NO<sub>2</sub> und CN-Gruppen enthaltend) kondensieren schon ohne Kondensationsmittel; schwächer saure Verb. (Nitro-, Cyanz-, Cyano-, Cyanoacetamid und andere) kondensieren auf Zusatz von Soda oder Trinatriumphosphat; bei Malonester ist ein Zusatz von KCN, bei Diphenylmethanderivaten freies Alkali erforderlich.

Endlich gibt es noch Methylenderivat-Verb., die sich erst in Form ihrer Salze in Rk. bringen lassen. Diese Beobachtungen sind ein neuer Beweis für die Henrichsche Theorie <sup>7)</sup> über die negative Natur ungesättigter Atomgruppen. Auch bei den Farbeigenschaften tritt der Einfluß der Cyangruppe hervor. Während das Kondensationsprod. mit Nitroester Wolle und Seide nicht färbt, gibt dasjenige mit Cyanamid eine rosa Färbung. Verd. Mineralsäuren zerstören die Kondensationsprod. in *Keton* und *Dialphylphenylendiamin*:

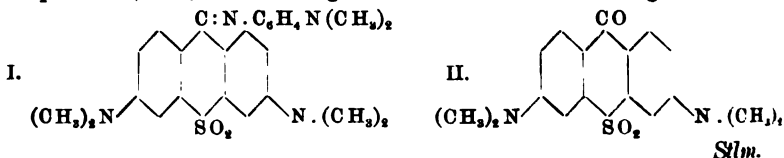


Die Methylenderivat-Verb. werden durch Einleiten von HCl in die Bzl.- oder Acet.-Lsg. erhalten; mit Hydroxylaminchlorhydrat spalten sie sich in Amino- und Oxime; ähnlich scheinen Anilin- und Phenylhydrazinchlorhydrat zu wirken. Wird in eine Bzl.-Lsg. des (l. c.) beschriebenen 4-Diamidophenyl-μ-cyan-azomethinphenyls,  $(C_6H_5)_2N.C_6H_4.N:C.(CN)$  in trockene HCl eingeleitet, so scheidet sich ein gelblich-weißer

<sup>1)</sup> Ber. 33, 2965. — <sup>2)</sup> Ber. 32, 524; vgl. JB. f. 1899, S. 1533. — <sup>3)</sup> Zur Chemie des fünfwertigen Stickstoffs. Leipzig, Veit u. Co., S. 28. — <sup>4)</sup> Ber. 33, 959–966. — <sup>5)</sup> Ber. 32, 2341; vgl. JB. f. 1899, S. 1547. — <sup>6)</sup> Ber. 33, 335; vgl. JB. f. 1892, S. 1583. — <sup>7)</sup> Ber. 31, 2103; 32, 668; vgl. JB. f. 1899, S. 1076; f. 1899, S. 1061.

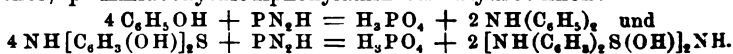


Niederschlag aus, Smp. 172° unter Zers.; gießt man eine Chlf.-Lsg. desselben auf Filtrierpapier, so wird der Farbstoff regeneriert. Die mit Hydroxylaminchlorhydrat gekochte alkoh. Lsg. des Azomethins scheidet auf Zusatz von W. das Oxim des Benzoylcyanids,  $C_6H_5ON_2$ , Smp. 129°, aus. — 4-Diäthylamidophenyl- $\mu$ -cyan-azomethin-4-nitrophenyl<sup>1)</sup>,  $(C_2H_5)_2N$   $C_6H_4$   $N:C(CN)C_6H_4$   $NO_2$ , verhält sich gegen HCl wie die vorige Verb. — Nitrosodimethylanilin und Malonitril reagieren in alkoh. Lsg. unter Bildung von 4-Dimethylamidophenyl- $\mu$ -cyan-azomethin-carbonsäurenitril,  $(CH_3)_2N$   $C_6H_4$   $N:C(CN)_2$ ; bronzefarbene Kristalle, Smp. 167°; unl. in P. Ä., W., l. in Aceton, Chlf. Bei längerem Erhitzen mit  $H_2SO_4$  entsteht  $CO_2$ , HCN und Dimethylphenylendiamin. — Die entsprechende Diäthylverb.,  $(C_2H_5)_2N$   $C_6H_4$   $N:C(CN)_2$ , Smp. 114°, wird in gleicher Weise wie die Methylverb. erhalten. — Nitrosodimethylanilin und Cyanacetamid kondensieren sich mit  $Na_2CO_3$  in alkoh. Lsg. zu 4-Dimethylamidophenyl- $\mu$ -cyan-azomethin-carbonsäureamid,  $(CH_3)_2N$   $C_6H_4$   $N:C(CN)(CO.NH_2)$ , rosenrote Nadeln, Smp. 220 bis 221°. Die entsprechende Diäthylverb. bildet violettrosa Kristalle, Smp. 165 bis 166°; wl. in A. — Nitrosodimethylanilin und Tetramethyldiamidodiphenylmethansulfon kondensieren sich in sd. alkoh. NaOH zu dem Kondensationsprod. der Formel I, aus der durch Säurespaltung leicht Tetramethyldiamidobenzophenonsulfon (II) (Sulfon des Michlerschen Ketons) entsteht; grünlichgelber Niederschlag, Smp. 317° (korr.), unl. in Ligroin, Ä., Bzl., wl. in Eisessig, ll. in Chlf.



Dahl u. Comp. in Barmen. Verfahren zur Darstellung zweier Derivate des Diphenylamins. [D. R.-P. Nr. 106511]<sup>2)</sup>. — Durch Einw. von  $H_2SO_4$  auf Diphenylamin bei 70 bis 120° erhält man ein Gemenge eines schwefelfreien und eines schwefelhaltigen Derivates des Diphenylamins. Der schwefelfreie Körper kristallisiert aus Toluol in weißen Blättchen, Smp. 242°, während der schwefelhaltige, zufolge seiner geringen Löslichkeit in Lösungsmitteln noch nicht rein dargestellt, bei 260° schm. Beide Prodd. sind schwach basischer Natur und sollen zur Darst. von Farbstoffen Verwendung finden.

Henri Raymond Vidal in Paris. Verfahren zur Darstellung von Diphenylaminderivaten. [D. R.-P. Nr. 106823]<sup>3)</sup>. — Man erhält Diphenylaminderivate durch Einw. von Phospham auf Dioxyverb. bzw. Gemische von solchen mit Oxyverb. des Benzols, Diphenylamins oder Thiodiphenylamins bei 200 bis 250°. In Verwendung kamen: Hydrochinon, p-Dioxydiphenylamin, p-Dioxythiodiphenylamin, Gemische von p-Dioxythiodiphenylamin und p-Amidooxythiodiphenylamin, p-Dioxythiodiphenylamin und Hydrochinon, p-Dioxythiodiphenylamin und Amidophenol, p-Amidooxythiodiphenylamin und Hydrochinon:



<sup>1)</sup> Ber. 32, 2346; vgl. JB. f. 1899, S. 1547. — <sup>2)</sup> Patentbl. 21, 29. — <sup>3)</sup> Dasselbst, S. 75.

Die erhaltenen Prodd. sind — mit Ausnahme des Diphenylamins und -Dioxydiphenylamins — Leukoverbb., die durch den O der Luft in Lsg. (Kochen) oder auf vegetabilischen Fasern in Farbstoffe übergeführt werden können. Sie verhalten sich im allgemeinen wie die Leukondamine und Leukindophenole. Alle Hydroxyl- und Hydroxylamidogruppen enthaltenden Leukoverbb. sind in Alkalien und S-Alkalien ll.; die Amidoleukoverbb. sind nur in den S-Alkalien und Säuren l. *Oett.*

Farbwerke vorm. Meister, Lucius u. Brüning in Höchst a. M. Verfahren zur Darstellung von p-Oxy-p'-amido-o'-oxydiphenylamin aus p-Oxy-p'-amidodiphenylamin-o'-sulfosäure. [D. R.-P. Nr. 111891]<sup>1)</sup>. — In der *Oxyamidodiphenylaminsulfosäure* kann durch Schmelzen mit Alkalien die Sulfogruppe leicht durch OH ersetzt werden. Man erhält die p-Oxy-p'-amidodiphenylamin-o'-sulfosäure durch Erhitzen von p-Nitrochlorbenzolsulfosäure mit p-Amidophenol und Natriumacetat und Reduktion der erhaltenen *Nitrooxydiphenylaminsulfosäure*. Das neue p-Oxy-p'-amido-o'-oxydiphenylamin gibt, mit S und Schwefelalkalien verschmolzen, je nach der angewendeten Temperatur einen blauen oder schwarzen Farbstoff. *Oett.*

Farbwerke vorm. Meister, Lucius u. Brüning in Höchst a. M. Verfahren zur Darstellung von Oxybenzylanilin und Homologen. [D. R.-P. Nr. 109498]<sup>2)</sup>. — Anhydroformaldehydverbb. primärer aromatischer Amine vereinigen sich mit Phenolen zu *Oxybenzylanilin* und seinen Homologen. Bei Anwendung eines Kondensationsmittels (ZnCl<sub>2</sub> oder Alkaliphenolat) findet die Kondensation langsam schon in der Kälte statt, ohne Kondensationsmittel beim Erwärmen auf dem Wasserbade. *Oett.*

E. Bamberger und J. Müller. Über eine neue Bildungsweise der Isodiazotate<sup>3)</sup>. — In den einleitenden Bemerkungen von E. Bamberger wird der derzeitige Stand der Diazofrage in folgende Leitsätze zusammengefaßt: 1. Die in saurer Lsg. aus primären aromatischen Aminen erhältlichen Diazotierungsprodd. sind Diazoniumsalze der Formel R.N.An

(An = Anion). 2. Die aus letzteren durch Behandlung mit Alkalien hervorgehenden „normalen“ Diazotate RN<sub>2</sub>OMe leiten sich nicht von dem nur in Lsg. bekannten und sich rasch umlagernden R.N.OH

Diazoniumhydroxyd  $\begin{smallmatrix} || \\ N \end{smallmatrix}$ , sondern von einem Isomeren desselben

o, welches eine äußerst schwache Säure unbekannter Konstitution ist möglich, wenn auch wenig wahrscheinlich, ist, daß in derselben ein Diazohydrat der Formel Ar.N:N.OH vorliegt. 3. Die als „Isodiazotate“ bezeichneten Umlagerungsprodd. der unter 2. genannten Salze entsprechen dem Symbol RN:N.OMe; denselben liegen die im allgemeinen nicht existenzfähigen „Isodiazohydroxyde“, Ar.N:N.OH, zugrunde. Die letzteren lagern sich zumeist so schnell in die Nitrosamine, r.NH.NO, um, daß gewöhnlich nur diese bei der Zers. der Isodiazotate durch Säuren erhalten werden. Vf. beabsichtigten, die Beziehungen zwischen Nitrosaminen und Isodiazoverbb. sicherer, als dies bisher durch

<sup>1)</sup> Patentbl. 21, 956. — <sup>2)</sup> Dasselbst, S. 568. — <sup>3)</sup> Ann. Chem. 313, 97—128.



Anwendung schmelzenden Kalis möglich war, nachzuweisen. Lang durch Benutzung oxybenzylierter Arylnitrosokörper. Die Formel  $\text{Ar.N(NO).CH}_2.\text{C}_6\text{H}_4.\text{OH}$  entsprechenden Körper werden durch sehr verd. Ätzelauge unter Abspaltung von Oxybenzylalkohol Bildung von *Isodiazotaten* verseift:  $\text{Ar.N(NO).CH}_2.\text{C}_6\text{H}_4.\text{OH} = \text{Ar.N:NOK} + \text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})\text{CH}_2.\text{OH}$ . Bedingung für das Eintritt ist, daß sich das Hydroxyl in o- oder p-Stellung zur mehrwertigen Seitenkette befindet. Eine theoretische Verwertung dieser für die Annahme, daß die Isodiazotate auf Grund derselben als Diazotaminsalze anzusprechen seien, halten die Vff. für ungeeignet. — *mentelles. o-Oxybenzylphenylnitrosamin*,  $\text{C}_6\text{H}_4.(\text{OH}).\text{CH}_2.\text{N(NO).C}_6\text{H}_5$  aus o-Oxybenzylanilin (Smp. 112,5 bis 113°) und  $\text{NaNO}_2$  in schwefeliger Lsg. Hellgelbe, fast farblose Prismen aus Holzgeist. Smp. 131°, Zn-Staub in essigsaurer Lsg. bei 30 bis 40° entsteht *as-o-Oxybenzylhydrazin*,  $\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})\text{CH}_2.\text{N(NH}_2)\text{C}_6\text{H}_5$ , welches sich in Gestalt von Nadeln bei 183 bis 183,5° schm. *m-Nitrobenzylidenverb.* isolieren läßt. Durch  $\text{NaOH}$  tritt in der Kälte langsam, schneller beim Erwärmen Verseifung ein nach der Gleichung:  $\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH}).\text{CH}_2.\text{N(NO).C}_6\text{H}_5 + \text{NaOH} = \text{C}_6\text{H}_4(\text{OH}).\text{CH}_2.\text{NH}_2 + \text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})\text{CH}_2.\text{OH}$ . Hierbei entsteht aber Isodiazotat, nicht das normale. *p-Oxybenzylphenylnitrosamin*. Das durch Reaktion von p-Oxybenzylidenanilin erhaltene, von Emmerich als kristalline beschriebene p-Oxybenzylanilin (Smp. 208°) konnten Vff. nur in öligem oder halbfestem Zustande erhalten. Dagegen gelang es, Emmerich als Öl bezeichnete Nitrosamin kristallinisch zu bekommen. Weißgelbe Nadelchen aus Ligroin oder strohgelbe Prismen aus Benzol bei 120°. Die Verseifung mit Ätzelauge ergab auch in diesem Falle Isodiazotat. m-Oxybenzaldehyd und Anilin kondensieren sich zu *m-Oxybenzylidenanilin*,  $\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH}).\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5).\text{N(C}_6\text{H}_5)$ . Diamantglänzende Tafeln oder Prismen aus Bzl. Smp. 90 bis 91°. Wird durch  $\text{NaHg}$  in alkoh. Lsg. zu *m-Oxybenzylphenylnitrosamin*,  $\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})\text{CH}_2.\text{NH.C}_6\text{H}_5$ , red. Prismen aus verd. A. Smp. 104°. Die Darst. von *m-Oxybenzylphenylnitrosamin* kann auch ohne daß das Oxybenzylanilin vor der Nitrosierung abgeschieden wird, erhalten werden. Fast farblose, schwach gelb gefärbte, warzenförmige Nadeln aus Benzol bei Smp. 87,5 bis 88°. Die Einw. von verd. Ätzelauge auf das Nitrosamin führt nicht zur Bildung von Isodiazotat. *o-Oxybenzyl-p-tolylphenylnitrosamin*,  $\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH}).\text{CH}_2.\text{N(NO).C}_6\text{H}_4.\text{CH}_3$  [p], aus o-Oxybenzyl-p-tolylphenylhydrazin (Smp. 119,5°) und  $\text{NaNO}_2$  in salzsaurer Lsg. Fast farblose, plattförmige Nadelchen aus verd. Essigsäure. Smp. 74,5 bis 75°. *o-Chlorbenzylphenylnitrosamin*,  $\text{C}_6\text{H}_4.\text{Cl.CH}_2.\text{N(NO).C}_6\text{H}_5$ . — o-Chlorbenzylphenylhydrazin bildet leicht *o-Chlorbenzylidenanilin*,  $\text{C}_6\text{H}_4.\text{Cl.CH}(\text{C}_6\text{H}_5)$  (gelbes Öl). In alkoh. Lsg. mittels  $\text{NaHg}$  geht dieses in *o-Chlorbenzylphenylnitrosamin* über. Schwach olivengrün gefärbtes, stark lichtbrechendes Öl bei 186 bis 187° schm. *Chlorhydrat* des letzteren gibt mit  $\text{NaOH}$  *o-Chlorbenzylphenylnitrosamin*. Hellgelbe, glänzende Blättchen aus Benzol bei Smp. 53,5°. *o-Nitrobenzylphenylnitrosamin*, aus o-Nitrobenzylphenylhydrazin in essigsaurer Lsg. durch nitrose Gase erhältlich, Smp. 80,5 bis 81°. *p-Oxybenzylphenylnitrosamin* wird analog der o-Verb. hergestellt. Gelbe Nadelchen oder Nadeln, Smp. 75,5 bis 76°. *Nitrosoacetanilid* liefert bei Verseifung normales Diazotat neben wenig Isodiazotat; letzteres

durch Umlagerung aus dem ersteren zu entstehen, so daß das normale Diazotat das primäre und ausschließliche Prod. bei der Verseifung zu sein scheint. Bsch.

Farbwerke vorm. Meister, Lucius u. Brünig in Höchst a. M. Verfahren zur Darstellung von Nitrobenzylanilinsulfosäuren und ihren Homologen. [D. R.-P. Nr. 109 608]<sup>1)</sup>. — *o*- bzw. *p*-Nitrobenzylanilinsulfosäuren bzw. deren Homologe erhält man durch Einw. von *o*- oder *p*-Nitrobenzylchlorid auf die Sulfosäuren des Anilins und seiner Homologen in Ggw. von fixen, kohlensauen und essigsauen Alkalien oder Erdalkalien in wäss. Lsg. Dieselben dienen als Ausgangsmaterial für *o*- und Nitrobenzaldehyd (Patent Nr. 93 539<sup>2)</sup>. Oett.

Farbwerke vorm. Meister, Lucius u. Brünig in Höchst a. M. Verfahren zur Darstellung von *o*- und *p*-Nitrobenzylanilinsulfosäuren und deren Homologen. [D. R.-P. Nr. 111 210]<sup>3)</sup>. — Man erhält *o*- oder *p*-Nitrobenzylanilinsulfosäure in Form ihres Alkalisalzes durch Einw. einer Anilinsulfosäure oder eines Homologen derselben auf das Einw.-Prod. von Cl oder Br auf *o*- oder *p*-Nitrotoluol<sup>4)</sup>. Oett.

C. Loring Jackson und R. W. Fuller. Mitteilung über die Konstitution des Di-*p*-brombenzylcyanamids<sup>5)</sup>. — Vf. führte das Ag-Salz des Cyanamids in das *Di-p-brombenzylcyanamid* über und bestimmte die Konstitution dieses Körpers. Theoretisch kann nämlich ein aus dem Ag-Salz des Cyanamids resultierendes Dialkylcyanamid eine der beiden Formeln:  $R-N=C=N-R$  oder  $R_2=N-CN$  haben. Da aber das *Di-p-brombenzylcyanamid* beim Behandeln mit verd.  $H_2SO_4$  nach der Gleichung:  $(C_6H_4BrCH_2)_2NCN + 2H_2O = (C_6H_4BrCH_2)_2NH + NH_3 + CO_2$  in *Di-p-brombenzylamin*,  $NH_3$  und  $CO_2$  gespalten wird, so ergibt sich daraus, daß es ein wahres Cyanamidderivat und kein solches des Carbodiimides ist. Über die Konstitution des Cyanamids oder seines Ag-Salzes erhält man hierdurch aber keinen Aufschluß, da sich die Bildung des Di-*p*-brombenzylcyanamids auch aus einem Ag-Salz mit einer Carbodiimidformel ableiten läßt. *Di-p-brombenzylcyanamid*,  $(C_6H_4BrCH_2)_2NCN$ , aus  $Ag_2NCN$  mit *p*-Brombenzylbromid, weiße Kristallschuppen, ll. in Bzl., Chlf. und Methyl- oder Äthylalkohol; schwer l. in kaltem Methyl- und Äthylalkohol, Ä.,  $CS_2$ , W., fast unl. in Ligroin, Smp. 133°. *Di-p-brombenzylamin*,  $(C_6H_4BrCH_2)_2NH$ , Smp. 50°. Wt.

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer u. Co. in Elberfeld. Verfahren zur Darstellung von  $\beta$ -Dinaphtylamin und dessen Derivaten. [D. R.-P. Nr. 114 974]<sup>6)</sup>. — Durch Einw. von  $SO_2$  oder deren Salzen auf  $\beta$ -Naphtylamin oder dessen Derivate erhält man  $\beta$ -Dinaphtylamin oder dessen Abkömmlinge. So erhält man durch Erhitzen einer wäss. Lsg. von  $\beta_1$ -naphtylamin- $\beta_1$ -monosulfosaurem Na mit  $NaHSO_3$ -Lsg. (40° B) auf ungefähr 100° C das Na-Salz der  $\beta$ -Dinaphtylamin-disulfosäure. — Die so hergestellten Prodd. sollen zur Darst. von Farbstoffen Verwendung finden. Oett.

E. Wedekind. Zur Stereochemie des fünfwertigen Stickstoffs<sup>7)</sup>. — Die Versuche des Vfs. erstrecken sich hauptsächlich auf aromatische

<sup>1)</sup> Patentbl. 21, 664. — <sup>2)</sup> Dasselbst 18, 591; vgl. JB. f. 1897, S. 106. —

<sup>3)</sup> Patentbl. 21, 868. — <sup>4)</sup> Dasselbst, S. 664; vgl. auch Patent Nr. 109 608. —

<sup>5)</sup> Amer. Chem. J. 23, 494—500. — <sup>6)</sup> Patentbl. 21, 1475. — <sup>7)</sup> Verh. d. Vers. Deutsch. Naturf. u. Ärzte 1899, S. 103—108; Ref. Chem. Centr. 71, II, 555—556.

und ringförmige Ammoniumbasen. Die Additionerscheinung ist nicht so sehr abhängig vom Gew. der Moll., als von der verästelten Konstitution und Raumerfüllung. Verzweigungen der Kohlenstoffketten, sowie der stark negative Charakter der Phenylgruppen, sind störend, und ist die Ggw. mehrerer negativer Radikale der Hauptursache für die Unbeständigkeit gewisser aromatischer Ammoniumsalze, die durch die Nichtbeständigkeit quaternärer Diphenylammoniumsalze, da der Stickstoff nur ungern zwei negative Radikale aufnimmt. Reaktionsbeschleuniger wirken die Doppelbindung im Allyl, sowie die Substitution des Äthyls im Äthyl durch das Phenyl. Andererseits spielen die Alkylgruppen anscheinend eine verschiedene Rolle, je nachdem sie sich fertig gebildet in tertiären Amin vorfinden oder erst an ein solches addieren. Erst in dem Moment, wo das neue System fertig gebildet ist, wirken alle Komponenten wieder gleichwertig, und der Unterschied tritt nur in den Ausbeuten. Es wurden Versuche angestellt, um die Bedingungen zu studieren, unter denen inaktive Stereoisomere ineinander überföhrig sind, und zwar wurde hierfür das *Phenylmethylallylbenzylaminhydroxyd*,  $N(C_6H_5)(CH_3)(C_6H_5)(C_6H_5CH_2)OH$ , gewählt, dessen zwei stereoisomeren Reihen auftreten, die sich lediglich in der Reihenfolge der eingeföhrten Radikale unterscheiden. Während die Additionsp. von Allyljodid an Methylbenzylanilin identisch ist mit der von Benzyljodid an Benzylanilin, war die Kombination von Allyljodid + Benzylanilin davon verschieden, und es gelang nicht, diese Kombination in die andere überzuföhren. Vff. kommt zu dem Resultat, daß der Stickstoff in allen Verbb. fünfwertig, vermag aber nicht, in einer Erscheinungsform sämtliche Valenzen zu äußern, da die Substituentenbahnen bereits vorhandener Radikale auf die Annäherung neuer Atomgruppen hindernd wirken.

Emil Fischer und Adolf Windaus. Über die Bildung quaternären Ammoniumverbindungen bei den Homologen des Benzylamins. — A. W. Hofmann hat bereits darauf aufmerksam gemacht, daß substituierte Amidobenzole nur sehr schwierig oder gar nicht tertiäre Ammoniumbasen bilden. Vff. haben den Einfluß der Substituenten auf die Fähigkeit, tertiäre Ammoniumbasen zu bilden, untersucht, ähnlich wie bei der Esterbildung aromatischer Säuren geschehen ist. Untersucht wurden die 6 bekannten *Xylidine*,  $C_6H_3(CH_3)_2 \cdot NH_2$ . Von dem *v*-Ortho-Xylidin,  $(NH_2 : CH_3 : CH_3 = 1 : 2 : 3)$ , und *s*-Meta-Xylidin,  $(NH_2 : CH_3 : CH_3 = 1 : 3 : 5)$ , sind quaternäre Ammoniumverb. bereits dargestellt. Bei der Prüfung der anderen 4 Xylidine wurde gefunden, daß nur das *p*-Xylidin,  $(NH_2 : CH_3 : CH_3 = 1 : 2 : 6)$ , keine quaternäre Base bildet. In *o*-Stellung zur Amidogruppe befindliche Methylgruppen verhindern also die Bildung quaternärer Basen. So ist auch das Meta-Pentamethylamidobenzol nicht in die Ammoniumbase überföhrig. Stärker ist der Einfluß kohlenstoffreicherer Alkyle. So bildet das *p*-Xylidin (Friedländer<sup>1)</sup> *v*-*m*-Xylidin verhältnismäßig schwer die tertiäre Base, und nach Effront<sup>2)</sup> ist Isobutyltoluidin,  $(CH_3 : N : H = 1 : 2 : 3)$ , gegen  $CH_3J$  indifferent. Auch die Nachbarschaft einer

<sup>1)</sup> Ber. 33, 345—352. — <sup>2)</sup> Monatsh. Chem. 19, 645; vgl. J. B. 1866. — <sup>3)</sup> Ber. 17, 2317; vgl. JB. f. 1884, S. 734.



verlangsamt die Bildung der quaternären Base. Die Xylidine nach dem Verfahren von Noelting<sup>1)</sup> mit Jodmethyl in Sodaslg. rt. *as-m-Xylidin*: Die tertiäre Base, durch Dest. des Amhydroxyds dargestellt, Sdp. 203°, verbindet sich bei gewöhnlicher Temperatur langsam, schneller bei 100° mit  $\text{CH}_3\text{J}$  zu dem quaterdid, Tafeln aus A., Smp. 186°. Chlorid, hygroskopische Kristall-Salz, wl. in heißem W. *p-Xylidin*: Das quaternäre Jodid bildet Prismen, zers. sich bei 215 bis 218°; wl. in A.; Chloroplatinat, heißem W. *as-o-Xylidin*: wird leichter methyliert, da die o-Stellungen frei sind. Das quaternäre Jodid bildet farblose Prismen, Smp. 237° (korr. 240 bis 242°) unter Zers. in  $\text{CH}_3\text{J}$  und die tertiäre Bp. 232°, wl. in W.; Chloroplatinat, schwer lösliche Blättchen. *idm*: nach Busch<sup>2)</sup> rein dargestellt, liefert, nach Noelting methyliert, neben etwas sekundärer die tertiäre Base, die mit  $\text{CH}_3\text{J}$  in A. in Rk. tritt.

*Stlm.*

Wilh. Fischer und Adolf Windaus. Über die Bildung quaternärer Ammoniumverbindungen bei den gebromten Homologen des Anilins. Der Einfluß der Substituenten auf die Methylierung aromatischer Basen wurde weiter an drei Bromtoluidinen (1:2:5 =  $\text{CH}_3$ : $\text{H}$ : $\text{H}$  bzw. 1:3:6 bzw. 1:4:3) und drei Bromxyloidinen (1:4:2:5 =  $\text{CH}_3$ : $\text{NH}_2$ :Br bzw. 1:3:4:6 bzw. 1:3:4:5) untersucht, und es ergab sich, daß nur das o,o-substituierte Amin (Dimethyl-1,3-amino-2-brom-6-benzol) nicht die Fähigkeit hat, bei erschöpfender Behandlung mit  $\text{CH}_3\text{J}$  ein quaternäres Ammoniumjodid zu bilden. Zwecks Methylierung wurde die Base mit  $\text{CH}_3\text{J}$  und  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  in W. gekocht und das resultierende Basengemisch (vorwiegend tertiäre Base) darauf mit  $\text{MgO}$  im geschlossenen Rohr 20 Std. auf 100° erhitzt. — Nach Waschen mit Ä. und Kristallisation aus Chlf. oder Fällen der Base mit NaOH wird das quaternäre Jodid rein erhalten. Bei Dimethyl-1-amino-3-brom-6-benzol, welches im Gegensatz zu den anderen Basen beide o-Stellungen zur  $\text{NH}_2$ -Gruppe unbesetzt hat, erfolgt die Methylierung zum quaternären Ammoniumjodid schon nach kurzem Kochen mit  $\text{CH}_3\text{J}$  und  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  in wäss. Lsg. statt. *Methyl-1-amino-3-brom-6-benzol*,  $\text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{NBrJ}$ , kristallisiert in Nadeln; zers. sich bei 178° (korr. 180,5°); *Methyl-1-trimethylammoniumjodid-3-brom-6-benzol*, wl. in kaltem W.; zers. sich bei 176° (korr. 178 bis 179°); *Methyl-1-trimethylammoniumjodid-4-brom-6-benzol*, zers. sich bei 189 bis 192° (korr. 192 bis 195°); *Dimethyl-1,3-trimethylammoniumjodid-2-brom-5-benzol*,  $\text{C}_{11}\text{H}_{17}\text{NBrJ}$ , Blättchen; zers. sich bei 188° (korr. 191°); *Dimethyl-1,3-trimethylammoniumjodid-4-brom-6-benzol*, wl. in W. und A.; zers. sich bei 200 bis 201° (korr. 201 bis 202°). Die bei erschöpfender Methylierung von Dimethyl-1,3-trimethylammonium-4-brom-5-benzol entstehende tertiäre Base ist ein Öl, Sdp. 246 bis 247°. *Platinat*,  $\text{C}_{20}\text{H}_{30}\text{Br}_2\text{N}_2\text{PtCl}_6$ , gelbrote Spieße, wl. in kaltem W. Die Bromierung der aromatischen Amine geschieht leicht, indem man das gepulverte Chlorhydrat in konz. HCl suspen-

er. 24, 563; vgl. JB. f. 1892, S. 2929. — <sup>2)</sup> Ber. 32, 1008; vgl. JB. f. 1892, S. 1559. — <sup>3)</sup> Ber. 33, 1967—1975; vgl. auch Ber. 33, 345; vgl. Referat.

diert und unter Kühlung Br zufließen läßt. Dabei scheiden sich Verb. aus, die wahrscheinlich am Stickstoff bromiert sind und beim Erwärmen leicht in die kernsubstituierten Verb. umlagern. — wurde aus *as-m-Xylidin Dimethyl-1,3-amino-4-brom-5-benzol*,  $C_8H_9NBr$ , erhalten, Prismen aus Ligroin, Smp. 46 bis 47°; *Acetverb.*, Smp. 194°; durch Abbau zu einem Bromxylol, Sdp. 204°, und Umwandlung in Mesitylsäure mit Hilfe von Chlorkohlensäureester wurde die Umlagerung festgelegt. Die Bromierung des *v-m-Xylidins* führte zu *1,3-amino-2-brombenzol*,  $C_8H_9NBr$ , Prismen aus Ligroin, Smp. 50°; *Acetverb.*, Smp. 194°. Die Stellung des Br-Atoms konnte mit voller Sicherheit ermittelt werden. Durch Bromieren von Mesidin zu *Trimethyl-1,3,5-amino-2-brom-4-benzol*,  $C_9H_{12}NBr$ , erhalten; Toluol-Ligroin, Smp. 39°. Bei der Bromierung von *p-Xylidin* und *Toluidinen* in Ggw. von konz. HCl entstehen im wesentlichen keine bromierten Prodd. Zur Darst. des *Monobrom-p-xylidins*,  $C_8H_9NBr$ , eine Lsg. der Formylverb. in Eisessig unter Kühlung mit Br-Essig gelöst, versetzt und die gebromte Formylverb. (Smp. 148°) verseift; Nadeln, Smp. 96° aus Ligroin, l. in A., Ä. und Bzl.

### Anilidosäuren. Anilide.

F. D. Chattaway und K. J. P. Orton. Notizen über einige Anilidosäuren und Aniline<sup>1)</sup>. — *o-Chlorformanilid*,  $C_6H_4Cl.NH.CHO$ , läßt sich durch ein neunstündiges Kochen von *o-Chloranilin* mit 90%iger Ameisensäure darstellen. Plättchen aus Ligroin, Smp. 77°, ll. in den üblichen Solventien. — *o-Chlorbenzanilid*,  $C_6H_4Cl.NH.CO.C_6H_5$ , nach Sch. Baumann aus Chloranilin dargestellt; Nadeln; Smp. 99°, ll. in den organischen Lösungsmitteln außer Ligroin; unl. in W. — *o-Bromformanilid*,  $C_6H_4Br.NH.CHO$ ; Smp. 87°. — *3,5-Dibromformanilid*,  $C_6H_3Br_2.NH.CHO$ , Nadeln aus A., Smp. 100°; in allen Lösungsmitteln unl. — *3,5-Dibromacetanilid*,  $C_6H_3Br_2.NH.CO.CH_3$ , aus *o-Chloranilin* und Acetanhydrid, Nadeln aus A., Smp. 231°; wl. in A., Ä. und Bzl. — *3,5-Dibrombenzanilid*,  $C_6H_3Br_2.NH.CO.C_6H_5$ ; Prismen aus A., Smp. 169°. — *2-Brom-4-chloranilin*,  $C_6H_3Cl.Br.NH_2$ , durch Erhitzen des Anilids mit  $H_2SO_4$  erhalten, Smp. 69°; Sdp.<sub>20</sub> 127°, l. in Liq. — *2-Brom-4-chloracetanilid*,  $C_6H_3ClBr.NH.CO.CH_3$ , entsteht durch Umlagerung von Acetylchloro-4-chlorbenzol, rhomb. Kristalle aus A., Smp. 137°; ll. in Chlf., Bzl. — *2-Chlor-4-bromacetanilid*,  $C_6H_3ClBr.NH.CO.CH_3$ , bildet sich aus Acetylchloro-4-brombenzol, Smp. 151°; bei der Hydrolyse entsteht 2-Chlor-4-bromanilin,  $C_6H_3N.Cl.Br$ , Smp. 73°. — *2-Brom-4-nitroacetanilid*,  $C_6H_3Br.NH.CO.CH_3$ , durch Erhitzen von 2-Brom-4-nitroanilin mit Essigsäure und Acetylchlorid darstellbar, Prismen, Smp. 129°; ll. in den organischen Solventien. — *2,6-Dibrom-4-nitroacetanilid*,  $C_6H_2Br_2(NO_2).NH.CO.CH_3$ , analog dargestellt; Prismen, Smp. 234°, in kalten Solventien unl. Das von Noelting, Grandmougin und Michel<sup>2)</sup> beschriebene *acetylderivat* des 2,6-Dibrom-4-nitroanilins, Smp. 135°, ist

<sup>1)</sup> Ber. 33, 2396—2400. — <sup>2)</sup> Ber. 25, 3337; vgl. JB. f. 1892,

2.; es wurde durch Erhitzen von 2,6-Dibrom-4-nitroanilin mit Hydrid dargestellt. — 2,6-Dichlor-4-nitrodiaacetanilid,  $C_6H_2Cl_2NO_2(CH_3)_2$ , Nadeln aus A., Smp. 140°; ll. in den organischen Sol. — 3,5-Dibrom-o-acetotoluid,  $C_6H_3(CH_3)Br_2.NH.CO.CH_3$ , durch Umlagerung von o-Acetylbromamino-3-bromtoluol oder 3,5-Dibrom- und Acetylchlorid erhältlich, Nadeln, Smp. 205°; ll. in den organischen Solventien außer Ligroin. — 4-Brom-1-formnaphtalid,  $C_{10}H_6BrO$ , bildet sich aus  $\alpha$ -Formnaphtalid mit Kaliumhypobromit, Nadeln aus Chlf. oder Bzl., Smp. 102°.

Stlm.

O. Chattaway und K. J. P. Orton. Substituierte Stickstoffchloride und ihre Beziehung zur Substitution von Halogen in Aniliden. II. Teil. Die Trichlorphenylacetylstickstoffchloride<sup>1)</sup>. — In kürzlich gezeigt, daß die Substitution von Cl und Br in Acetyl- und Benzanilid nicht ein direkter Prozeß ist, sondern daß Stickstoffchloride und -bromide intermediär gebildet werden, welche dann in Acetyl- und Benzanilid Umlagerung unterliegen. Der Grad der Schwierigkeit, mit der Stickstoffchloride und -bromide von Acetyl- und Benzanilid hergestellt werden, ist der relativen Schwierigkeit, mit der die Umwandlungsprodukte dieser Stickstoffchloride und -bromide von Acetyl- und Benzanilid erhalten werden. Die Darstellung der besten Verbb. wird bewirkt durch Zusatz eines kleinen Überschusses von Kalk- oder Kaliumhypochloridlg. zu einer Lsg. des Chloranilids. Trichlorphenylformylstickstoffchlorid,  $C_6H_2Cl_3.NCl.CHO$ , weiße, in Acetyl- und Benzanilid begrenzt werden. Smp. 78°. 2,4,6-Trichlorphenylstickstoffchlorid,  $C_6H_2Cl_3.NCl.CO.CH_3$ , weiße, würfelförmliche Kristalle, Smp. 74°. 2,4,6-Trichlorphenylbenzoylstickstoffchlorid,  $C_6H_2Cl_3.NCl.CO.C_6H_5$ , dicke, weiße Prismen, die in Pyramiden enden, Smp. 89°. 2,4,6-Trichlorphenylbenzoylstickstoffchlorid,  $C_6H_2Cl_3.NCl.CO.C_6H_5$ , kurze, weiße Nadeln, die in Dome enden, Smp. 79,5°. Allen diesen Verbb. sind die Stickstoffhalogenverbb. eigen.

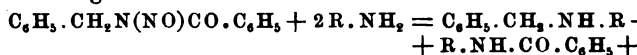
Bsch.

Grothe. Über die Anilide von Alkylsulfonessigsäuren<sup>2)</sup>. — Man erhält die Anilide der Phenyl- und Toluylsulfonessigsäure durch Einwirkung von alkylsulfonsäurem Na auf die Chloracetylanilide. Um die Eigenschaften dieser Verbb. zu studieren, wurde eine Anzahl chloracetylierter Anilide in der aromatischen Reihe dargestellt, und zwar durch Mischen von Chloracetylchlorid mit den chloressigsäuren Amidoverbb.  $RNH_2 + CH_2ClCOOH \rightarrow RNH.CO.CH_2.Cl$  (ausgenommen Methylanilin). Zur Darstellung dieser Verbb. läßt man jedoch besser Chloracetylchlorid unter guter Umrührung auf den Amidkörper einwirken. Chloracet-p-toluidid,  $C_6H_4(CH_3)CH_2Cl$ , Nadeln, Smp. 164°. Chloracet-o-as-xylidid,  $C_6H_3(CH_3)_2CH_2Cl$ , Nadeln, Smp. 109°. Chloracet-p-xylidid, seideglänzende Nadeln, Smp. 153°. Chloracet-p-phenetidid,  $C_6H_4(OC_2H_5)NHCO.CH_3$ , Nadeln, Smp. 148°. Chloracetmethylanilid, durch Einwirkung von Acetylchlorid auf Methylanilin erhalten,  $C_6H_5N(CH_3)CO.CH_2Cl$ , Smp. 70°. Einwirkung von benzolsulfonsäurem und p-toluol-sulfonsäurem Salz auf Chloracetanilide. Die Rk. verläuft (in alkoh. Lsg.) nach der Gleichung:  $C_6H_5NH.CO.CH_2.Cl + RSO_2Na = C_6H_5NH.CO.CH_2.R + NaCl$ . Das Anilid scheidet sich in den meisten Fällen als kristallinisch aus. Phenylsulfonacetanilid,  $C_6H_5NH$



.COCH<sub>2</sub>SO<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, glänzende Nadeln, Smp. 142°. *p*-Tolylsulfonacetanilid, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>.NH.COCH<sub>2</sub>SO<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>(CH<sub>3</sub>), Smp. 168°. Phenylsulfonacetanilid, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>(CH<sub>3</sub>)NH.COCH<sub>2</sub>SO<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, Smp. 150°. *p*-Tolylsulfonacetanilid, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>(CH<sub>3</sub>)NH.CO.CH<sub>2</sub>.SO<sub>2</sub>C<sub>7</sub>H<sub>7</sub>, Smp. 129°. Phenylsulfonacetanilid, Smp. 153°. *p*-Tolylsulfonacet-*p*-toluidid, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>(CH<sub>3</sub>)NH.CO.CH<sub>2</sub>.SO<sub>2</sub>C<sub>7</sub>H<sub>7</sub>, Smp. 157°. Phenylsulfonacet-*o*-xylidid, C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>NH.CO.CH<sub>2</sub>.SO<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, Smp. 141°. *p*-Tolylsulfonacet-*o*-xylidid, C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>NH.CO.CH<sub>2</sub>.SO<sub>2</sub>C<sub>7</sub>H<sub>7</sub>, Smp. 153 bis 154°. Phenylsulfonacet-*p*-xylidid, C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>NH.CO.CH<sub>2</sub>.SO<sub>2</sub>C<sub>7</sub>H<sub>7</sub>, Smp. 151°. Phenylsulfonacet-*p*-phenetidid, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)NHCOCO.CH<sub>2</sub>.SO<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, Smp. 156°. Phenylsulfonacetmethylanilid, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>N(CH<sub>3</sub>)COCH<sub>2</sub>SO<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, monokline Säulen, Smp. 125°. *p*-Tolylsulfonacetmethylanilid, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>(CH<sub>3</sub>)N(CH<sub>3</sub>)COCH<sub>2</sub>SO<sub>2</sub>C<sub>7</sub>H<sub>7</sub>, monokline Säulen, Smp. 112°. Die oben beschriebenen Phenyl- und *p*-Tolylsulfonacetanilide geben beim Erhitzen mit KOH nach 3 bis 5 Stdn. neben den freien Amidokörpern entsprechenden Sulfone (Methylphenyl- und *p*-Tolylmethylsulfon) die Gleichung:  $\text{RNH} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{SO}_2 \text{R}' + 2 \text{KOH} = \text{RNH}_2 + \text{CH}_3\text{SO}_2\text{R}' + \text{K}_2\text{CO}_3$ .

H. Aplitzsch. Über die Einwirkung von Nitrosacylamin auf primäre Basen<sup>1)</sup>. — Aus den Rk.-Prodd. zwischen Benzylnitrosamin und primären Aminen waren die zu erwartenden sekundären Amine nicht analysenrein zu erhalten. Geeigneter erwies sich Nitrosobenzylamin, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>.CH<sub>2</sub>.N(NO)(CO.C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>). Die Reaktion verläuft nach der Gleichung:



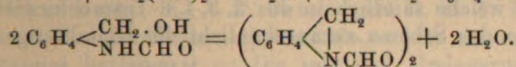
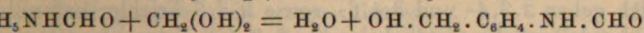
Mit Phenylhydrazin wurde nicht das erwartete sym- oder asymmetrische Phenylhydrazin erhalten. Nitrosobenzoylbenzylamin (1 Mol.) auf schwach erwärmtes Anilin (2 Mol.) eingetragen und bis zur Beendigung der N-Entw. vorsichtig auf dem Wasserbade erwärmt. Nach Abkühlen wurde vom ausgeschiedenen Benzanilid, C<sub>15</sub>H<sub>11</sub>NO, Smp. 158 bis 161°, abfiltriert, in den öligen basischen Prodd. vom Sdp. 280 bis 290° wurde Benzylanilin durch Überführung in das Nitrosamin und das Benzylphenylnitrosamins, Smp. 58°, identifiziert. — Anal. bei der Einw. von Nitrosobenzoylbenzylamin auf *p*-Toluidin wurde Benzyl-*p*-toluidin erhalten, Smp. 156 bis 158°. Die Benzyl-*p*-toluidin enthaltenden basischen Öle werden mit Sulfocchlorid in Benzyltolylbenzolsulfonamid, C<sub>20</sub>H<sub>19</sub>NSO<sub>2</sub>, Smp. 124 bis 124° (aus A.), übergeführt; wird beim Erhitzen mit HCl gespalten. Zur Kontrolle wurde aus Benzylchlorid und *p*-Toluidin Benzyl-*p*-toluidin, dargestellt, Sdp. 317 bis 320°, Sulfonamid, Smp. 124 bis 124°; Chlorhydrat, Smp. 50 bis 53°; dissoziiert leicht. Bei der Einw. von Nitrosobenzoylbenzylamin auf Phenylhydrazin wurde neben Benzylphenylhydrazin, Smp. 158 bis 158°, nur sym-Benzoylphenylhydrazin, C<sub>15</sub>H<sub>11</sub>ON<sub>2</sub>, erhalten.

C. Goldschmidt. Über die Einwirkung von Formaldehyd auf Säureanilide<sup>2)</sup>. — Vf. ließ Formaldehyd auf Formanilid einwirken. Letzteres geht spielend leicht in 40%iger Formaldehydlsg. in Lösung.

<sup>1)</sup> Ber. 33, 3521—3525. — <sup>2)</sup> Chemikerzeit. 24, 97.

Temperaturerniedrigung. W. fällt aus dieser Lsg. ein Öl, welches destillieren Anilin bildet. Mit NaOH entsteht ein unbeständiges

Fügt man zu der Lsg. von Formaldehyd und Formanilid HCl SO<sub>4</sub> und läßt stehen, so fällt aus der verd. Lsg. durch NaOH die Base, ein *Anhydro-p-formamidobenzylalkohol*:



Formaldehydrest ist also in den Kern getreten. Eine ähnliche liefert *Formyl-o-anisidin*. Bsch.

Wilhelm Wislicenus und Max Goldschmidt. Über die Umlagerung von Imidoäthern durch Hitze<sup>1)</sup>. — Nach den Untersuchungen lagern sich die *Imidoäther des Formanilids* und *Benzanilids* bei Temperatur von etwas über 200° langsam in die N-substituierten Amide um. Der Vorgang besteht in einer Wanderung der Alkylgruppe vom O an den N und entspricht der von Claisen<sup>2)</sup> beobachteten Umlagerung des Isoacetophenonäthyläthers in Phenylpropylketon, der Umlagerung der Alkylrhodanide in Senföle bei der Dest. und der Umlagerung in Nitrile. Diese Umlagerung durch Hitze scheint aber nur bei Imidoäthern durchführbar zu sein, welche sich von primären Amiden ableiten, also am O substituiert sind. Die ausgesprochene Ursache zur Umlagerung der Imid- oder bei cyclischen Amiden der Form  $\text{O}-\text{C}-\text{N}$  in die Amid- bzw. Lactamform  $\text{O}=\text{C}-\text{N}$  deutet dahin, daß alle, auch die cyclischen Säureamide im freien Zustande die letztere Konstitution besitzen. Die erstere bleibt dann den Chemikern vorbehalten. *Methylformanilid*, durch achtstündiges Erhitzen Phenylformidomethyläthers im geschlossenen Rohre auf 230° Sdp. 252 bis 253°. *Äthylformanilid*, durch Umlagerung des Äthylformimidoäthyläthers. *Methylbenzanilid*, durch Umlagerung des Benzimidomethyläthers, Smp. 65 bis 68°. Der Benzimidomethyläther beim Erhitzen im geschlossenen Rohre auf 250° nur ein Gemisch von Benzimidonitril und Methylalkohol nebst Spuren von Kyaphenin. Wt.

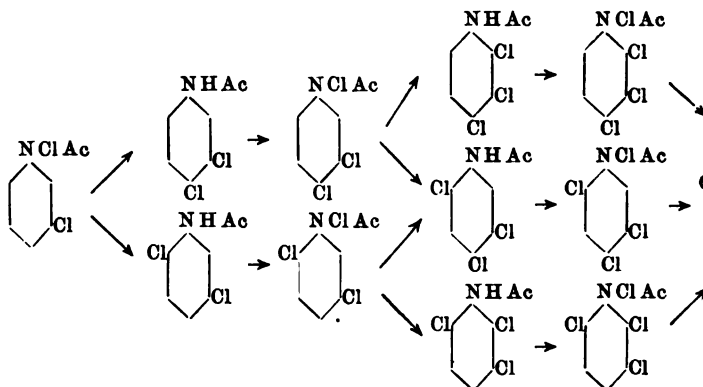
D. Chattaway und K. J. P. Orton. Orthosubstituierte Stickstoffchloride und Bromide und der Eintritt von Halogen in die Ortho-Position bei der Umlagerung der Stickstoffchloride<sup>3)</sup>. — Bei der Umlagerung von *Phenylacetylstickstoffchlorid* bilden sich 4 bis 5 Proz. *o-Chloracetanilid* und 95 bis 96 Proz. *p-Chloracetanilid*. Es werden noch zwei Verbb. charakterisiert: *o-Chlorphenylacetylstickstoffchlorid* (*Acetamin-o-2-chlorbenzol*),  $\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl} \cdot \text{NCl} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$ . Farblose, lange Prismen, Smp. 88°. *o-Bromphenylacetylstickstoffbromid* (*Acetylbromamin-o-benzol*),  $\text{C}_6\text{H}_3\text{BrNBr} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$ , gelbe, vierseitige Prismen; Smp. 152°. Beide Verbb. gehen bei der Umlagerung in die 2,4-disubstituierten Acetanilide über. Bsch.

D. Chattaway, K. J. P. Orton u. W. H. Hurtley. Die Stickstoffchloride, die sich vom m-Chloracetanilid ableiten, und ihre Umlagerung<sup>4)</sup>. — m-Chloracetanilid gibt mit ClOH ein Stickstoffchlorid,

Ber. 33, 1467—1471. — <sup>2)</sup> Ber. 29, 2931; vgl. JB. f. 1896, S. 671. — Soc. J. 77, 797—800. — <sup>4)</sup> Dasselbst, S. 800—804.



welches eine Umwandlung in 3,4- und 3,6-Dichloracetanilid. Jedes dieser Dichloracetanilide bildet wieder leicht ein Stickstoffchlorid. Das aus 3,4-Dichloracetanilid gibt eine Mischung von 2,3,4- und Trichloracetanilid, während das Stickstoffchlorid des 3,6-Dichloracetanilids 2,4,6- und das bisher unbekannte 2,3,6-Trichloracetanilid. Endlich geben 2,3,4- und 3,4,6-, sowie 2,3,6-Trichloracetanilid Stickstoffchloride, welche sämtlich in das 2,3,4,6-Tetrachloracetanilid gehen. Folgendes Schema veranschaulicht die Umbildungen:



Bei der Umbildung dieser Stickstoffchloride, in denen die eine m-Position besetzt ist, tritt die Bildung von o-Derivaten in größerem Umfange auf, als bei der Umbildung der Stickstoffchloride, die sich vom Acetanilid ableiten. *m*-Chlorphenylacetylstickstoffchlorid (Acetylchloramido-3-chlorbenzol),  $C_6H_4.NCl.CO.CH_3$ , kleine Prismen, Smp. 93°. 3,4-Dichlorphenylacetylstickstoffchlorid (Acetylchloramido-3,4-dichlorbenzol),  $C_6H_3Cl_2.NCl.CO.CH_3$ , kleine Prismen, Smp. 92°. 3,6-Dichlorphenylacetylstickstoffchlorid (Acetylchloramido-3,6-dichlorbenzol),  $C_6H_3Cl_2.NCl.CO.CH_3$ , kleine Prismen, Smp. 73°. 2,3,4-Trichlorphenylacetylstickstoffchlorid (Acetylchloramido-2,3,4-trichlorbenzol),  $C_6H_2Cl_3.NCl.CO.CH_3$ , Prismen, Smp. 113 bis 114°. 2,3,6-Trichlorphenylacetylstickstoffchlorid (Acetylchloramido-2,3,6-trichlorbenzol),  $C_6H_2Cl_3.NCl.CO.CH_3$ , kleine, vierseitige oder Platten, Smp. 116°. 2,3,4,6-Tetrachlorphenylacetylstickstoffchlorid (Acetylchloramido-2,3,4,6-tetrachlorbenzol),  $C_6HCl_4.NCl.CO.CH_3$ , Prismen, Smp. 97°.

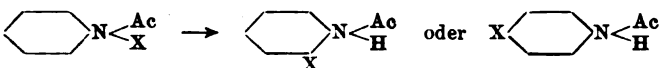
H. E. Armstrong. Phenylacetylchloramin und analoge Verbindungen<sup>1)</sup>. — Aus den Untersuchungen geht hervor, daß HCl die katalytische Agens ist, das die mol. Umlagerung von Phenylacetylchloramin in *p*-Chloracetanilid bewirkt. Die Rk. tritt schon bei Ggw. geringer Mengen HCl mit großer Heftigkeit ein. Bei Ausschluß von Sauerstoff ist das Chloramin beständig. Bei der Darst. von Phenylacetylchloramin wird die Entstehung von *p*-Chloracetanilid vermieden, wenn Bicarbonat hinlänglich vorhanden ist, um das Auftreten von HCl zu vermeiden.

<sup>1)</sup> Chem. Soc. J. 77, 1047—1053.

ie Umlagerung von *Phenylacetyl*bromamin und *p*-Chlorphenylacetylamin gilt das gleiche. Nach dem Verhalten der *Acetylphenylsulf*-säure, welche sich nicht nur in *Acetanilid-p-sulfosäure*, sondern bei Bigter Einw. auch in die *o-Sulfosäure* umwandeln läßt, scheint auch Umlagerung des Phenylacetylchloramins in *o*-Chloracetanilid unter neten Bedingungen nicht ausgeschlossen.

Bsch.

F. D. Chattaway, K. J. P. Orton und R. C. T. Evans. Über tuierte Stickstoffchloride und -bromide, welche sich vom *o*-, *m*- und roacetanilid herleiten<sup>1)</sup>. — Die intramol. Umlagerung der am N enisierten Anilide, die nach dem Schema:



ft, wird durch eine NO<sub>2</sub>-Gruppe erschwert. Die Umlagerung in Eis- g. bei Zimmertemperatur nimmt längere Zeit in Anspruch, während eicher Zeit in beträchtlichem Umfange Hydrolyse eintritt. Erhitzen isessig ist nicht anwendbar, da Zers. eintritt. 2-Nitro-4-chloranilin ie entsprechende Bromverb. lassen sich aus den Acetylaminoverbb. sten durch Erwärmen mit angesäuertem W. erhalten. *Acetylchlor*-2-nitrobenzol, NO<sub>2</sub>.C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>.N.Cl.CO.CH<sub>3</sub>, aus Nitroacetanilid in iglsg. mit Chlorkalk dargestellt, Prismen aus Chlf. + P. Ä., Smp. 80°; Lösen in verd. Essigsäure tritt schnell Hydrolyse in *o*-Nitroacetanilid eim Erwärmen unter W., dem 2 bis 3 Tropfen Säure zugefügt sind, Umlagerung statt in 2-Nitro-4-chloranilin, orangefarbene Nadeln, 116°. — *Acetyl*bromamino-2-nitrobenzol, NO<sub>2</sub>.C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>.NBr.CO.CH<sub>3</sub>, Nitroacetanilid in Chlf.-Lsg. mit BrOH und KHCO<sub>3</sub> dargestellt, en aus Chlf. + P. Ä., Smp. 141°, verhält sich wie die Chlorverb.; ro-4-bromanilin, Smp. 110°. — *Acetyl*chloramino-3-nitrobenzol, O<sub>3</sub>N<sub>2</sub>Cl, flache Prismen, Smp. 102°, seine Lsg. in Essigsäure lagert ach 2 bis 3 Wochen um in 3-Nitro-4-chloracetanilid und 3-Nitro- racetanilid, Smp. 117°, aus P. Ä. + Bzl.; durch Hydrolyse entstand en *m*-Nitroacetanilid. — *Acetyl*bromamino-3-nitrobenzol, C<sub>8</sub>H<sub>7</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub>Br, Prismen, Smp. 135 bis 136°; wandelt sich mit Eisessig in wenigen um; als nach der Hydrolyse mit H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> mit Wasserdampf destil- wurde, gingen geringe Mengen von Aniliden, Smp. etwa 90°, über. rückstand hinterblieb 3-Nitro-4-bromanilin, Smp. 130°. — *Acetyl*-mino-4-nitrobenzol, C<sub>8</sub>H<sub>7</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub>Cl, Prismen, Smp. 110 bis 111°, lt sich in essigsaurer Lsg. zu etwa 50 Proz. in 2-Chlor-4-nitro- ilid, Smp. 143°, um; durch Hydrolyse entsteht dabei *p*-Nitroacet- erwärmt man mit verd. Säuren, so wird die Hydrolyse zum Haupt- ng; kocht man das Stickstoffchlorid mit Sodalg., so wird es l in *p*-Nitroacetanilid übergeführt, gleichzeitig entsteht etwas 4,4'- roacetanilid; beim Lösen in A. tritt sofort Geruch nach Äthyl hypo- auf und es scheiden sich Nadeln von *p*-Nitroacetanilid ab. — *Acetyl*chloramino-2-chlor-4-nitrobenzol, C<sub>8</sub>H<sub>6</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, Smp. 106°, ließ icht umlagern. — *Acetyl*chloramino-2,6-dichlor-4-nitrobenzol, O<sub>3</sub>N<sub>2</sub>Cl<sub>3</sub>, Prismen, Smp. 103°. — *Acetyl*bromamino-4-nitrobenzol, O<sub>3</sub>N<sub>2</sub>Br, gelbe Prismen, Smp. 148°, zers. sich in Eisessiglsg. unter

1) Ber. 33, 3057—3062.

resber. f. Chemie für 1900.

Ausscheidung von *p*-Nitroacetanilid, während die Mutterlauge 2,4-nitroacetanilid, Smp. 129°, enthält. — *Acetyl*bromamino-2-brombenzol,  $C_6H_4O_3N_2Br_2$ , Smp. 151°. — *Acetyl*bromamino-2,6-dinitrobenzol,  $C_6H_4O_3N_2Br_2$ , hellgelbe Prismen, Smp. 156° unter Zersetzung. — Nitrierung des *o*- und *p*-Chloranilins. Beilstein und Kurbatow erhielten bei der Nitrierung von *o*-Chloracetanilid mit Salpetersäure (15:20) 2-Chlor-5-nitroacetanilid und wenig 2-Chlor-4-nitroacetanilid. Letzteres wird leicht erhalten, wenn man mit rauchender Salpetersäure (D. 152) bei 0° nitriert; Smp. 143°. Wird *o*-Chloranilin nach Noetling und Collin<sup>1)</sup> nitriert, so bildet sich ausschließlich 2-Chlor-5-nitroacetanilid; Smp. 117° aus Bzl. + Ligroin. — Aus *p*-Chloracetanilid und rauchender  $HNO_3$  entsteht 2-Nitro-4-chloracetanilid, Smp. 104°, (aus A.), l. in  $H_2O$ . Lange unter Verseifung in 2-Nitro-4-chloranilin, Smp. 110°. — 1-Nitro-*p*-Chloranilin nach der Methode von Noetling und Collin<sup>2)</sup> erhalten. 3-Nitro-4-chloracetanilid wird durch Extrahieren des Nitrierungsrückstandes mit  $HCl$ , Fällen mit  $NH_3$  und Kristallisation aus  $H_2O$  gereinigt, Smp. 103°, *Acetylverb.*, Nadeln, Smp. 145°.

W. Grothe. Über die Einwirkung von Kaliumsulfhydrat, Kaliumcyanid und Kaliumrhodanid auf Chloracetylanilide<sup>3)</sup>. — Erhitzen der Chloracetylanilide in alkoh. KSH-Lsg. etwa  $\frac{1}{2}$  Std. lang, so entstehen sich unter  $H_2S$ -Entbindung Derivate der Thiodiglycolsäure,  $(C_6H_4NHCOCH_2)_2S$ , Nadeln, Smp. 169°. *Thiodiglycolsäuredi-o-toluidid*,  $[C_6H_4(CH_3)NH.CO.CH_2]_2S$ , Smp. 190°. *Thiodiglycolsäuredi-p-toluidid*, Smp. 194°. *Thiodiglycolsäuredi-p-xylylidid*, Smp. 210°. *Thiodiglycolsäuredi-p-phenetidid*,  $[C_6H_4(OC_2H_5)NH.CO.CH_2]_2S$ , Smp. 221°. *Thiodiglycolsäuredimethylanilid*,  $[C_6H_5N(CH_3)CO.CH_2]_2S$ , Smp. 115°. Bei Erhitzen der Thiodiglycolsäureanilide in Eisessig mit 6- bis 8% ige Kaliumpermanganat-Lsg. entstehen Sulfone. Der Prozeß verläuft ohne Schwierigkeit, weil die Oxydation zu weit geht. *Sulfondiessigsäureanilid*,  $(C_6H_5N(CH_3)CO.CH_2)_2SO_2$ , rhombische Blättchen, Smp. etwa 225° unter Zersetzung. *Sulfondiessigsäure-o-toluidid*,  $[C_6H_4(CH_3)NH.CO.CH_2]_2SO_2$ , Smp. 226°, monokline Säulen. *Sulfondiessigsäure-p-toluidid*, Smp. 221°. *Sulfondiessigsäure-o-xylylidid* konnte nicht erhalten werden. *Sulfondiessigsäure-p-xylylidid*,  $[C_6H_3(CH_3)_2NHCOCH_2]_2SO_2$ , Smp. 237°. *Sulfondiessigsäure-p-phenetidid*,  $[C_6H_4(OC_2H_5)NH.CO.CH_2]_2SO_2$ , rhombische Blättchen, Smp. 239°. *Sulfondiessigsäuremethylanilid*,  $[C_6H_5N(CH_3)CO.CH_2]_2SO_2$ , Smp. 152°. Die Chloracetylanilide setzen sich in alkoh. Cyankalium-Lsg. meist in die entsprechenden Cyanverbb. um, jedoch blieb die Rk. mit *o*-Toluidin, *o*-Xylidin, *p*-Phenetidin. *Cyanacet-p-toluidid*,  $C_6H_4(CH_3)NH.CO.CH_2CN$ , monokline Blättchen, Smp. 180°. *Cyanacet-p-xylylidid*,  $[C_6H_3(CH_3)_2NHCOCH_2]_2CN$ , Smp. 167°. Durch konz.  $HCl$  (im Rohr bei 100°) werden diese Cyanverbb. nicht einfach verseift, sondern es tritt Abspaltung des Acetylrestes unter Bildung von Malonsäure und saurem Amin ein:  $RNH.COCH_2.CN + 2HCl + 3H_2O = RNH_2 + HOOC.COOH + 2HCl$ .

<sup>1)</sup> Ann. Chem. 182, 98; vgl. JB. f. 1876, S. 372. — <sup>2)</sup> Ber. 17, 2. — <sup>3)</sup> JB. f. 1884, S. 702. — <sup>4)</sup> Arch. Pharm. 238, 600–614.

$\text{COOH}_2 + \text{NH}_4\text{Cl}$ . Malonsäure zerfällt dann weiter in Essigsäure. Alle Chloracetanilide gehen bei halbstündigem Erhitzen mit alkoh. Kaliumlg. in Rhodanverb. über:  $\text{RNH} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2\text{Cl} + \text{KSCN} + \text{RNH} \cdot \text{COCH}_2 \cdot \text{SCN}$ . *Rhodanacetanilid*,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{NHCCH}_2 \cdot \text{SCN}$ , Smp. 86 bis 87°. *Rhodanacet-o-toluidid*,  $\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)\text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{SCN}$ , Smp. 102 bis 103°. *Rhodanacet-p-toluidid*,  $\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)\text{NH} \cdot \text{COCH}_2 \cdot \text{SCN}$ , Smp. 125 bis 126°. *Rhodanacet-o-(\alpha)-xylylidid*,  $\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_2\text{NH} \cdot \text{COCH}_2 \cdot \text{SCN}$ , Smp. 102°. *Rhodanacet-p-xylylidid*,  $\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_2\text{NH} \cdot \text{COCH}_2 \cdot \text{SCN}$ , Smp. 133°. *Rhodanacet-p-phenetidid*,  $\text{C}_6\text{H}_4(\text{OC}_2\text{H}_5)\text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{SCN}$ , Smp. 164 bis 165°. *Rhodanacetmethylanilid*,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}(\text{CH}_3)\text{COCH}_2 \cdot \text{SCN}$ , Smp. 69°.

Bsch.

Frerichs und H. Beckurts. Über die Einwirkung von Kaliumcyanid auf Chloracetanilide. (Vorläufige Mitteilung<sup>1)</sup>. — Rizzo<sup>2)</sup> hat Substanzen beschrieben als *Rhodanacetanilid*, welche *Phenylthioacetanilid* ist und nicht, wie Rizzo angibt, bei 176°, sondern bei 178°. Dieselbe lässt sich durch längeres Erhitzen einer Lsg. des Rohprodukts (vgl. vorstehendes Referat) dargestellten wirklichen Rhodanacetanilids gewinnen. Die von Grothe (loc. cit.) erhaltenen Rhodanacetanilide leiten sich mit Ausnahme des Rhodanacetmethylanilids, von der Isorhodanessigsäure deriviert, sämtlich von der normalen Rhodanessigsäure ab. Auch die Chloracetyl-derivate anderer sekundärer Amine scheinen mit Isorhodanessigsäure sehr unbeständige Verbindungen zu bilden. Bis jetzt konnte durch sehr kurzes Erhitzen nur die Isorhodanacet-p-toluidids aus CNSK und Chloracet-p-toluidid in reiner Form erhalten werden. Bei längerem Erhitzen wandelt sich dasselbe in Isorhodanacet-p-toluidid um und schließlich in *p-Tolylthiohydantoin* um. Bsch.

D. Chattaway und K. J. P. Orton. Substituierte Stickstoff- und -bromide, die sich vom o- und p-Acettoluid ableiten<sup>3)</sup>. — *o-Acetylchloramidotoluol*, Prismen oder Platten, Smp. 43°. *o-Acetylchloramidotoluol*, 4- bis 6seitige Prismen aus P.Ä., Smp. 66°. *o-Acetylchloramidotoluol*, 5- dichlortoluol, kurze, 4seitige Prismen aus P.Ä., Smp. 78°. *o-Acetylchloramidotoluol*, 4seitige Prismen aus Chlf. und P.Ä., Smp. 91°. *p-Acetylchloramidotoluol*, kurze Prismen aus P.Ä., Smp. 91°. *p-Acetylchloramidotoluol*, 3,5-dichlortoluol, lange, 4seitige Prismen, Smp. 120°. *p-Acetylchloramidotoluol*, 4seitige Platten aus Chlf. und P.Ä., Smp. 94 bis 95°. *p-Acetylchloramidotoluol*, 3-bromtoluol, gelbe, 4seitige Platten aus Chlf. und P.Ä., Smp. 118°. *p-Acetylchloramidotoluol*, 3,5-dibromtoluol, kurze, 4seitige Prismen aus Chlf. und P.Ä., Smp. 118°.

Bsch.

Everdin und P. Crépieux. Über die Chlorierung des m-Acettoluids. — Bei der Chlorierung des m-Acettoluids mittels Natriumhypochlorit und HCl erhielten Vff. je nach den Bedingungen Mono-, Di- und

Arch. Pharm. 238, 615—616. — <sup>1)</sup> Gazz. chim. ital. 28, I, 356; JB. Pharm. 1860. — <sup>2)</sup> Chem. Soc. J. 77, 789—796. — <sup>3)</sup> Bull. soc. chim. [3] 1888; Arch. ph. nat. [4] 10, 210—212; vgl. Ber. 33, 2503—2504.

Trichlorderivat. *Monochloracettoluid*,  $C_6H_5(CH_3)^1(NH.C_2H_5O)^2$  stand, wenn auf eine Lsg. von 18 g m-Acettoluid in 60 ccm 17 ccm HCl und 5,2 g  $NaClO_3$ , in 20 ccm W. gelöst, einwirkten, die Temperatur  $20^\circ$  nicht übersteigen durfte. Smp.  $89^\circ$ . *Dichloracettoluid*,  $C_6H_5(CH_3)^1(NH.C_2H_5O)^2Cl_2^{4,6}$ , entsteht, wie oben bei der Monochlorierung beschrieben, aber bei Anwendung von 12 g  $NaClO_3$  und 35 ccm Nadeln, Smp.  $156^\circ$ . Bei der Verseifung mit HCl entsteht *Dichloracettoluid*,  $C_6H_5(CH_3)^1(NH_2)^2Cl_2^{4,6}$ , vom Smp.  $85^\circ$ . Bei Einw. größerer  $NaClO_3 + HCl$  wurde das bei  $181^\circ$  schm. *Trichloracettoluid*,  $C_6H_5(CH_3)^1(NH.C_2H_5O)Cl_3$ , erhalten.

Alfred Junghahn. Über die Sulfonsäuren der Acetxylyliden. *Acetyl-1,4,2-xylylidin-5-sulfonsäure*: In 130 g rauchende  $H_2SO_4$  40 g *Acet-p-xylylid* bei Temperaturen unter  $40^\circ$  eingetragen, darauf auf dem Wasserbade erhitzt, bis eine Probe in Alkalien l. ist. Nach Verdünnen mit etwa 300 ccm Eiswasser scheidet sich *Acetyl-p-xylylidin-5-sulfonsäure*,  $C_{10}H_{13}NSO_4$ , aus; ll. in W., A., wl. in Eisessig, unl. in Bzl. Bei der Verseifung entsteht 1,4,2-Xylylidin-5-sulfonsäure. — Aus *Acet-m-xylylid* bildet sich analog *Acetyl-1,3,4-xylylidin-6-sulfonsäure*,  $C_{10}H_{13}NSO_4$ , Tafeln (aus HCl-haltigem W.), l. wie die p-Säure, unl. in W., sirupöse, schwer erstarrende Masse; *Na-Salz*, weißes Pulver. Analog wurden dargestellt: Aus *Acet-o-toluid* eine in Nadeln kristallisierende Sulfonsäure; aus *Acet-p-toluid* eine in Blättchen kristallisierende Sulfonsäure. *p-Acetanilinsulfonsäure* wurde in Form verfilzter Nadeln erhalten. Auch aus den Benzoylverb. der Xylylidine wurden auf gleichen Wege reine Sulfonsäuren erhalten.

W. Pope und A. W. Harvey. Die Racemisierung, die bei der Bildung von Benzyliden-, Benzoyl- und Acetylderivaten von d- $\alpha$ -hydro- $\beta$ -naphtylamin eintritt<sup>2)</sup>. — Erhitzt man d-ac-Tetrahydronaphtylamincarbonat mit Benzaldehyd auf dem Wasserbade, so erhält man ein Reaktionsprod., das sich durch fraktionierte Kristallisation in inactive Benzylidentetrahydro- $\beta$ -naphtylamin<sup>3)</sup> und Benzyliden-d-tetrahydronaphtylamin,  $C_{10}H_{11}.N:CHC_6H_5$ , spalten läßt. Die neue Substanz enthält etwa 20 Proz. des Isomeren beigemischt sind, kristallisiert in fadenförmigen Aggregaten vom Smp. 58 bis  $60^\circ$ . Da sie leichter löslich ist als das inaktive Isomere, so ist letzteres eine wahre racemische Verbindung. Die reinste Probe dieser Substanz zeigte in 1%iger alkoh. Lsg.  $[\alpha]_D = +58^\circ$ . Behandelt man d-Tetrahydro- $\beta$ -naphtylamin-d- $\alpha$ -bromcampher nach Schotten-Baumann mit Benzoylchlorid, so besteht das Reaktionsprod. fast gänzlich aus dem inaktiven Benzoyltetrahydro- $\beta$ -naphtylamin und enthält nur wenig Benzoyl-d-tetrahydro- $\beta$ -naphtylamin,  $C_{10}H_{11}.NH.CO.C_6H_5$ . Diese Verb. erhält man besser beim Vereinigen von Benzoylchlorid in Bzl. mit einer solchen von d-Tetrahydronaphtylamin bei  $0^\circ$ . Das aktive Benzoylderivat wird durch fraktionierte Kristallisation aus A. isoliert, worin es weniger l. ist. Ausbeute des Gesamtprod., wollige Nadeln, Smp. 155 bis  $157^\circ$ . Höchst beob. Wert  $[\alpha]_D = +58^\circ$  in Aceton. Behandelt man eine Lsg. von d-Tetrahydro- $\beta$ -naphtylamin in Bzl. bei  $0^\circ$  mit einer Bzl.-Lsg. von Acetyl-

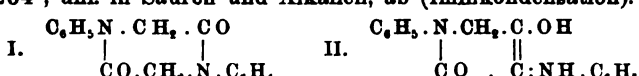
<sup>1)</sup> Ber. 33, 1364—1366. — <sup>2)</sup> Chem. News 81, 167. — <sup>3)</sup> Ber. 1890, S. 1007. — <sup>4)</sup> Ber. 21, 850; vgl. JB. f. 1888, S. 1144.



steht *inaktives Tetrahydroacetonaphthalid* und 2 bis 3 Proz. *d-Tetraacetonaphthalid*,  $C_{10}H_{11}:NH.CO.CH_3$ . Die ll. aktive Verb. kann fraktionierte Kristallisation aus Bzl. isoliert werden. Lange, farblose Nadeln, Smp. 104 bis 106°. Höchst beobachteter Wert  $[\alpha]_D = +37^\circ$  in Bzl.-Lsg. Bei der Umwandlung des d-Tetrahydro- $\beta$ -naphthylins in die Benzyliden-, Benzoyl- und Acetylderivate wird die primäre Racemisierung auf einen kleinen Teil racemisiert. Racemisierung als Resultat der Einw. auf eine  $NH_2$ -Gruppe scheint noch nicht beobachtet zu sein. Interessant ist, daß in den vorliegenden Fällen nicht die ganze Substanz racemisiert wird. Hieraus schließen Vff., daß das asymmetrische Zentrum in der Gruppe  $\begin{array}{c} -CH_2 \\ -CH_2 \end{array} > C < \begin{array}{c} H \\ NH_2 \end{array}$  in keinem Stadium der Substanz an nur drei Atomgruppen gebunden existiert.

Bsch.

Vorländer und A. T. de Mouilpied. Über die Einwirkung von Natriumalkoholat auf Anilinoessigsäureester<sup>1)</sup>. — Erwärmt man eine Lsg. von 45 g Anilinoessigsäureester mit 5,8 g Na in 70 g A. auf Wasserbade, so scheidet sich das Anhydrid der Anilinoessigsäure (I), Smp. 164°, unl. in Säuren und Alkalien, ab (Iminkondensation).



Isoliert man dagegen mit alkoholfreiem Na-Alkoholat in Bzl.-Lsg. bei gewöhnlicher Temperatur 12 bis 14 Stdn. und schüttelt die Bzl.-Lsg. öfters durch, so scheidet sich aus der wäss. Schicht auf Zusatz von etwas Anilinsäure,  $C_6H_5.N_2O_3$  (II), ab, Blättchen aus A., Smp. 195°, unl. in A., Chlf.,  $FeCl_3$  färbt rot, red. ammoniakalische Ag-Lsg., gibt Dinitrophenylhydrazid- und Diphenylaminfarbrk. Die Säure entsteht wahrscheinlich durch Imin- und Methylenkondensation aus Anilinoessigsäureester. Sie bildet mit  $NaNO_2$  ein rotbraunes Oxidationsprod. Mit Phenylhydrazin in alkoh. Lsg. entsteht eine Verb., Smp. 124°, die aus 2 Mol. Phenylhydrazin und 1 Mol. Säure zusammengesetzt ist. Mit Benzoylchlorid entsteht eine Benzoylverb.,  $C_{23}H_{18}N_2O_3$ , Smp. 168°. Die Abwesenheit einer Carboxalkylgruppe wurde durch Kondensation von Anilidoessigsäuremethylester mit Na-Methylat bestätigt, wobei sich die gleiche Säure bildet.

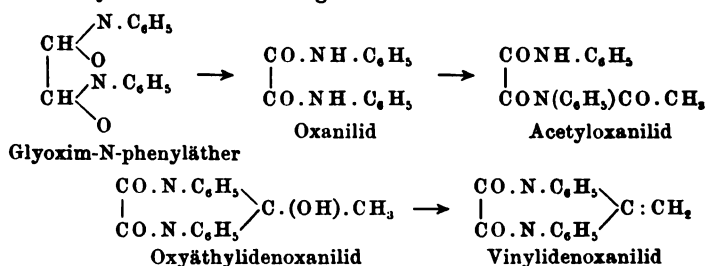
Stlm.

Friedrich Steppes. Über p- und o-Toluidoessigsäure und  $\alpha$ -p-Toluidopropionsäure<sup>2)</sup>. — Vff. wies nach, daß bei der Einw. von Monochloressigsäure auf p-Toluidin in der Hauptsache nicht die p-Toluidoessigsäure entsteht, sondern ein Körper vom Smp. 174°, welcher das p-Toluidinsalz einer Säure darstellt, deren Konstitution noch nicht aufgeklärt werden konnte. Die bei der Einw. von Monochloressigsäure auf o-Toluidin nur in geringer Menge sich bildende o-Toluidoessigsäure vom Smp. 120 bis 121° erwies sich als völlig identisch mit der durch Veresterung des Äthylesters, sowie auch mit der aus dem Nitril des o-Toluidinaldehyd-p-toluidins erhaltenen Säure. Bei der Einw. von Monochloressigsäure auf o-Toluidin bildete sich glatt die o-Toluidoessigsäure, welche mit der aus dem Anhydroformaldehyd-o-toluidin gewonnenen Säure ebenfalls identisch gefunden wurde. Schließlich ergab

es sich noch, daß bei der Einw. von  $\alpha$ -Brompropionsäure auf  $o$ -Toluidin dieselbe  $\alpha$ - $p$ - bzw.  $\alpha$ - $o$ -Toluidopropionsäure entsteht, auch aus den Nitrilen erhalten wird.  $o$ -Toluidoessigsäure,  $\text{CH}_3\text{—NH—CH}_2\text{COOH}$ , schöne, leicht violett gefärbte Nadeln, Smp. 150°. *Amid*, schöne Nadelchen, Smp. 140°.  $\alpha$ - $p$ -Toluidopropionsäure,  $\text{CH}_3\text{—C}_6\text{H}_4\text{—NH—CH(CH}_3\text{)—COOH}$ , schöne, perlmutterglänzende Nadelchen, ll. in A., sd. Bzl. und sd. W., unl. in kaltem W., Smp. 158°. *Amid*, derbe, schwach gelbstichige, plattenförmige Kristalle, Smp. 81°.  $o$ -Toluidopropionsäure, schöne, farblose, kleine Nadeln, ll. in A., sd. W., Smp. 118°. *Nitril*, Nadeln, l. in HCl, Smp. 81°. Neben dem Amid entsteht noch ein in Platten kristallisierender, in HCl unl. vom Smp. 96°, dessen Konstitution noch nicht aufgeklärt ist. *Amid*, leicht taubengrau gefärbte Nadelchen, ll. in A. und Ä., Smp. 120°.

Joh. Rud. Geigy u. Co. in Basel. Verfahren zur Darstellung von Hydrocyancarbodiphenylimid aus Thiocarbanilid. [D. R.-P. Nr. 111 111.] — *Thiocarbanilid*, in einem geeigneten Mittel gelöst oder suspendiert, wird der Einw. von Bleioxyden oder basischen Bleisalzen (bzw. Bleiweiß) bei Ggw. eines Alkalicyanids oder statt dieses Gemisches der Einw. von basischem Bleicyanid ausgesetzt. Es bildet sich *Hydrocyancarbodiphenylimid* in einer einzigen, schnell und quantitativ verlaufenden Operation ohne Entw. von Blausäure. Das in geringem Überschuß gesetzte Cyanid wird bis auf letzteren verbraucht.

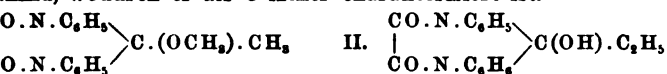
H. v. Pechmann und Otto Ansel. Über Oxyäthylidenoxanilid. — Die Bildung des Vinylidenoxanilids<sup>1)</sup> aus Glyoxim-N-phenyläther Acetanhydrid durchläuft folgende Stadien:



Erwärmt man den Glyoximäther mit Acetanhydrid und Na-Acet, so kocht man das Oxanilid mit diesen Reagenzien, so bildet sich Vinylidenoxanilid. Wird Acetanhydrid mit Eisessig verd., so wird der Prozess der Bildung des Oxanilids unterbrochen. Glyoximäther mit Acetanhydrid vorsichtig ohne Na-Acetat erwärmt, bildet das durch Umlagerung des Acetoxanilids entstandene *Oxyäthylidenoxanilid*, Smp. 174°, l. in A., unl. in Ä., Bzl., gibt die Tafelsche Farbrk. nicht, l. in verd. A. wird durch Säuren unverändert wieder abgeschieden. Die alkl. Lsg. trübt sich bei längerem Stehen infolge Abscheidung von Acetanhydrid. Das Filtrat enthält oxanilsaures Salz. Diazomethan methyliert zu *Methyläthylidenoxanilid* (I), weiße Nadeln, Smp. 223 bis 224°, wl. in A.

<sup>1)</sup> Patentbl. 21, 1560. — <sup>2)</sup> Ber. 33, 1297—1301. — <sup>3)</sup> Dasselbst vgl. diesen JB., Kap. Glyoxalgruppe.

in Alkalien schwer zu Anilin und Oxanilsäure. Durch Säuren  
äthylidenoxanilid wie Vinylidenoxanilid in Oxanilid und Essig-  
spalten. Der Methyläther liefert beim Kochen mit HCl eben-  
anilid, wodurch er als O-Äther charakterisiert ist.



anhydrid und Na-Acetat gekocht, geht Oxäthylidenanilid in  
oxanilid über. Erhitzt man Glyoxim-N-phenyläther mit Pro-  
pananhydrid bis zum beginnenden Sieden, fügt nach Entfernen  
Anhydrid zu, bis die Rk. beendet ist, und dann W. und  
eine homogene Lsg. entstanden ist, so scheidet sich beim Er-  
oxypropylidenoxanilid (II) aus; Nadeln, Smp. 160°, l. in A., Chlf.,  
in W.; die gelbe Lsg. in H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> wird von Bichromat nicht ver-  
Aus der alkalischen Lsg. scheidet sich Propionanilid, Smp. 105°,  
Filtrat Oxanilsäure, Smp. 151°, ab. Beim Erwärmen mit A.  
bildet sich Oxanilid, Smp. 247°. Beim Kochen mit Propion-  
anhydrid und Na-Propionat entsteht Methylvinylidenoxanilid, Smp.  
275°.

*Silm.*

S. Curtiss. Einwirkung von salpetriger Säure auf Anilido-  
ureäthylester. (Vorläufige Mitteilung<sup>1</sup>). — Läßt man auf in W.  
erten Anilidomalonsäureäthylester vorsichtig eine Mischung von  
nitrit und verd. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> einwirken, so entsteht eine dicke, bern-

be, ölige Verb. von der Zus.  $\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5.\text{N} \\ | \\ \text{OH.N} \end{array} \text{C(COOC}_2\text{H}_5)_2$ , welche

beständig ist und keine Nitrosork. gibt. Sie hat ausgesprochen  
Eigenschaften. Kaliumsalz, C<sub>18</sub>H<sub>18</sub>O<sub>6</sub>N<sub>2</sub>K, gelbe, unbeständige  
die sich bei 118° zers. Na-Salz ist dem K-Salz in den Eigen-  
ähnlich. Das in W. wl. Silbersalz gibt mit FeCl<sub>3</sub> tiefrote  
Mit Essigsäureanhydrid entsteht die Acetylverb., C<sub>15</sub>H<sub>18</sub>O<sub>6</sub>N<sub>2</sub>,  
Nadeln, Smp. 114°.

*Bsch.*

A. van Dorp und P. M. van Haarst. Über Maleinanilid<sup>2</sup>).  
t den Vff. gelungen, das bisher unbekannte und aus Maleinsäure-  
l und Anilin direkt nicht erhältliche Maleinanilid darzustellen.  
w. von POCl<sub>3</sub> auf Maleinphenylamidsäure, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>NH.CO.CH  
OH, bei 100° bildet sich eine Verb., C<sub>16</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub> + PO<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>H,  
bei der Zers. mit H<sub>2</sub>O Maleinanilid liefert. Aus den Mutter-  
der Verb. C<sub>16</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub> + PO<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>H entsteht bei Wasserzusatz

ftiger Rk. Chlorbernsteinsäureanil,  $\begin{array}{c} \text{CHCl-CO} \\ | \\ \text{CH}_2\text{-CO} \end{array} \text{N.C}_6\text{H}_5$ . Verb.

2N<sub>2</sub> + PO<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>H, gelbe Nadeln, die sich gegen 145° zers.  
anilid, C<sub>16</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>, Tafeln und Prismen aus A., Smp. etwa 175°.  
beim Erhitzen Fumaranilid. Chlorhydrat, C<sub>16</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>.HCl,  
Smp. gegen 160°. Wird durch W. zers. Chlorbernsteinsäure-  
H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>N, Nadelchen, Smp. 118 bis 119°.

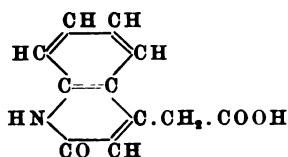
*Bsch.*

Besthorn und E. Garben. Über die Einwirkung von Aceton-  
säureester auf Anilin<sup>3</sup>). — Werden Anilin und Acetondicarbon-

Amer. Chem. J. 23, 509—512. — <sup>2</sup>) Rec. trav. chim. Pays-Bas [2] 19,  
— <sup>3</sup>) Ber. 33, 3439—3447.

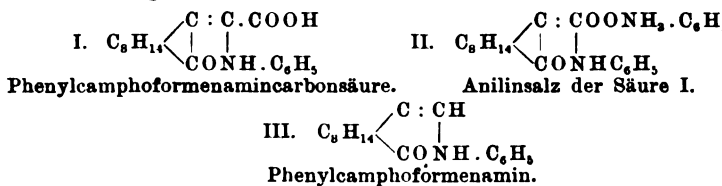


säureester bei gewöhnlicher Temperatur zusammengebracht, so e  
 $\beta$ -Phenylamidoglutaconsäureester,  $C_9H_9O_2C \cdot CH_2 \cdot C(NH \cdot C_6H_5) : CH$   
 $\cdot C_2H_5$ ; beim Erhitzen im geschlossenen Rohr auf 100° bilden sich  
 Dianilid der Acetondicarbonsäure,  $C_6H_5NH \cdot OC \cdot CH_2 \cdot CO \cdot C$



$\cdot NH \cdot C_6H_5$ ; 2. das Monoanilid des  
 dicarbonsäureesters,  $C_6H_5 \cdot NH \cdot OC \cdot CH_2 \cdot CO \cdot C$   
 $\cdot CH_2 \cdot CO_2C_2H_5$ ; 3. das Monoanilid  
 $\beta$ -Phenylamidoglutaconsäureesters,  $C_6H_5 \cdot NH \cdot OC \cdot CH_2 \cdot CO$   
 $\cdot CO \cdot CH_2 \cdot C \cdot (NH \cdot C_6H_5) : CH \cdot CO$   
 1 und 2 geben mit  $FeCl_3$  sogleich eine  
 Färbung, 3 anfangs eine gelbe, die ab  
 in Violett umschlägt. Mit  $H_2SO_4$  kondensieren sich die Ver  
 Chinolon- $\gamma$ -essigsäure (vgl. nebenstehende Formel).  $\beta$ -Phenyl  
 glutaconsäureester,  $C_{15}H_{19}NO_4$ , Smp. 87° (aus Methylalkohol); S  
 bis 98° (aus Ä.);  $FeCl_3$  färbt gelbbraun, Mineralsäuren spalten in  
 und Acetondicarbonsäure. — Werden 60 g Anilin mit 100 g A  
 dicarbonsäureester 24 Stdn. im Rohr auf 100° erhitzt und da  
 warme Rk.-Prod. in 1 l Bzl. gegossen, so scheidet sich das Diani  
 Acetondicarbonsäure,  $C_{17}H_{16}N_2O_8$ , aus; Nadeln aus A., Smp. 155°  
 Bzl., Ä., Chlf., l. in verd., kalter NaOH. Mit konz.  $H_2SO_4$  bei 10  
 handelt, entsteht Sulfanilsäure, mit 80%iger  $H_2SO_4$  bei 10  
 gegen  $\gamma$ -Chinolonessigsäure (vgl. unten). — Aus den Mutterlaug  
 Dianilids kristallisiert nach dem Abdestillieren des Bzl. das Mon  
 des  $\beta$ -Phenylamidoglutaconsäureesters,  $C_{19}H_{20}N_2O_8$ , aus; Smp. 1  
 130° (aus Ä.). Die Mutterlaugen hiervon werden mit Damp  
 destilliert, darauf wird der Rückstand mit Bzl. aufgenommen. A  
 filtrierten Bzl.-Lsg. scheidet sich nach dem Verdunsten des B  
 Monoanilid des Acetondicarbonsäureesters,  $C_{13}H_{15}NO_4$ , aus, Smp.  
 76° (aus Ä.), ll. in A., Bzl., Ä., wl. in Ligroin; wird auch aus dem  
 anilid des  $\beta$ -Phenylamidoglutaconsäureesters mit verd. HCl er  
 $CO_2$  scheidet die Verb. aus der Sodalg. wieder ab; wird bei  
 stündigem Erwärmen mit konz.  $H_2SO_4$  in Chinolon- $\gamma$ -essigsäure,  $C_{11}$   
 übergeführt, Smp. 205 bis 206° unter  $CO_2$ -Entw. und Bildun  
 Lepidon, Smp. 220°. Chinolon- $\gamma$ -essigsäureäthylester,  $C_{13}H_{13}NO_3$ ,  
 Einleiten von HCl-Gas in die alkoh. Lsg. der Säure dargestellt  
 172 bis 173° (aus Bzl.), ll. in A., wl. in Ä., bildet mit Mineral  
 Salze.

J. B. Tingle und A. Tingle. Kondensationsprodukte von A  
 mit Campheroxalsäure<sup>1)</sup>. — In einer früheren Arbeit<sup>2)</sup> haben  
 drei Verbb. durch Einw. von Anilin auf Campheroxalsäure er  
 denen sie folgende Formeln zuschrieben:

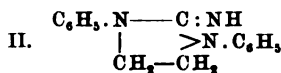
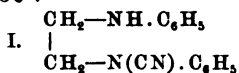


<sup>1)</sup> Amer. Chem. J. 23, 214—230. — <sup>2)</sup> Daselbst 21, 238; JB. f.  
 S. 2019.



in A. bei 100° oder anhaltendem Sieden unter Rückfluß, Na Essigester, Smp. 202°.

Wilhelm Traube und Ernst v. Wedelstädt. Zur Kenntn. Phenylcyanamids<sup>1)</sup>. — Veranlaßt durch die Veröffentlichung d. von J. Stieglitz und R. H. McKee<sup>2)</sup>: „Über Sauerstoffäther d. Stoffe“, werden folgende Versuche mitgeteilt: Durch Einw. von C eine Na-Äthylat enthaltende alkoh. Lsg. von Phenylcyanamid b. *Methylphenylcyanamid*, Smp. 30°; aus Benzoylchlorid und Na-Phenamid entsteht das *benzoylierte Phenylcyanamid*,  $C_{14}H_{12}N_2$ , Smp. in A., unl. in W., wird beim Kochen mit HCl unter Abspaltung in Benzylanilin übergeführt. Aus Äthylenbromid (3 Moll.) Phenylcyanamid bildet sich *Bromäthylphenylcyanamid*,  $C_6H_5N \cdot CH_2 \cdot Br$ , Smp. 42°; l. in A. und Ä., wird durch alkoh. NaOH Br-freie Verb. unbekannter Konstitution übergeführt. Bei An von 1 Mol. Äthylenbromid auf 2 Moll. Na-Phenylcyanamid r ausschließlich *Diphenyldicyanäthylendiamin*,  $C_6H_5 \cdot N(CN) \cdot CH_2 \cdot (CN) \cdot C_6H_5$ , Smp. 133°; l. in A., aus dem durch Kochen mit H CO<sub>2</sub>- und NH<sub>3</sub>-Entw. und intermediärer Bildung von Diphenylcyan diamin (I) *Diphenyliminotetrahydroglyoxalin* (II), Smp. 162° entsteht. Aus Chloressigester und Na-Phenylcyanamid bildet sich *cyanamidoessigester*,  $C_{11}H_{12}N_2O_2$ , Smp. 41°; aus Chloraceton ei Smp. 130°.



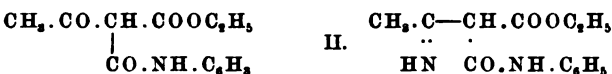
Joh. Rud. Geigy u. Co. in Basel. Verfahren zur Dar eines Thioamids von der Formel  $(C_6H_5NH)C(NC_6H_5) \cdot CSNH_2$  [Nr. 113978]<sup>3)</sup>. — Bei der Behandlung des Hydrocyancarbodiphe nach den für die Überführung der Nitrile in Thioamide bekannt schriften wirkt H<sub>2</sub>S lebhaft auf das Cyanid ein, doch bleibt die l bei der Bildung des Thioamids stehen, sondern führt unter Ab von Anilin zu einem gelbroten, kristallinischen Endprod., das *phenylierter Rubeanwasserstoff* erwies:  $C_6H_5NH \cdot C(CN)(NC_6H_5) = C_6H_5NH_2 + C_6H_5NH \cdot CS(CSNH_2)$ . Mit frisch bereiteter Schwefelammoniumlsg. erhält man denselben unerwünschten Kör gegen liefert gelbe Schwefelammoniumlsg. das erwartete  $C_6H_5NH \cdot C(NC_6H_5)CSNH_2$ . Die neue Verb. dient zur Darst. v. derivaten und von künstlichem Indigo.

R. Behrend und Ferd. C. Meyer. Über die Einwirk Phenylisocyanat auf Aminocrotonsäureester<sup>4)</sup>. — Die Annah  $\alpha$ -Methyluracil die eine Methylgruppe an dasselbe N-Atom g enthält wie  $\beta$ -Methyluracil, führt zu dem Schluß, daß die aus de bindung erhältliche  $\delta$ -Methylharnsäure 1-Methylharnsäure ist, sie E. Fischers Untersuchungen zufolge 3-Methylharnsäure s Zur Aufklärung dieses Widerspruchs wurden Synthesen alkylierter uracile in Angriff genommen durch Anlagerung von Cyansäure od isocyanaten an Amino- oder Alkylaminocrotonsäureester. Zur Ori wurde *Phenylisocyanat* an Aminocrotonsäureester in äth. Lsg. an

<sup>1)</sup> Ber. 33, 1383—1386. — <sup>2)</sup> Daselbst, S. 807; dieser JB., S.

<sup>3)</sup> Patentbl. 21, 1380. — <sup>4)</sup> Ber. 33, 621—624.

hen zwei Verbb. der Zus.  $C_{13}H_{16}N_2O_3$ ; eine in Ä. unl. (Smp. 26°), l. in A., und eine in Ä. l. (Smp. 98 bis 99°). Letztere ist den *Phenyluraminocrotonsäureester* dar, der sich mit Alkalien *Phenylmethyluracil*:  $CH_3 \cdot C(NH_2) : CH \cdot CO_2 C_2H_5 + CONC_6H_5$   $C(NHCONHC_2H_5)CH \cdot CO_2 C_2H_5$ , Smp. 243 bis 246°, verseift. vom Smp. 125° zerfällt mit alkoh. KOH in  $NH_3$ ,  $CO_2$ , Anilin n in W. ll. Prod., Smp. 83 bis 84° (Acetessigsäureanilid?). Aus g. in konz.  $H_2SO_4$  fällt auf Zusatz von W. *Acetmalonsäureester*, Smp. 56 bis 57°, aus, das auch beim Erwärmen von Acet- mit Phenylisocyanat entsteht. Demnach dürfte der Ester 125° die dem Acetmalonsäureesteranilid entsprechende *Imino*- darstellen. Bei der Einw. von Phenylsenföl auf Aminocroton- r entsteht neben öligen Prodd. *Phenylthiouraminocrotonsäure*- p. 135°, und durch Verseifung daraus *Phenylthiomethyluracil*, 2. Methylsenföl gibt neben öligen Prodd. eine noch nicht näher te Verb., Smp. 146 bis 147°.



Nachschrift machen Vff. die vorläufige Mitteilung, daß ihnen weis gelungen ist, daß  $\delta$ -Methylharnsäure als 3-Methylharnsäure en ist.

Stlm.

Dieckmann. Über das Verhalten von Phenyl-isocyanat gegen ester<sup>1)</sup>. — Das Verhalten des Phenylcyanats gegen desmotrop- erb. führte H. Goldschmidt<sup>2)</sup> dazu, es als ein für die Enol- charakteristisches Reagens zu betrachten. Michael<sup>3)</sup> zeigte da- ß Acetessigester, Formylessigester, Malonester usw. in Form -Verb. mit Phenylcyanat unter Bildung von C-Derivaten re- Vf. fand, daß auch der freie Acetessigester sich mit *Phenyliso-* *Acetylmalonanilidsäureäthylester*,  $CH_3COCH(CONHC_6H_5)$   $I_6$ , addiert. Die Rk. ist bei gewöhnlicher Temperatur nach beendet; Smp. 57 bis 58°; ll. in Ä., Bzl., Chlf., wl. in A., kaum l. in Alkalien und Soda;  $FeCl_3$  färbt braunrot; Cu-Acetat fällt er l. grüne Cu-Salz aus. Alkalien spalten leicht in Essigsäure anilidsäure,  $C_6H_5NO_3$ , Smp. 132° unter  $CO_2$ -Entw. und Bil- Acetanilid, Smp. 112°. — Malonester gibt mit Phenylcyanat *tricarbonsäureanilidsäureester*, Smp. 123 bis 124°.

Stlm.

N. Hartley, J. J. Dobbie, P. G. Paliatseas. Studie über onscriptionsspektren des o-Oxycarbanils und seiner Alkylderivate g auf Tautomerie<sup>4)</sup>. — Die Darst. von o-Oxycarbanil durch lzen von o-Amidophenolchlorhydrat und Harnstoff oder durch n konz. HCl auf den Lactimäther ist von Sandmeyer<sup>5)</sup> be- worden. Vom o-Oxycarbanil,  $C_7H_5NO_2$ , sind zwei Äthylderivate Das eine wird aus o-Oxycarbanil durch Kochen mit äquivalenten Jodäthyl und alkoh. KOH erhalten. Diesem Ä. schreibt man

er. 33, 2002—2005. — <sup>1)</sup> Ber. 23, 253; vgl. JB. f. 1890, S. 669. — nem. [2] 35, 451; 60, 316; Ber. 29, 1794; vgl. JB. f. 1887, S. 1356; 809; f. 1899, S. 809. — <sup>4)</sup> Chem. Soc. J. 77, 839—845. — <sup>5)</sup> Ber. vgl. JB. f. 1886, S. 792.

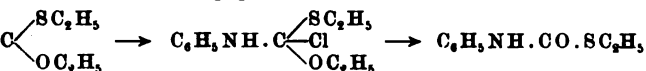
die Lactamkonstitution zu, weil er beim Erhitzen mit HCl W. a und sich in CO<sub>2</sub> und Äthyl-o-amidophenolchlorhydrat zers. Der Ä. entsteht durch Einw. von o-Amidophenol auf Imidokohlensä spaltet beim Erhitzen mit starker HCl Oxycarbanil ab und ist d Lactim. Durch chemische Mittel ist nicht zu entscheiden, ob o-anil selbst Lactam- oder Lactimstruktur besitzt. Durch photogr Spektralaufnahmen der Absorptionsspektren der drei Verbb. zeig daß die Spektren des o-Oxycarbanils fast identisch mit denen des äthers sind. Die hauptsächlichliche Absorption ist in beiden Fällen gleiche, und das Absorptionsband, das wohlausgeprägt und b ist, nimmt in beiden Spektren der beiden Substanzen etwa die Stelle ein. Aus der Ähnlichkeit der Spektren von o-Oxycarbanil des Lactamäthers folgt, daß die Muttersubstanz wie beim Isacarbostyryl in Lsg. ketonische Struktur besitzt, bzw. daß, wenn ein Gemisch der tautomeren Modifikationen ist, die Ketonmod die Enolform überwiegt.

M. W. Beijerinck. Über die Wirkung des Benzylsenföles Wachstum des Kahmpilzes<sup>1)</sup>. — Sowohl Kapuziner- wie Gart enthalten ein und dasselbe Glycosid, welches, wie Gadamer gezeigt hat, mit Myrosin gewöhnliches *Benzylsenföl* abspaltet, dem künstlich dargestellten identisch ist und das Wachstum des pilzes vollständig aufhebt.

Henry L. Wheeler und Guy K. Dustin. Über die mo Umlagerung von disubstituierten Thioncarbaminsäureestern. imidothiocarbonsäurederivate und Thiosemicarbazidsäureester<sup>2)</sup>. — substituierte Thioncarbaminsäureester, X.NHCSOR, reagieren m weniger glatt mit Alkyljodiden, indem die isomeren Thiolderivate .COSR, entstehen. Diese Esteramide werden daher besser d Normalform als durch die Pseudoform XN:C(SH)OR zum A gebracht. Vf. sucht nun die Frage zu entscheiden, ob diese e Umlagerung von der Ggw. von H abhängig ist oder, mit anderen ob disubstituierte Xanthogenamide, XX'N.CSOR, eine ähnliche rung zeigen können. Ob eine Umlagerung eingetreten, läßt si entscheiden, da HgO Thionderivate beim Kochen in alkoh. L schwefelt, während dies bei den Thiolverbb. nicht gelingt. Nach L mann<sup>3)</sup> reagieren Na- und Ag-Salze der Thioncarbanilsäures Alkylhaloiden unter Bildung von Phenylimidothiocarbonsäur  $C_6H_5N:C(SAg)(OC_2H_5) \rightarrow C_6H_5N:C(SC_2H_5)(OC_2H_5)$ , und la solche Verbb. durch H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, Anilin und NH<sub>3</sub> bei hohen Tempe spalten. Vf. haben nun solche Verbb. dargestellt und mit Acylim kohlensäureestern, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CO.N:C(SC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>), sowie Anilidoim kohlensäureestern, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>NH.N:C(SC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>), verglichen. reagieren mit CH<sub>3</sub>COCl und C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>COCl schon in der Kälte heft Abspaltung von Alkylchlorid, während die Liebermannsche mit den Chloriden sich ohne bemerkbare Rk. mischen lassen. E längeren Erhitzen bildet sich nach der folgenden Gleichung ei

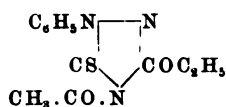
<sup>1)</sup> Centralbl. f. Bakter. u. Parasitenk. II, 6, 72. — <sup>2)</sup> Amer. C 24, 424–444. — <sup>3)</sup> Ann. Chem. 207, 148; vgl. JB. f. 1881, S. 332.

$C_6H_5N:C(SCH_3)(OCH_3) + C_6H_5COCl = CH_3Cl + C_6H_5N$   
 $.COSCH_3$ . Analog gestaltet sich die Einw. von  $HCl$ :



$CH_3COCl$  anstatt auf die Ester auf die Ag-Salze einwirken, man neben  $AgCl$  Acetylverbb.  $C_6H_5N:C(SAg)(OCH_3)$  gibt  $C_6H_5CSOCH_3$ . Mischt man Acetyl- oder Benzoylrhodanid lthioncarbazinsäureester, so wird  $H_2S$  entwickelt, wenn ein vorliegt, und man gelangt zu Triazol- oder Thiobiazolon- während bei Thiolverbb. kein  $H_2S$  entwickelt wird und ein prod. entsteht.  $C_6H_5CONCS + C_6H_5NH \cdot NH \cdot COSC_2H_5$   
 $ONH \cdot CSN(C_6H_5) \cdot NH \cdot COSC_2H_5$ . Mit  $C_6H_5NCO$  reagieren azinsäureester ohne  $H_2S$ -Entw.:  $C_6H_5NCO + C_6H_5NH \cdot NH$   
 $= C_6H_5NH \cdot CON(C_6H_5)NH \cdot CSOC_2H_5$ . Daß die Addition t  $C_6H_5$  verbundenen N erfolgt, schließen Vff. aus dem Verhalten gegen Alkyljodide und Alkali. Im Anschluß an diese Versuche noch die Einw. von  $Cl \cdot COOC_2H_5$  auf das Bendersche Salz, SK, studiert. *Methylthioncarbanilsäuremethylester*,  $C_9H_{11}NOS$   
 $C_6H_5N \cdot CS \cdot OCH_3$ , bildet sich bei Einw. einer methylalkoh. Lsg. auf das Chlorid  $C_6H_5(CH_3)N \cdot CSCl$ , farbloses Öl, Sdp.<sub>19</sub> 52°. *Methylcarbanilsäuremethylester*,  $C_9H_{11}NO_2 = C_6H_5(CH_3)$   
 $_3$ , entsteht aus der vorigen Verb. beim Kochen mit  $HgO$  in Lsg.; Öl, Sdp.<sub>16</sub> 117 bis 119°. *Methylthioncarbanilsäureäthylester*,  $C_9H_{11}NOS$   
 $(N \cdot CS \cdot OC_2H_5)$ , farbloses Öl, Sdp.<sub>18</sub> 145 bis 150°, das beim t  $HCl$  nicht verändert wird. *N-Äthylthiocarbanilsäuremethylester*,  $C_9H_{11}NOS = C_6H_5(C_2H_5)NCS \cdot OCH_3$ , fünfseitige, farblose Tafeln (Smp. 41 bis 42°, Sdp.<sub>18</sub> 148 bis 149°. *Methylthiolcarbanilsäureester*,  $C_6H_5(CH_3)N \cdot COSCH_3$ , entsteht aus dem entsprechenden beim Erhitzen mit  $CH_3J$  auf 103 bis 106°; farblose Platten Smp. 46°, Sdp.<sub>16</sub> 140 bis 142° (Bertram gibt den Smp. 54°). *Methylthiolcarbanilsäureäthylester*,  $C_6H_5(CH_3)N \cdot COSC_2H_5$ , Smp. 2, Sdp.<sub>19</sub> 160 bis 163°. *N-Äthylthiolcarbanilsäuremethylester*,  $C_9H_{11}NOS = C_6H_5(C_2H_5)N \cdot COSCH_3$ , Öl, Sdp.<sub>17</sub> 148 bis 149°. *N-Dimethylthioncarbanilsäureester*,  $(CH_3)_2N \cdot CS \cdot OC_2H_5$ , bildet sich beim längeren Stehenogensäureester und alkoh. Dimethylanilin; Öl, Sdp. 205 bis 206°. Alamin konnte kein konstant siedendes Prod. erhalten werden. *Thiolkohlensäuredimethylester*,  $C_6H_5N:C(SCH_3)(OCH_3)$ , entsteht von  $CH_3J$  und  $CH_3ONa$  auf Thioncarbanilsäuremethylester, 2. Gibt in Bzl.-Lsg. mit  $HCl$  neben  $CH_3Cl$  *Thiolcarbanilsäureester*,  $C_6H_5NH \cdot COSCH_3$ , lange, feine, bei 83 bis 84° schm. Nadeln. Erhitzen mit Anilin gibt der Imidthiolkohlensäureester das Carb- m Erhitzen mit  $C_6H_5COCl$  auf 150° entsteht neben  $CH_3Cl$  *Thiolcarbanilsäuremethylester*,  $C_6H_5CO(C_6H_5)N \cdot COSCH_3$ , Nadeln (aus P. Ä.), Smp. 93°. Mit  $CH_3COCl$  gab Phenylimido- säuredimethylester keine Rk., während die analoge Verb.  $HOC_2H_5$  heftig damit reagiert. *Acetylthioncarbanilsäuremethylester*,  $C_6H_5N \cdot CS \cdot OCH_3$ , erhält man bei Einw. von  $CH_3COCl$

auf methylthioncarbanilsaures Ag in Bzl.; farblose Kristalle (s. A.), Smp. 47 bis 49°; wird in alkoh. Lsg. mit HgO entschwefelt. *imidothiolkohensäurediäthylester*,  $C_6H_5N:C(SC_2H_5)(OC_2H_5)$ , Sd. bis 160°; gibt mit HCl bei 69° schmelzende Nadeln von Thiolkohensäureäthylester. *Phenylimidothiolisoamylkohensäureäthylester*,  $C_6H_5N(C_8H_{11})OC_2H_5$ , entsteht aus Amylbromid und dem Na-Salz des carbanilsäureäthylesters als Öl, das unter vermindertem Druck wird und mit HCl das bei 66° schmelzende Isoamylthiolcarbanil. Aus Acetylrrhodanid und Phenylthioncarbazinsäureäthylester



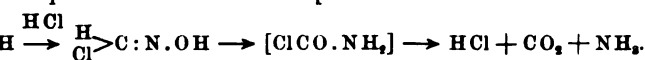
1-Phenyl-3-äthoxy-4-acetyl-5-sulfo- $C_{12}H_{13}N_3O_2S$  (s. nebenstehende Formel), bei 93 bis 94° schm. Nadeln. Analog mit Benzoylrrhodanid das 1-Phenyl-3-äthoxy-5-sulfo-4-acetyl-1,2,4-triazol,  $C_{17}H_{15}N_3O_2S$ , bis 138° schm. Prismen; sehr beständig beim Kochen mit H<sub>2</sub>O, KOH und Anilin. Erwärmt man eine Mischung von Thiophenylcarbazinsäureester und Acetylrrhodanid in Bzl., so tritt keine H<sub>2</sub>S-Entwicklung ein und man gelangt zum *c-Acetylsulfo-b-phenyl-a-semicarbazidsäureäthylester*,  $CH_3CONH.CS.N(C_6H_5)NHCOSC_2H_5$ , lange, bei 148 bis 150° schm. Prismen. *c-Benzoylsulfo-b-phenyl-a-semicarbazidsäureäthylester*,  $C_6H_5CONH.CS.N(C_6H_5)NHCOSC_2H_5$ , bildet sich aus Benzoylrrhodanid und Thiophenylcarbazinsäureester; farblose Nadeln oder Prismen, bei 148 bis 150° schm. *cb-Diphenyl-a-semicarbazidsäurethionäthylester*,  $C_6H_5CONH.CS.N(C_6H_5)NHCOSC_2H_5$ , bildet sich beim gelinden Erwärmen von Thiophenylcarbazinsäureäthylester und Phenylisocyanat; farblose Prismen, bei 114 bis 115° schm. farblose Prismen, die beim Erhitzen mit Anilin zerfallen. *cb-Diphenyl-a-semicarbazidsäurethioläthylester*,  $C_6H_5CONH.CS.N(C_6H_5)NHCOSC_2H_5$ , entsteht aus Phenylisocyanat und Thiophenylcarbazinsäureester; kleine, in A. schwer l. Platten, Smp. 156°, beim Kochen mit Alkali zers. werden. *cb-Diphenyl-a-semicarbazidsäuremethylester*,  $C_6H_5NH.CO.N(C_6H_5)NHCOSCH_3$ , kleine, bei 180° schm. Platten. Dieser Ester sollte in Diphenylimidobiazolonyl- $\mu$ -methylen übergeführt werden, doch war dieser Versuch ohne Erfolg. Derselbe Ester ist identisch mit der aus Diphenylharnstoffimidothiolmethyläthylester und HCl gebildeten Verb. Beim Erhitzen über den Smp. zersetzt er sich unter Abgabe von Mercaptan und Phenylisocyanat. Er ist in H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> l. und aus der Lsg. durch W. fällbar, mit Essigsäure wird er unverändert in Lsg. und kristallisiert daraus in Prismen. konz. sd. HCl ist der Ester unl., in Alkali l. Beim Erhitzen mit H<sub>2</sub>O entstand ein bei 161° schm. Körper, der nicht dem gewünschten Thiolkohensäureester entsprach. *cb-Diphenyl-a-semicarbazidsäurethiolbenzylester*,  $C_6H_5NH.CO.N(C_6H_5)NHCOSCH_2C_6H_5$ , bildet sich aus Phenylisocyanat und Thiophenylcarbazinsäurebenzylester in Bzl.; kleine, bei 150° schm. Platten. *Thiolmethyläthylkohensäureesterdiphenylsemicarbazon*,  $C_6H_5NH.CO.N(C_6H_5)N:C(SH_3)OC_2H_5$ , entsteht, wenn man bei Eiskälte  $CH_3COCH_3$  J zu Diphenylsemicarbazidsäurethionäthylester gibt. Das H<sub>2</sub>O wird mit Ä. entzogen und bildet aus A. bei 108 bis 109° schm. Kristalle. Mit HCl in Bzl.-Lsg. wird  $C_2H_5Cl$  abgespalten, und es resultiert die oben beschriebene, bei 186° schm. Thiolmethyläthylester. *Thioldiäthylkohensäureesterdiphenylsemicarbazon*,  $C_6H_5NH.CO.N(C_6H_5)N:C(SC_2H_5)_2$



aus  $C_2H_5Br$ ,  $C_2H_5ONa$  und Thionsemicarbazidsäureäthylester. (S. verd. A.), Smp.  $111^\circ$ ; mit  $HCl$  entsteht Thiolsemicarbazid-ester.  $\alpha$ -Äthoxy- $\alpha$ -phenylimido- $\beta'$ -phenyloxybiazolin,  $C_{16}H_{16}N_2O_2$ . Dies scheint die S-freie Verb. zu sein, die das oben ge-  
hlensäureesterderivat begleitet, und wird erhalten, wenn man  
yl- $\alpha$ -semicarbazidsäurethionäthylester in A. mit  $C_2H_5ONa$   
hitzt; lange, dünne, bei  $86^\circ$  schm. Prismen.

$$\begin{array}{c} C_6H_5N \text{---} N \\ | \quad \quad || \\ H_2N \text{---} C \text{---} O \text{---} C \text{---} C_6H_5 \end{array} \quad \text{II.} \quad \begin{array}{c} C_6H_5N \text{---} N \\ | \quad \quad || \\ C_6H_5N \text{---} C \text{---} O \text{---} CSCH_2C_6H_5 \end{array}$$
  
mercapto- $\alpha'$ -phenylimido- $\beta'$ -phenyloxybiazolin,  $C_{21}H_{17}N_3OS$   
) entsteht, wenn man die Lsg. von Semicarbazidsäurethion-  
in wäss. Alkali mit  $C_6H_5CH_2Cl$  erwärmt; erstarrendes Öl,  
bei  $110$  bis  $112^\circ$  schm. Nadeln (aus A.), unl. in  $HCl$  und  $KOH$ .  
Eigenschaften hat es nichts mit dem von Markwald be-  
n 1,4-Diphenyltriazolon-3-methylmercaptan gemein. Letzteres  
her keine Triazolverb. zu sein. Benders Salz,  $C_2H_5O \cdot COSK$ ,  
mit Chlorkohlensäureester heftig. Hierbei treten  $CO_2$ ,  $COS$ ,  
nat, sowie Thioldäthylcarbonat als Rk.-Prodd. auf. Xanthogen-  
lium,  $C_2H_5O \cdot CS \cdot SK$ , und Chlorkohlensäureäthylester gaben  
 $CS_2$ , Äthylcarbonat, Thionäthylcarbonat, Xanthogensäureester  
es Verb.,  $S(CSOC_2H_5)_2$ . Dithiocarbanilsaures  $NH_4$  und Chlor-  
ester lieferten unter heftiger Rk.  $COS$ , Carbanilid, sowie einen  
schm. Monophenylthioharnstoff. Das Phenylhydrazinsalz der  
ylcarbaminsäure und Chlorkohlensäureester gaben das von Wid-  
riebene, bei  $76$  bis  $77^\circ$  schm. Äthylphenylcarbazinat,  $C_6H_5NH$   
 $C_2H_5 \cdot H_2O$ . Tr.

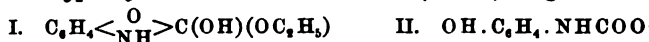
und Scholl und F. Kacer. Die Beziehungen der Knallsäure  
nsäure und die Bildung von Phenylurethan aus Phenol und  
ksilber<sup>1)</sup>. — Vff. besprechen an einer Reihe von Beispielen die  
aus der Fulminat- in die Cyanatreihe und die bei diesen Rkk.  
nen Zwischenprodd. So bildet sich z. B. bei der Einw. von  
Knallquecksilber als Zwischenprod. Monochloroformaldoxim:



ungen der Knallsäure zur Isocyansäure sind theoretisch und  
tell festgelegt. Die im folgenden mitgeteilte Bildung von  
han aus Phenol und Knallquecksilber ist ein neuer experi-  
Beweis auf diesem Gebiete und zugleich das erste Beispiel  
nüpfung der Fulminat- und Urethangruppe: In 200 g Phenol,  
s  $160^\circ$  erhitzt, werden allmählich 65 g alkoholflechtes Knall-  
r eingetragen. Nach Beendigung der Rk. wird das Phenol im  
m abgetrieben. Aus dem wäss. Rückstand scheidet sich beim  
Phenylurethan,  $NH_2 \cdot CO \cdot OC_6H_5$ , Smp.  $141^\circ$  aus W., aus, das  
seifen mit  $H_2SO_4$  zu Phenol und  $NH_3$  und Überführung in  
als solches identifiziert wurde. Stm.

Ransom. Über o-Oxyphenylurethan und o-Aminophenyl-  
nat<sup>2)</sup>. — Der Inhalt der Arbeit deckt sich im wesentlichen

mit demjenigen der Arbeit <sup>1)</sup> über die mol. Umlagerung von o-phenylcarbonat in o-Oxyphenylurethan. Nachzutragen ist f. Für o-Oxyphenylurethan sind 2 Formeln (I u. II) möglich.



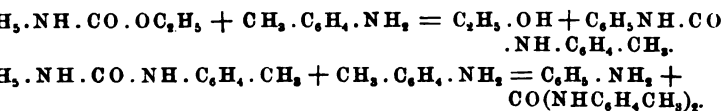
Für I spricht, daß die *Benzoylverb.* (Smp. 76°), welche  $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}(\text{OH})\text{ClCOOC}_6\text{H}_5$  enthält, identisch ist mit der Verb., die aus Benzoyl-o-amidophenylcarbonat entsteht. Die Methylierung mittels Diazomethan führt doch die Formel II sicher. Weiter ist nachzutragen, daß o-phenylharnstoff,  $\text{CH}_3\text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NHCONH}_2$ , durch Einw. von  $\text{NH}_3$  aus o-Methoxyphenylurethan und  $\text{PCl}_5$  erhaltene Harnstoffchlorid bildet. Letzteres gibt mit Anilin den entsprechenden *Anisidin*,  $\text{CH}_3\text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NH} \cdot \text{CONHC}_6\text{H}_5$  (Smp. 140 bis 142°), der identisch dem aus o-Anisidin und  $\text{CNOK}$  erhaltenen Prod.

Julius Stieglitz und Ralph H. McKee. Über die Sauerstoffe der Harnstoffe: Methylisoharnstoff<sup>2)</sup>. — In Fortsetzung der Vorarbeiten wurde gefunden, daß Cyanamide der sekundären aromatischen Reihe ebenso leicht wie Phenylcyanamid, wenngleich auf andere Weise, durch Anlagerung von AA. in die entsprechenden Isoharnstoffäther übergeführt werden. *Methylphenylcyanamid*,  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N}(\text{CH}_3) \cdot \text{CN}$ , überführt in den entsprechenden Thioharnstoff mit alkalischer Pb-Lsg. oder durch das Verfahren von Wallach<sup>4)</sup> in Kristallen vom Smp. 30,5° erhalten. Die Carbo-diimide in  $\text{C}(\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_5)_2$  am glattesten durch Natrium in Isoharnstoffäther übergeführt werden, geht diese Rk. beim Phenylcyanamid nur mit A. und  $\text{HCl}$  vor sich. Die Alkylphenylcyanamide reagieren schneller mit Na-Alkoholat als mit A. und  $\text{HCl}$ . Die Bedingungen für die schnelle Aufnahme von A. scheinen weniger von der Konstitution als von den Eigenschaften der Cyanamide abhängig zu sein. Die, welche leicht mit Basen Salze bilden, nehmen am besten unter dem Einfluß von Säuren A. auf. — Trägt man in die gekühlte Lösung von Methylphenylcyanamid Na-Äthylat ein und leitet nach 2 T.  $\text{H}_2$  in die Lsg., so scheidet sich auf Zusatz von W. *as-Äthylisophenylharnstoff* (Iminophenylmethylcarbaminsäureester),  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N}(\text{CH}_3) \cdot \text{C}(\text{NH}) \cdot \text{NH}_2$ , aus; Fl., Sdp.<sub>21</sub> 137°. *Platinat*,  $(\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O})_2\text{H}_2\text{PtCl}_6$ , gelblich, Smp. 160° unter Zers. Der Harnstoffäther zerfällt mit trockenem  $\text{Ag}_2\text{O}$  bei 54° in Äthylchlorid und *as-Methylphenylharnstoff*,  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N}(\text{CH}_3) \cdot \text{CO} \cdot \text{NH}_2$ , Smp. 81° (aus Ligroin). — Aus Methylalkoholat und  $\text{H}_2$  überführt in Äthyläther bildet sich *as-Methylisophenyläthylharnstoff*,  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N}(\text{CH}_3) \cdot \text{C}(\text{NH}) \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_2\text{CH}_3$ , Fl., Sdp.<sub>15</sub> 126°. — Den ersten Vertreter der Säureäther der Harnstoffe, *Methylisoharnstoff*,  $\text{NH}_2 \cdot \text{C}(\text{OCH}_3) \cdot \text{NH}_2$ , stellt man aus Ag-Cyanamid, Methylalkohol und  $\text{HCl}$  oder aus Cyanamid,  $\text{HCN}$ , +  $\text{HCl}$  dar. *Chlorhydrat*,  $\text{C}_2\text{H}_5\text{N}_2\text{O} \cdot \text{HCl}$ , Prismen aus A., Smp. 178°. *Platinat*,  $(\text{C}_2\text{H}_5\text{N}_2\text{O})_2\text{H}_2\text{PtCl}_6$ , Smp. 178° unter Zers. Das Chlorhydrat gibt, mit  $\text{Ag}_2\text{O}$  und W. behandelt, eine stark alkalisch riechende Base.

A. E. Dixon. Einwirkung der Urethane auf primäre Benzylamine. — Manuelli und Comanducci haben durch Erhitzen von

<sup>1)</sup> Amer. Chem. J. 23, 1—50; vgl. späteres Kapitel „Aminophenyl“. <sup>2)</sup> Ber. 33, 807—812. — <sup>3)</sup> Ber. 32, 1494; vgl. JB. f. 1899, S. 1582. <sup>4)</sup> 32, 1872; JB. f. 1899, S. 1391. — <sup>5)</sup> Chem. News 82, 299.

n und p-Toluidin eine Substanz hergestellt, die sie für *Phenyl-p-tolylcarbamid*,  $C_6H_5.NH.CO.NH.C_6H_4.CH_3$ , hielten. Sie geben den Smp. 259° an, während andere Forscher den Smp. 211 bis 212° angeben. Vf. hielt es für nicht ausgeschlossen, daß die Verb. von Manuelli und Comanducci die labile Form  $C_6H_5-N=C(OH).NH.C_6H_4.CH_3$  sei, und stellte deshalb verschiedene Verbb. aus Urethanen aromatischen Basen dar. Beim Erhitzen von Phenylurethan und p-Toluidin entsteht *Anilin* und eine kristallinische Verb. vom Smp. 260 bis 261°, welche nicht etwa *Phenyl-p-tolyl-*, sondern *Di-p-tolylcarbamid* ist. Daneben tritt eine kleine Menge *Phenyl-p-tolylcarbamid* vom Smp. 213 bis 214° auf. Vf. stellt den Vorgang schematisch durch die Gleichung dar:



Wenn man Anilin und p-Tolylurethan, so entsteht *Phenyl-p-tolylcarbamid* vom Smp. 213 bis 214° neben geringen Mengen *Di-p-tolylcarbamid* (?) vom Smp. 256 bis 257°. Aus o-Toluidin und Phenylurethan wird *Anilin* erhalten und daneben *Di-o-tolylcarbamid*, Prismen, Smp. 249 bis 250°, und *Phenyl-o-tolylcarbamid*, Nadeln vom Smp. 203 bis 204°, gebildet. Wenn dem Vf. nicht unwahrscheinlich, daß das  $\beta$ -Phenyl- $\alpha$ -naphtylcarbamid von Manuelli und Comanducci aus Phenylurethan und  $\alpha$ -Naphtylamin vom Smp. 277 bis 278° in Wirklichkeit *Di- $\alpha$ -naphtylcarbamid* ist, weshalb er die Rk. nachprüfte. Phenyl- $\alpha$ -naphtylcarbamid, welches auf zwei verschiedenen Wegen hergestellt, zeigte Smp. 222 bis 223°. Nach dem zweiten Male geschmolzen, liegt der Smp. 20° höher. Erhitzt man Phenylurethan mit  $\alpha$ -Naphtylamin, so entsteht Anilin und ein Rückstand, welcher beim Kochen mit A. *Di- $\alpha$ -naphtylcarbamid* vom Smp. 286 bis 287° hinterläßt. In Lsg. geht ein Prod., welches in wolligen Nadeln vom Smp. 221° kristallisiert. Nach dem Schmelzen verhalten sich die Nadeln wie oben beschrieben und sind höchstwahrscheinlich *Phenyl- $\alpha$ -naphtylcarbamid*. Aus n-Amylamin und Phenylurethan erhielten Manuelli und Comanducci eine Verb. vom Smp. 238°, die sie für *Phenylphenylcarbamid* hielten, die Vf. aber als Carbanilid ansieht. Bsch. hat die Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer u. Co. in Elberfeld. Verfahren zur Darstellung von freie Hydroxylgruppen enthaltenden Harnstoffen der Naphtalinreihe. [D. R.-P. Nr. 116200]<sup>1)</sup>. — Durch Behandlung der Amidonaphtole und deren Derivate, bei denen sich OH und NH in der Ortho- noch in Peristellung zueinander befinden, bei Erhitzen mit einer HCl bindenden Substanz mit  $COCl_2$  erhält man neue Verbb., bei denen die OH völlig intakt sind und welche mit 1 wie mit 2 Moll. HCl zu wertvollen Azofarbstoffen zusammentreten. Aus der Reihe der  $\alpha$ -naphtol- $\beta$ -sulfosäure z. B. entsteht:  $(SO_3H).C_{10}H_5(OH).CONH.C_{10}H_5(OH)(SO_3H)$ . Nach einem weiteren Patent derselben Verf. : „Verfahren zur Darstellung von freie Hydroxylgruppen enthaltenden Thioharnstoffen der Naphtalinreihe“ [D. R.-P. Nr. 116201]<sup>2)</sup>,

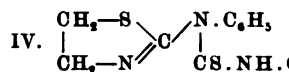
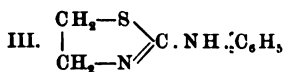
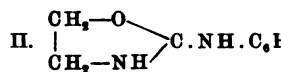
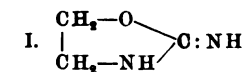
<sup>1)</sup> Patentbl. 21, 1605. — <sup>2)</sup> Daselbst.

erhält man Verbb. analoger Kombination, wenn man das  $\text{COCl}_2$  ersetzt. Die neuen Verbb. sollen zur Darst. von Azofar verwendet werden.

C. Manuelli und V. Recchi. Einwirkung von Urethan auf tische Amine<sup>1)</sup>. — Auf Urethan wirken in Ggw. von geschm. Natriumacetat bei 150 bis 170° die drei Phenylendiamine im stöchiometrischen Gleichung ein:  $\text{NH}_2\text{COOC}_2\text{H}_5 + \text{C}_6\text{H}_4(\text{NH}_2)_2 = \text{CO}(\text{NH}_2)_2 + \text{NH}_3 + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ . So wurde der *o*-Phenylharnstoff,  $\text{C}_7\text{H}_7\text{N}_2\text{O}$ , erhalten; Blättchen aus A., Smp. 307 bis 310°. *m*-Phenylharnstoff,  $\text{C}_7\text{H}_7\text{N}_2\text{O}$ , unl. in allen Lösungsmitteln; amorphes, weißes Pulver; schmilzt bei 320°, ohne zu schm. *p*-Phenylharnstoff,  $\text{C}_7\text{H}_7\text{N}_2\text{O}$ , v. a. amorphes Pulver; zers. sich beim Erhitzen, ohne zu schm. Bei Erhitzen mit Phosphorpentachlorid, dem etwas Oxychlorid beigemischt ist, wird das O-Atom der Carbonylgruppe der tautomeren Phenylharnstoffe durch Cl ersetzt:  $\text{CO} \begin{smallmatrix} \text{NH} \\ \diagup \diagdown \\ \text{N} \end{smallmatrix} \text{C}_6\text{H}_4 + \text{PCl}_5 = \text{Cl} \cdot \text{C} \begin{smallmatrix} \text{NH} \\ \diagup \diagdown \\ \text{N} \end{smallmatrix} \text{C}_6\text{H}_4 + \text{HCl} + \text{POCl}_3$

indem aus einer NH-Gruppe H austritt und Doppelbindung zwischen C und N entsteht. So wurde aus der *o*-Verb. das Benzoglyoxalin,  $\text{C}_7\text{H}_5\text{N}_2\text{Cl}$ , erhalten; weißes Pulver aus verd. A., Smp. 215°; bräunt sich am Lichte. Aus der *m*-Verb. wurde eine Substanz  $\text{C}_7\text{H}_5\text{N}_2\text{Cl}$  dargestellt, die aus alkoh. Lsg. durch W. ausgefällt werden konnte. Das Produkt schmilzt bei 200°, ohne zu schm. Aus der *p*-Verb. konnte ein analoges Produkt noch nicht ganz rein erhaltenes Prod. gewonnen werden. Die Versuche in Aussicht, diese Halogenderivate durch geeignete Reagentien in die Verbb.  $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{smallmatrix} \text{NH} \\ \diagup \diagdown \\ \text{N} \end{smallmatrix} \text{CH}$  überzuführen.

Ernst Menne. Über Pseudoharnstoffe<sup>2)</sup>. — Vf. stellte  $\psi$ -Thioharnstoffen entsprechenden  $\psi$ -Harnstoffe dar, deren Äthylphenyl- $\psi$ -harnstoff (I), bereits von Gabriel<sup>3)</sup> beschrieben ist.



Ihre Bildung erfolgt nicht so glatt wie die der  $\psi$ -Thioharnstoffe, fast allen Fällen konnte der intermediär sich bildende halogenierte Harnstoff isoliert werden. Phenyläthylphenyl- $\psi$ -harnstoff (II): Eine freie Bromäthylamins in Bzl. wurde mit Phenylcyanat versetzt, nach Zusatz von Ligroin kristallisiert  $\beta$ -Bromäthylphenylharnstoff,  $\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{N}_2\text{OBr}$ , Smp. 106 bis 107°, aus. Kochen mit W. liefert Bromhydrat des entsprechenden  $\psi$ -Harnstoffs; der freie  $\psi$ -Harnstoff kristallisiert aus A., Smp. 118 bis 119°; identisch mit der von Gabriel beschriebenen Vinylphenylharnstoff gewonnenen Verb.; Pikrat,  $\text{C}_{19}\text{H}_{19}\text{O}_7\text{N}_5$ , Smp. 175°. — Bromäthylamin gibt in Bzl.-Lsg. mit Phenylsenföl das Bromhydrat des Phenyläthylphenyl- $\psi$ -thioharnstoffs als schnell erstarrendes

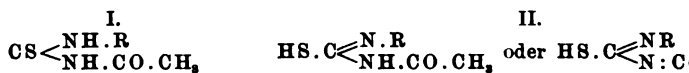
<sup>1)</sup> Accad. dei Lincei Rend. [5] 9, II, 269—272. — <sup>2)</sup> Ber. 33, 6. — <sup>3)</sup> Ber. 22, 1139 ff.; vgl. JB. f. 1889, S. 780.



infolge Wasseranziehung wieder verflüssigt. Die freie Base (III) kristallisiert aus A. in Nadeln vom Smp. 159 bis 160°; ll. in den organischen Solventien, schwer in W. *Pikrat*,  $C_{15}H_{13}N_5O_7S$ , gelbe Nadeln, 198 bis 202°. *Aurat*,  $(C_9H_{10}N_2S \cdot HCl)AuCl_3$ , gelbes Pulver, Smp. 142°. *Chloroplatinat*,  $(C_9H_{10}N_2S \cdot HCl)_2PtCl_4$ , Smp. 199 bis 202°. Erwärmen mit  $CH_3J$  bildet sich *Methylphenyläthyliden-ψ-thioharnstoff* in Form des *Jodhydrats*,  $C_{10}H_{12}N_2S \cdot HJ$ , Smp. 165°. — Aus den Mutterlaugen des ψ-Thioharnstoffs schied sich auf Zusatz von Ä. in eine aus Amylalkohol in Nadeln vom Smp. 113° kristallisierende Substanz ab, aus der alkoh. KOH ψ-Thioharnstoff abspaltete. Vielleicht entspricht der Verb. Formel IV zu. *Propylen-ψ-harnstoffe* wurden durch Erhitzen substituierter Allylharnstoffe, erhalten aus aromatischen Aminen mit Allylcyanat, mit rauchender HCl im Einschlußrohr auf 100° dargestellt. Bei Verdünnen mit W. schied sich ein braunes Öl ab, in dem sich *β-Chlorpropylylharnstoff*,  $X \cdot NH \cdot CO \cdot NHCH_2CH \cdot Cl \cdot CH_3$ , enthalten. Aus der salzsauren Lsg. scheidet sich auf Zusatz von KOH der *ψ-harnstoff* aus. — 1. Der aus Allylcyanat und Anilin dargestellte *Phenylharnstoff* bildet derbe Nadeln, Smp. 115,6°. *β-Chlorpropylylharnstoff*,  $C_{10}H_{13}N_2OCl$ , Kristalle aus A., Smp. 121°. *N-Phenylpropylen-ψ-harnstoff*,  $C_{10}H_{13}N_2O$ , Smp. 132°; ll. in A., Ä., Chlf., Bzl. Smp. 166 bis 168°. *Aurat*,  $(C_{10}H_{12}N_2O)AuCl_3$ , Blättchen, Smp. 168°. *Platinat*,  $(C_{10}H_{12}N_2O \cdot HCl)_2PtCl_4$ , Pulver, zers. sich beim Erhitzen. 2. *Allylmethylphenylharnstoff* (aus Allylcyanat und Methylanilin), bei — 10° erstarrendes Öl. *Methylpropylen-ψ-harnstoff*,  $C_{11}H_{14}N_2O$ , Öl. *Pikrat*,  $C_{17}H_{17}N_5O_8$ , Smp. 157°. 3. *o-Tolylharnstoff*, Smp. 152° (aus W.). *β-Chlorpropylylharnstoff*,  $C_{11}H_{15}N_2OCl$ , Smp. 95 bis 97° (aus A.). *o-Tolylpropylen-ψ-harnstoff*,  $C_{11}H_{14}N_2O$ , Smp. 80°. *Pikrat*,  $C_{17}H_{17}N_5O_8$ , gelbe Nadeln, 168 bis 170°. *Aurat*,  $(C_{11}H_{14}N_2O \cdot HCl)AuCl_3$ , Smp. 140 bis 142°. *o-Tolylallylharnstoff*,  $C_{11}H_{14}N_2O$ , Nadeln, Smp. 115° (aus A.). *Chlorpropyl-m-tolylharnstoff* konnte nicht rein erhalten werden. *Allylpropylen-ψ-harnstoff*,  $C_{11}H_{14}N_2O$ , Smp. 86 bis 87°. *Pikrat*,  $C_{17}H_{17}N_5O_8$ , amorphes Pulver. *Aurat*,  $(C_{11}H_{14}N_2O \cdot HCl)AuCl_3$ , gelbe Nadeln, Smp. 115°. Orangerotes *Platinat*,  $(C_{11}H_{14}N_2O \cdot HCl)_2PtCl_4$ , Smp. 157° unter Zers. 5. *p-Tolylallylharnstoff*, Nadeln, Smp. 139°. *Chlorpropyl-p-tolylharnstoff*,  $C_{11}H_{15}N_2OCl$ , Blättchen, Smp. 138°. *Allylpropylen-ψ-harnstoff*,  $C_{11}H_{14}N_2O$ , Smp. 118°. *Pikrat*,  $C_{17}H_{17}N_5O_8$ , 184°. *Aurat*,  $(C_{11}H_{14}N_2O \cdot HCl)AuCl_3$ , Smp. 167 bis 168°. *Platinat*,  $(C_{11}H_{14}N_2O \cdot HCl)_2PtCl_4$ , Smp. 185°. 6. *α-m-Xylallylharnstoff*, Smp. 165°. *Chlorpropyl-α-m-xylharnstoff*,  $C_{12}H_{17}N_2OCl$ , gelbliche Nadeln. *Xylallylpropylen-ψ-harnstoff*,  $C_{12}H_{16}N_2O$ , Smp. 86 bis 88° (aus Ligroin). *Aurat*,  $(C_{12}H_{16}N_2O \cdot HCl)AuCl_3$ , Smp. 172 bis 174°. *Platinat*,  $(C_{12}H_{16}N_2O \cdot HCl)_2PtCl_4$ , zers. sich beim Erhitzen. 7. *Allylcyanat* und *o-Anisidin* vereinigen sich erst bei einigem Stehen zu *o-Anisylallylharnstoff*,  $C_{11}H_{14}N_2O_2$ , Smp. 112° (aus A.). *Chlorpropyl-o-anisylharnstoff*,  $C_{11}H_{15}N_2O_2Cl$ , Smp. 103° (aus A.). *Allylpropylen-ψ-harnstoff*,  $C_{11}H_{14}N_2O_2$ , Smp. 87 bis 88° (aus Ligroin). *Aurat*,  $(C_{11}H_{14}N_2O_2 \cdot HCl)AuCl_3$ , Smp. 129°. *Platinat*,  $(C_{11}H_{14}N_2O_2 \cdot HCl)_2PtCl_4$ , Smp. 160 bis 161°. 8. *m-Phenetylallylharnstoff*,  $C_{12}H_{16}N_2O_2$ , Smp. 154°. *β-Chlorpropyl-m-phenethylharnstoff*,  $C_{12}H_{17}N_2O_2Cl$ , Smp. 116°

(aus Ligroin). *m*-Phenetylpropylen- $\psi$ -harnstoff,  $C_{12}H_{16}N_2O_2$ , bis 113° (aus Ligroin). *Pikrat*,  $C_{18}H_{19}N_5O_9$ , Smp. 166 bis 168 (C<sub>12</sub>H<sub>16</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>HCl)AuCl<sub>3</sub>, Smp. 150°. *Platinat*, (C<sub>12</sub>H<sub>16</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>·H) Smp. 180° unter Zers.

A. Hugershoff und W. Chr. König. Einige isomere A harnstoffe der Naphtalinreihe <sup>1)</sup>. — Durch Einw. von Essigsäure auf monosubstituierte Thioharnstoffe entstehen, wie Hugershoff zeigt hat, Acetyl-derivate, die sich beim Erhitzen in isomere V lagern. Die beiden Isomeren unterscheiden sich vorzugswei ihr Verhalten gegen NaOH und HgO (vgl. nachstehendes R zuerst entstehenden labilen Verb. kommt die Formel I, der stabilen Verb. die Formel II zu.



Analog den Thioharnstoffen der Benzolreihe reagieren auch  $\beta$ -Naphtylthioharnstoff mit Essigsäureanhydrid. *Acetyl- $\alpha$ -naphtylthiocarbamid*,  $\text{CH}_3\text{.CO.NH.CS.NH.C}_{10}\text{H}_7$  ( $\alpha$ ), entsteht beim Diger Harnstoffs mit Essigsäureanhydrid auf dem Wasserbade; farb stalle, Smp. 146°, aus A. Durch vorsichtiges Erhitzen auf isomerisiert es sich zu *Acetyl- $\alpha$ -naphtylisothiocabamid*,  $\text{CH}_3\text{.C .(SH):N.C}_{10}\text{H}_7$ , Nadeln aus Bzl., Smp. 197°; wl. in A., Bzl., Ä l. in Eisessig. *Acetyl- $\beta$ -naphtylthiocarbamid*, Nadeln, Smp. 14 den organischen Solventien. *Acetyl- $\beta$ -naphtylisothiocabamid* aus A., Smp. 158°; leichter l. wie das Isomere.

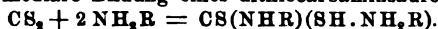
A. Hugershoff und W. Chr. König. Verhalten der Acetylthioharnstoffe gegen Natronlauge <sup>2)</sup>. — Die labilen A harnstoffe zerfallen mit Alkali, wenn sie dadurch nicht vorher siert werden, wie Acetyl- $\beta$ -naphtyl- und Acetyl-*p*-tolylthioha Rhodanate und das aromatische Acetamid. Der Zerfall der Verbb. vollzieht sich quantitativ unter Bildung der Thioharn Essigsäure. — 2 g *Acetyl- $\alpha$ -naphtylthioharnstoff* lieferten beim I mit NaOH auf dem Wasserbade *Acet- $\alpha$ -naphtalid*, Smp. 1 Rhodanwasserstoffsäure. Die *Isoverb.* gab bei gleicher Be  $\alpha$ -*Naphtylthioharnstoff*, Smp. 196 bis 197°, und Essigsäure. *naphtylthioharnstoff* zerfiel dabei in  $\beta$ -*Naphtylthioharnstoff*, S das Waschwasser enthielt nur Spuren Rhodanwasserstoffsäure. *verb.* zerfiel quantitativ in  $\beta$ -*Naphtylthioharnstoff* und Essigsäur *o*-*tolylthioharnstoff* lieferte *Acet-o-toluid*, Smp. 108°; die isom *o*-*Tolylthioharnstoff*, Smp. 158 bis 160°. Aus *Acetyl-p-tolylthi* entstand ebenso wie aus der entsprechenden *Isoverb.* *p*-*Toly* stoff, Smp. 182°.

J. v. Braun. Eine neue bequeme Darstellung aromatisch harnstoffe <sup>4)</sup>. — Fügt man zu einem Gemisch von 2 Moll. eines Amins und 1 Mol. CS<sub>2</sub> Wasserstoffsuperoxyd (etwa 1 Mol. in Lsg.) und schüttelt, so erwärmt sich die Fl., und es scheide

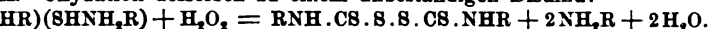
<sup>1)</sup> Ber. 33, 3029—3032. — <sup>2)</sup> Ber. 32, 3649; vgl. JB. f. 1898 — <sup>3)</sup> Ber. 33, 3033—3035. — <sup>4)</sup> Dasselbst, S. 2726—2727.

erstarrendes Öl ab, das aus einem Gemenge von Schwefel und Harnstoff besteht. Die Rk. verläuft in drei Phasen:

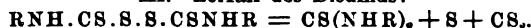
I. Intermediäre Bildung eines dithiocarbaminsauren Salzes:



II. Oxydation desselben zu einem unbeständigen Disulfid:



III. Zerfall des Disulfids:

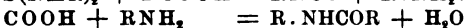


Nach II regenerierte Amin und der nach III regenerierte  $\text{CS}_2$  wirken wiederum nach I aufeinander ein. [Wird dagegen Jod statt des  $\text{H}_2\text{O}_2$  genommen, so verbindet sich der durch Oxydation des dithiocarbaminsauren Salzes entstehende HJ mit dem Amin.] Nach diesem Verfahren wurden aus 10 g Anilin etwa 11 g *Diphenylsulfoharnstoff*, Smp. 154°, und aus o-Toluidin der bei 160° schmelzende *Di-o-tolylsulfoharnstoff* erhalten. Fettamine mit  $\text{CS}_2$  liefern nach dieser Methode vorwiegend *Silm*.

v. Walther und A. Stenz. Einwirkung von Chloressigsäure auf Acetone auf Thiocarbanilide und Thiosemicarbazide. Vorläufige Mitteilung<sup>1)</sup>. — Sulfocarbanilid gibt mit p-Toluidin in alkoh. Lsg. *p-tolylthioharnstoff* vom Smp. 158°. In sd. Eisessig entsteht die *Verb.* vom Smp. 141°, die in die höher schm. überführbar ist. *p-tolylthiosemicarbazid* existiert auch in zwei Formen, und zwar vom Smp. 165 und 176°, ebenso *Phenyl-p-tolylsulphydantoin* vom Smp. 169°. Auch hier geht die niedriger schm. Form beim Erhitzen in die höher schm. über. *Diphenylthiosemicarbazid* vom Smp. 176° gibt mit Chloressigsäure zwei Isomere, und zwar vom Smp. 200 und 205°. Mit alkoh. HCl ist das erstere in das letztere überführbar. Acetone entsteht aus dem Diphenylthiosemicarbazid nur eine *Verb.*, ebenso aus Phenyl-p-tolylthiosemicarbazid und den entsprechenden m-Tolylverb. Dagegen gibt Phenyl-p-tolylthioharnstoff mit Acetone auch zwei Isomere, und zwar vom Smp. 116 und 136°. *Bsch.* B. Dains. Über die Einwirkung saurer Reagenzien auf substituierte Harnstoffe. I. Mitteilung<sup>2)</sup>. — Bei Einw. von Benzoylchlorid auf *Diisodiphenylharnstoff* erhielt Vf. *Benzoyldiphenylharnstoff*<sup>3)</sup>:



Die *Verb.* des Anilidowasserstoffs substituierter Harnstoffe durch Säuren lässt sich nur auf ähnlichen Umwegen erreichen. Es ist dem Vf. gelungen, aus den entsprechenden Harnstoffen direkt solche *Verbb.* zu erhalten. Erhitzt man Sulfocarbanilid z. B. mit Essigsäure, Buttersäure und Salicylsäure, so bildet sich das entsprechende *Acid* und *Diphenylharnstoff*; daneben *Phenylsenöl*. Die Rkk. lassen sich durch folgende Gleichungen ausdrücken:

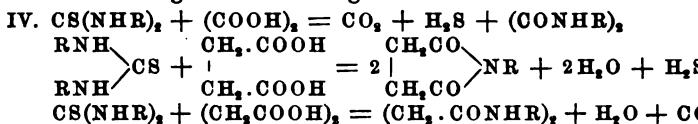


Die Bildung des Diphenylharnstoffs erklärt Vf. durch Dissoziation des Harnstoffs in Carbodiimid und  $\text{H}_2\text{S}$ . Das Carbodiimid reagiert mit

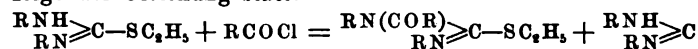
<sup>1)</sup> J. pr. Chem. [2] 61, 575—576. — <sup>2)</sup> Amer. Chem. Soc. J. 22, 181—198. — <sup>3)</sup> Selbst 21, 181; vgl. JB. f. 1899, S. 1578.



organischen Säuren wie folgt:  $(\text{RN})_2\text{C} + 2 \text{RCOOH} = (\text{R} + (\text{RCO})_2\text{O}$ . Bei zweibasischen Säuren, wie Oxalsäure, Bernsteinsäure, verläuft die Rk. bei Einw. auf Sulfocarbamilid im gleichen nach folgender Gleichung:

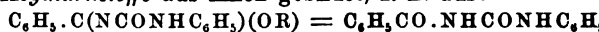
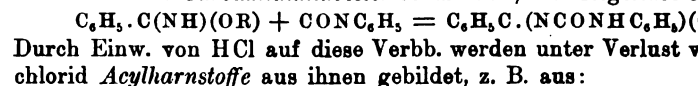


Daneben kann mehr oder weniger Senföl gebildet werden. Aus d. Prodd. von Säurechloriden (wie Acetyl-, Butyryl-, Benzoylchlorid) und Harnstoffen ließen sich jeweils das entsprechende Anilid und ein Acetyl-derivat isolieren. Da bei dieser Rk. vorübergehend ein Geruch nach Isocyanat auftritt, so erklärt Vf. die Bildung nach folgender G.  $(\text{RNH})_2\text{CO} + \text{RCOCl} = \text{RNHCOR} + \text{RNCO} + \text{HCl} = \text{RNH} \cdot \text{C}(\text{NR}) \cdot \text{R}$ . *Acetdiphenylamidin*,  $\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{N}_2$ , wird aus Bzl. rein kristallinisch. Smp. 131 bis 132°. *Pikrat*, Smp. 165°. *Platinsalz*,  $\text{C}_{28}\text{H}_{30}\text{N}_4\text{Pt}$ , 210°. *α-Diphenylbutanamidin*,  $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{N}_2$ , Nadeln, Smp. 105°. *Platinsalz*,  $\text{C}_{32}\text{H}_{38}\text{N}_4\text{PtCl}_6$ . — *Diphenylbenzenylamidin*, Smp. 145°. *Platinsalz*,  $\text{C}_{38}\text{H}_{34}\text{N}_4\text{PtCl}_6$ , Smp. 216°<sup>1)</sup>. — *Säurechloride und Äthylthioharnstoffe*. In Pyridinlsg. entstehen *Acythiocarbamilide*; beim Verschmelzen mit *Acylanilid* neben geringen Mengen einer Amidinbase. *Acetylthioharnstoff* und Acetylchlorid geben *N-Phenylpropylenpseudoharnstoff*, Smp. 115°. *Pikrat*, Smp. 153°. *Platinsalz*,  $(\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{S})_2\text{Pt}$ . — *Saure Reagenzien und Isoharnstoffäther*. Amyldi-o-tolyli- und Essigsäureanhydrid gaben Amylacetat, o-Acettoluid und o-Ditolylharnstoff. Äthylisocarbamilid und Essigsäureanhydrid geben 160° Essigäther und Acetanilid. Äthylisodiphenylthioharnstoff und Essigsäureanhydrid bilden neben Acetanilid ein Öl, welches durch KOH in Mercaptan und Diphenylharnstoff gespalten wird. Die Einw. von Acetylchlorid auf Äthylisodiphenylharnstoff findet Rk. nach folgender Gleichung statt:



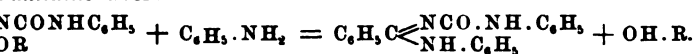
Es bildet sich also *Acetyläthylisodiphenylthioharnstoff*, ein Öl, welches durch alkoh. KOH in Kaliumacetat, Mercaptan und Carbamilid gespalten wird. Bei Einw. von Benzoylchlorid verläuft die Rk. analog.

H. L. Wheeler und W. M. Sanders. Über Carbamid-, Amid-, Acylthiocarbamidimidoester und Carbamidamine. *Chem. Soc. London, Ber.* 1885, S. 845. — Durch Vereinigung von Imidoestern mit Isoharnstoffen und Acylrhodaniden erhält man den Acylpseudocarbamidimidoester. *Acylpseudocarbamidimidoester* und Diacylpseudocarbamidimidoestern isomere z. B. aus Phenylisocyanat und einem Imidoester ein Additionsprodukt, welches vom Vf. *Carbamidimidoester* benannt ist, nach folgender G.

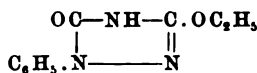


<sup>1)</sup> Kühn, Ber. 18, 1476; vgl. JB. f. 1885, S. 845. — <sup>2)</sup> Ann. Soc. J. 22, 365—378.

Einw. von Anilin gehen die Verbb. in die schwach basischen *Amidine* über:



Öle geben mit den Imidoestern *Thiocarbamidimidoester*:  $\text{C}_6\text{H}_5\text{SNHC}_6\text{H}_5(\text{OR})$ , welche in ihren Rkk. den entsprechenden ganz analog sind. Acetyl- und Benzoylthiocyanat setzen sich Imidoestern zu *Acylthiocarbamidimidoestern* um, die mit Anilin entsprechenden *Amidine*, mit HCl in *Monoacylthiocarbamide*,  $\text{NH}_2\cdot\text{CO}\cdot\text{C}_6\text{H}_5$ , übergehen. Durch Einw. von Phenylhydrazin auf Carbamidimidoester entstanden nicht Triazole, wohl aber konnte berechnende *Triazol* durch Einw. von Phenylhydrazin auf Carbäthoxyan,  $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}\cdot\text{CONHCSOC}_2\text{H}_5$ , erhalten werden. Dieses *Triazol*:

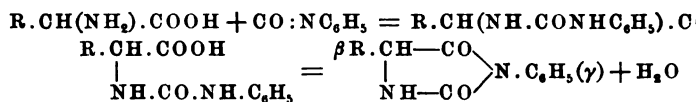


im Kochen mit HCl in Pinners *Urazol* über. Die Salze der Imidoester reagieren mit den Cyanaten nicht wie die der Amine unter Bildung von Stoffen, sondern man erhält z. B. aus Benzimidoisobutylester und Nalfocyanat einen Körper von der Zus.  $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}(\text{NH}_2)(\text{SCN})(\text{OC}_2\text{H}_5)$ , den entsprechenden Thiocarbamidimidoester nicht überführbar leicht in Isobutylbenzoat und Ammoniumsulfocyanat zerfällt. In alten Vff. es auch für wahrscheinlich, daß die Imidoester nicht Umderivate sind, sondern sich von der Formel  $\text{R}\cdot\text{C}(\text{NH}_2)(\text{Cl})(\text{OR})$ .

— *Experimentelles.* Phenylcarbamidimidoisobutylbenzoat,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{H}_9$ :  $(\text{NCONHC}_6\text{H}_5)$ , aus Phenylisocyanat und Benzimidoisobutyl, Smp. 99 bis 100°; gibt mit HCl leicht Phenylacetylphenyl-,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\cdot\text{CO}\cdot\text{NHCONHC}_6\text{H}_5$ , vom Smp. 166°, und mit Anilin phenylcarbamidphenylamidin,  $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}):(\text{NCONHC}_6\text{H}_5)$ , vom Smp. 179 bis 180°. Phenylthiocarbamidimidoisobutylbenzoat,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{H}_9$ :  $(\text{NCSNHC}_6\text{H}_5)$ , aus Phenylsenföl und Benzimidomethylester; vom Smp. 132°; gibt beim Erhitzen mit HCl Benzoylphenylthio- und mit p-Anisidin Benzenylphenylthiocarbamid-p-anisylamidin,  $(\text{NH}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{OCH}_3):(\text{NCSNHC}_6\text{H}_5)$ , Platten vom Smp. 180°. Carbamidimidoäthylbenzoat,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}(\text{OC}_2\text{H}_5):(\text{NCSNHC}_6\text{H}_5)$ , vom Smp. 119°. Phenylthiocarbamidimidoisobutylbenzoat,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{H}_9$ :  $(\text{NCSNHC}_6\text{H}_5)$ , Tafeln vom Smp. 125°. Benzenylphenylamidphenylamidin,  $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{C}(\text{NHC}_6\text{H}_5):(\text{NCSNHC}_6\text{H}_5)$ , Blättchen, vom Smp. 11 bis 152°. Benzenylphenylthiocarbamid-β-naphtylamidin,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{H}_{10}$ :  $(\text{NCSNHC}_6\text{H}_5)$ , Blättchen vom Smp. 182 bis 183°. Carbamidimidoisobutylbenzoat,  $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{C}(\text{OC}_2\text{H}_5):(\text{NCSNHCOC}_2\text{H}_5)$ , Smp. 125 bis 126°. Durch Einw. von HCl entsteht Acetyl-stoff. Benzoylthiocarbamidimidoäthylbenzoat,  $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{C}(\text{OC}_2\text{H}_5)\cdot\text{HCO}\cdot\text{C}_6\text{H}_5$ , Nadeln, Smp. 131 bis 132°; gibt, mit HCl erwärmt, Harnstoff. Benzoylthiocarbamidimidoisobutylbenzoat,  $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{C}(\text{NCSNHCOC}_2\text{H}_5)$ , Nadeln, Smp. 120°; durch Einw. von HCl Harnstoff und durch Methyljodid ein Additionsprod.,  $(\text{OC}_2\text{H}_5):[\text{NCS}(\text{CH}_3\text{J})\cdot\text{NHCOC}_2\text{H}_5]$ , Prismen, Smp. 204 bis 205°. Benzenylbenzoylthiocarbamidphenylamidin,  $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{C}(\text{NH}\cdot\text{C}_6\text{H}_5)\cdot\text{HCO}\cdot\text{C}_6\text{H}_5$ , Prismen, Smp. 145 bis 146°. Benzenylbenzoylthio-

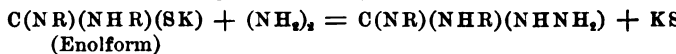
carbamid-o-tolylamidin,  $C_6H_5.C(NHC_6H_4.CH_3):(NCSNHCO)$  Prismen, Smp. 116 bis 117°. Benzoylthiocarbamidimidomethylacetat,  $C_6H_5.CH_2.C(OC_2H_5):(NCSNHCO.C_6H_5)$ , Nadeln aus A. 140 bis 141°. Durch HCl entsteht Benzoylthioharnstoff. — Thiocarbamid- $\beta$ -Benzimidoisobutylesters entsteht aus seinen Komponenten und bei etwa 130°; Nadeln 1-Phenyl-3-äthoxy-5-triazolone (Formel s. S. 1049). Nadeln, Smp. 150 bis 151°. Acetylphenylurethan,  $CH_3CO(C_6H_5)NCO$ , aus Phenylurethan und Essigsäureanhydrid; farbloses Öl, Sdp. 143°. Durch Phenylhydrazin wird kein Triazolderivat gebildet, sondern die Acetylgruppe abgespalten.

A. Mouneyrat. Verwandlung der  $\alpha$ -Aminosäuren in Phenylhydantoine<sup>1)</sup>. — Die  $\alpha$ -Aminosäuren bilden nach Paa<sup>2)</sup> in alkoholischer Lsg. mit Phenylisocyanat  $\alpha$ -Phenylureidosäuren (Phenylhydantoine), die, wie Vf. gefunden hat, beim Kochen mit HCl (25% ig) leicht in  $\beta$ -Alkyl- $\gamma$ -phenylhydantoinen anhydrierbar sind:



$\gamma$ -Phenylhydantoin,  $C_9H_8O_2N_2$ , aus Phenylureidoessigsäure (aus Phenylisocyanat und Glycocoll gewonnen), bildet Nadeln aus W., Smp. 160° (korr.), Guareschi gibt 154 bis 155° an.  $\beta$ -Methyl- $\gamma$ -phenylhydantoin,  $C_{10}H_{10}O_2N_2$ , aus Alanin; Nadeln aus A. + W., Smp. 173° (korr.).  $\alpha$ -Phenylureidobuttersäure,  $C_{11}H_{14}O_3N_2$ , Nadeln aus A., Smp. 170° unter Gasentw.  $\beta$ -Äthyl- $\gamma$ -phenylhydantoin,  $C_{11}H_{12}O_2N_2$ , 126 bis 127° (korr.) unter Zers.  $\beta$ -Isobutyl- $\gamma$ -phenylhydantoin,  $C_{13}H_{16}O_2N_2$ , aus der Phenylcyanatverb. des Leucins, wird aus A. durch W. kristallinisch gefällt.  $\alpha$ -Phenylureidohydrozimtsäure,  $C_6H_5.CH_2.CH(NH.C_6H_5)COOH$ , vom Smp. gegen 182° unter Zers.; geht beim Erhitzen mit der 400fachen Menge HCl (D. 1,124) in  $\gamma$ -Phenyl- $\beta$ -benzylhydantoin,  $C_{16}H_{14}O_2N_2$ , über; Nadeln aus A. + W., Smp. 173 bis 174° (korr.).

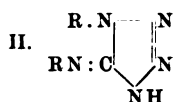
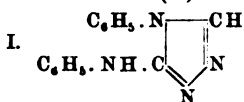
M. Busch und P. Bauer. Über die Produkte der Einwirkung von Phenylhydrazin auf Thioharnstoffe<sup>3)</sup>. — Thiocarbamilid reagiert mit Phenylhydrazinhydrat in alkoh. Lsg. unter Bildung von 4-Phenylthiosemicarbazol: Anilin:  $C_6H_5.NH.CS.NH.C_6H_5 + N_2H_4 = C_6H_5.NH.CS.NH.NH.C_6H_5 + C_6H_5.NH_2$ . Bei Ggw. von alkoh. KOH reagieren Thioharnstoffe mit Phenylhydrazin unter Bildung von Aminoguanidinen:



Die früher<sup>4)</sup> bei dieser Rk. aus Thiocarbamilid erhaltene Base  $C_{12}H_{10}N_4$  ist ein Anlagerungsprod. von Anilin und Amidodiphenylguanidin, die auch direkt aus den Komponenten erhältlich ist. Die Aminoguanidine sind starke, den Aminoguanidinen ähnliche Basen, die Formyl- und Acetylverb. sofort in Anhydroderivate, Abkömmlinge der Triazols (I), übergehen, während das Benzoylaminodiphenylguanidin

<sup>1)</sup> Compt. rend. 131, 713—715 und Ber. 33, 2393—2396. — <sup>2)</sup> Ber. 33, 974; s. JB. f. 1894, S. 1174. — <sup>3)</sup> Ber. 33, 1058—1073. — <sup>4)</sup> Ber. 33, 1073; s. JB. f. 1899, S. 1592.

tenzfähig ist. Salpetrige Säure führt die Aminodiarylguanidine *triazolderivate* (II) über.



elles. 4-Phenylthiosemicarbazid, durch Kochen einer alkoh. Thiocarbanilid und Hydrazinhydrat dargestellt; Smp. 140°. Zur Darst. des *Aminodiphenylguanidins* werden 10 g Thio- mit 14 g 50%iger Hydrazinhydratlsg. und 5 g KOH in 50 ccm auf 110 bis 115° erhitzt; Smp. 98 bis 99° (aus Ä.-Gasolin); bei 180°; ll. in den gebräuchlichen Solventien; kristallisiert mit Kristallbzl., Smp. 72°; vereinigt sich mit Anilin zu einem rod., Smp. 105°; mit p-Toluidin zu einer Verb.  $\text{C}_{20}\text{H}_{23}\text{N}_5$ .

[Die früheren (l. c.) Angaben über das *Pikrat* und die *azylidenverb.* des Additionsprod. sind dahin zu berichtigen, daß von Aminodiphenylguanidin ableiten. Die früheren Angaben das *Oxalat* scheinen jedoch den Tatsachen zu entsprechen.] *Amidodiphenylguanidins*,  $\text{C}_{13}\text{H}_{14}\text{N}_4 \cdot \text{HNO}_3$ ; ziemlich schwer l. eln., Smp. 184 bis 186° unter Zers. Das *Sulfat*,  $\text{C}_{13}\text{H}_{14}\text{N}_4$ , scheidet sich aus A. auf Zusatz von Ä. in Nadeln ab, Smp. ll. in W. und A. *Chlorhydrat*, zerfließliche Nadeln. Das  $\text{H}_4\text{N}_4 \cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{N}_3\text{O}_7$ , in äth. Lsg. dargestellt, kristallisiert Kristalläther, schäumt gegen 100° auf, wird wieder fest und bei 135°. *Oxalat*,  $(\text{C}_{13}\text{H}_{14}\text{N}_4)_2 \cdot \text{C}_2\text{O}_4\text{H}_2$ , Blättchen, Smp. 209° unter Zers. (aus A.). *Benzylidenaminodiphenylguanidin*,  $\text{C}_{20}\text{H}_{18}\text{N}_4$ , besten in Form seines Nitrats,  $\text{C}_{20}\text{H}_{18}\text{N}_4 \cdot \text{HNO}_3$ , durch Schütteln  $\text{HNO}_3$  enthaltenden wäss. Lsg. von Aminodiphenylguanidin-Benzaldehyd erhalten; derbe Nadeln, Smp. 157° (aus A.); die kristallisierte aus A. + Ä. schwer in gelblichen Nadeln, Smp. 2°; ll. in den gebräuchlichen Lösungsmitteln außer Gasolin. *Benzylidenaminodiphenylguanidin*,  $\text{C}_{20}\text{H}_{17}\text{N}_5\text{O}_2$ , aus den Komponenten alkoh. Lsg. erhalten; Smp. etwa 130°. *Thiocarbanilido-aminodiphenylguanidin*,  $\text{C}_{20}\text{H}_{19}\text{N}_5\text{S}$ , aus Aminodiphenylguanidin und Anilin alkoh. Lsg. dargestellt; Smp. 137° (aus A.), Smp. 90° (aus Kristallbzl. enthaltend. 4-Phenyl-5-anilidotriazol,  $\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{N}_4$ , durch Erhitzen der Base mit Ameisensäure auf dem Wasserbade erhältlich; Smp. 213° aus A.; l. in verd. Mineralsäuren; die Salze zeigen Hydrolyse; Essigsäure liefert kein beständiges Salz; salpetrige Säure verändert das Triazol nicht; beim Kochen mit Acetanhydrid entsteht *Acetylverb.*,  $\text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{N}_4 \cdot \text{COCH}_3$ , Smp. 170 bis 171°; ll. in A. und Benzol. Umwandlung von Anilin aus dem Triazol gelang nicht. 3-Methyl-5-anilidotriazol,  $\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{N}_4$ , aus Acetanhydrid und Aminodiphenyl-Nadeln, Smp. 227 bis 228° (aus Bzl.); ll. in A., wl. in Ä. *Chlorhydrat*,  $\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{N}_4 \cdot \text{HCl}$ , ll. in A., unl. in Ä. *Benzoylamino-aminodiphenylguanidin* entsteht beim Versetzen einer äth. Lsg. des Guanidins mit Benzoylchlorid in Form des Chlorhydrats, aus dem die freie Base durch Erhitzen mit  $\text{NH}_3$  und Kristallisation aus A. in Nadeln, Smp. 210° unter Zers., erhalten wird; l. in Chlf., wl. in Bzl., Ä., unl. in Ligroin. *Sulfat*, unl. in A.; Smp. 221 bis 222°; bildet unter dem Ein-



fluß von Alkali kein inneres Anhydrid. Beim Erhitzen über  
entsteht jedoch unter  $H_2O$ -Abspaltung 3,4-Diphenyl-5-anil  
 $C_{20}H_{16}N_4$ , Smp. 210 bis 211° (aus A.). Chlorhydrat,  $C_{20}H_{16}N_4$ ,  
Smp. etwa 223°. — Aus der mit Nitritslg. versetzten salzsauren  
des Guanidins scheidet sich Phenyliminophenyltetrazolon,  $C_{15}H_{10}N_6$ ,  
Smp. 162 bis 163°; l. in A., Bzl., Chlf., wl. in Ä.; beim Erhitzen  
220° entwickelt sich Geruch nach Carbylamin; Säuren gegenüber  
unverändert; bildet mit Alkalien Salze, die durch W. leicht zerlegt werden.  
Kochen mit Acetanhydrid und Na-Acetat entsteht Acetylphenyl-  
phenyltetrazolon,  $C_{15}H_{18}N_6O$ , Smp. 88 bis 89°; ll. in den gebräuchlichen  
Lösungsmitteln, unl. in Gasolin. — Als Nebenprodd. bei der  
Aminodiphenylguanidins entstehen: 1. das Additionsprod. von  
das Guanidin; 2. eine bei 232° schm., S-freie Base; 3. Diphenyl-  
Smp. 236°. — Die Aminoditolyguanidine und ihre Derivate  
analog dargestellt. Aminodiorthotolylguanidin,  $C_{15}H_{18}N_4$ , Smp. 175°  
(aus A.); l. in den gebräuchlichen Solventien außer Gasolin.  
 $C_{15}H_{18}N_4 \cdot HNO_3$ , Smp. 118 bis 119°; ll. in W. und A. Sulfat,  $C_{15}H_{18}N_4 \cdot H_2SO_4$ ,  
und A. Benzylidenaminodiorthotolylguanidin,  $C_{22}H_{22}N_4$ , Smp. 126°;  
ll. in Bzl., weniger l. in A. und Ä., sehr wl. in Gasolin.  
4-o-tolyl-5-o-toluidotriazol,  $C_{17}H_{18}N_4$ , Smp. 172 bis 175°;  
l. in A. und Ä. 4-o-Tolylimino-o-tolyltetrazolon,  $C_{15}H_{15}N_5$ , Smp. 152°. Aminoditolyl-  
guanidin,  $C_{15}H_{18}N_4$ , Smp. 152°; l. in A. und Ä. Benzylidenverb.,  
Smp. 123 bis 124°; ll. in A. und Bzl., wl. in Ä., unl. in Gasolin.  
Benzylidenverb.,  $C_{22}H_{22}N_4O$ , aus Salicylaldehyd und dem Guanidin  
A., Bzl., Ä. Thiocarbanilidoaminoditolylguanidin,  $C_{23}H_{23}N_5S$ , Smp. 124°;  
l. in A., wl. in Ä. und Bzl. 4-p-Tolyl-5-p-toluidotriazol,  $C_{16}H_{16}N_4$ ,  
224°; ll. in A., wl. in Bzl. und W., fast unl. in Ä. p-Tolylimino-  
tetrazolon,  $C_{15}H_{15}N_5$ , Smp. 207°; ll. in Chlf., Bzl., wl. in A. und Bzl.

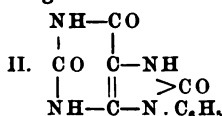
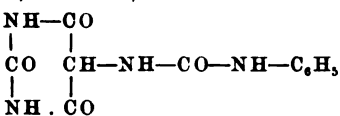
J. v. Braun. Darstellung einiger phenylierter Guanidine phenylcyanamid<sup>1)</sup>. — Erwärmt man ein Gemisch von salzs. phenylamin und Diphenylcyanamid auf 170 bis 180°, gießt die gelöste Masse in W., filtriert und setzt zum Filtrat NaOH, so scheidet sich *Tetraphenylguanidin*,  $\text{HN}:\text{C}[\text{N}(\text{C}_6\text{H}_5)_2]_2$ , Smp. 100°, identisch mit der von Weith<sup>2)</sup> aus Chloreyan und Diphenylamin erhaltenen Verb. — Aus Diphenylcyanamid und Anilinchlorhydrat analog  $\beta$ -*Triphenylguanidin*,  $\text{HN}:\text{C}[\text{N}(\text{C}_6\text{H}_5)_2]\cdot\text{NH}\cdot\text{C}_6\text{H}_5$ , Smp. 100°, aus A.; identisch mit der von Weith und Schröder<sup>3)</sup> aus Anilin und salzsaurem Diphenylamin erhaltenen Verb. — Läßt man Diphenylcyanamid bei höherer Temperatur auf  $\text{NH}_4\text{Cl}$  einwirken, so erhält man statt des erwarteten  $\alpha$ -Diphenylguanidins einen gelben Niederschlag, Smp. 52°, dem nach Analyse des Platinats die Zus.  $\text{C}_{26}\text{H}_{23}\text{N}_5$  zukommt. Vielleicht liegt ein *Tetraphenylbiguanidid*,  $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{N}:\text{C}(\text{NH})\text{N}:\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ , vor.

Emil Fischer. Über aromatische Derivate der Harnsäure. Die Alkylierung der Harnsäure in wäss. alkalischer Lsg. ist aromatische und halbaromatische Halogenalkyle beschränkt. Zur

<sup>1)</sup> Ber. 33, 2724—2725. — <sup>2)</sup> Ber. 7, 843; vgl. JB. f. 1874,

<sup>\*)</sup> Ber. 8, 294; vgl. JB. f. 1875, S. 724. — <sup>4)</sup> Ber. 33, 1701—1709; Ber. 1900, S. 122—130.

ivate der Harnsäure wurde ein der Synthese der Harnsäure  
doharnsäure nachgebildetes Verfahren eingeschlagen: Zu einer  
geköhlten n-KOH-Lsg. von Uramil fügt man allmählich unter  
eln Phenylcyanat. Das sich ausscheidende phenylpseudoharn-  
wird in heißem W. gelöst und aus dem warmen Filtrat die  
henylpseudoharnsäure (I) mit Säure ausgefällt; Nadeln aus W.;  
ei 120° getrocknet,  $\frac{1}{2}$  Mol.  $H_2O$ ; verkohlt bei höherer Tempe-  
l. in A. und Ä.; red. ammoniakalische Ag-Lsg.; gibt nach der  
n mit Bichromat die Murexidrk.  $CO_2$  fällt aus der Lsg. der  
e die wl. sauren Salze aus. Beim Kochen mit 20%iger HCl  
h 9-Phenylharnsäure (II); verkohlt über 320°; l. in 120 Thn.  
V., wl. in A., leichter l. in heißem Eisessig.

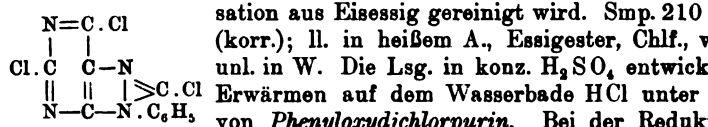


l. KOH-Lsg. fällt  $CO_2$  das wl. saure K-Salz,  $C_{11}H_7N_4O_3K$ ; red.  
kalische Ag-Lsg. und wird von  $KMnO_4$  leicht oxydiert. Bei der  
n mit  $HNO_3$ , oder besser mit Chlor, entsteht Alloxan neben  
schlorten Phenylharnstoff. Beim Kochen mit HCl (D. 1,19) bildet  
lin und Glycocoll (als Glycocoll-Kupfer abgeschieden). Bei  
ligem Erhitzen von 3 g trockener Phenylharnsäure mit 30 g  
uf 140° entsteht 9-Phenylxydichlorpurin,  $C_6H_5 \cdot C_6H_4 \cdot N_4OCl_2$ ;  
° (323° korr.) aus Eisessig, wl. in W. und A., und ein in Alkali  
l., Phenylidichlorpurin(?). Das Phenylidichlorpurin löst sich in  
 $H_2SO_4$  unverändert; beim Lösen in  $HNO_3$  wird wahrscheinlich  
ylgruppe nitiert; beim Lösen in HJ (D. 1,96) bildet sich ein  
s, alkalilösliches Prod. Die Alkalisalze sind ll. in warmem W.,  
erschüssigem Alkali. — Beim Schütteln der 9-Phenylharnsäure  
cher Lsg. mit  $CH_3J$  resultiert als Endprod. der Rk. 1,3,7-Tri-  
phenylharnsäure,  $C_{14}H_{14}N_4O_3$ ; Smp. 258 bis 259° (265 bis 266°  
estilliert fast ohne Zers.; l. in A., Chlf., Eisessig, wl. in W. und Ä.;  
a beim Kochen mit Alkali. — In einer Anmerkung teilt Vf. mit,  
amidophenol in alkalischer Lsg., mit Phenylcyanat behandelt,  
ldung von p-Oxy-s-diphenylharnstoff,  $OH \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot NH$   
Smp. 216°, ll. in Eisessig und A., wl. in Bzl., Ä., W., und einer  
 $H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5$ , Smp. 240° (korr.) (aus  
reagiert. Letztere Verb. ist in Alkali unl., geht aber bei  
n Kochen zum Teil in Lsg. und verwandelt sich dabei in p-Oxy-  
harnstoff.

Silm.

il Fischer und W. v. Loeben. Über das 9-Phenylpurin<sup>1)</sup>. —  
Verfahren, welches von der 9-Methylharnsäure zum Methyl-  
führt, läßt sich auch auf die 9-Phenylharnsäure anwenden.  
rhitzen mit  $POCl_3$  auf 140° wird dieselbe in das Phenylxydi-  
n verwandelt. 10 g desselben werden mit 100 g  $POCl_3$  und  
auf 140° erhitzt. Nach dem Erkalten wird von ausgeschie-  
 $Cl_3$  und unverändertem Ausgangsmaterial abfiltriert und das  
ach dem Abdestillieren des  $POCl_3$  mit W. versetzt. Der in W.

unl. Rückstand enthält *Phenyltrichlorpurin* (s. nebenstehende) das durch Lösen in NaOH-Lauge, Füllen mit Säuren und



9-Phenyltrichlorpurins mit Zinkstaub in 50%iger alkoh. Lsg. smp. sich 9-*Phenylmonochlorpurin*,  $\text{C}_{11}\text{H}_7\text{N}_4\text{Cl}$ , Smp. 162 bis 163°, ll. in A. und Ä., wl. in P.Ä. und Bzl.; geht beim Schütteln (D. 1,96) in 9-*Phenyljodpurin*,  $\text{C}_{11}\text{H}_7\text{N}_4\text{J}$ , Smp. 165 bis 166°, l. wie die Chlorverb., über; als Nebenprod. entsteht ein Perjod durch  $\text{SO}_2$  in das Phenyljodpurin verwandelt wird. Wird 1 gepulvertes Phenyljodpurin mit 5 Thn. Zinkstaub und 1500 gekocht, darauf filtriert und das Filtrat nach dem Eindampfen ausgelaugt, so hinterbleibt nach dem Verdunsten des Chlf. das 9-*purin*,  $\text{C}_{11}\text{H}_8\text{N}_4$ , als kristallinische Masse, die durch Sublimation 0,5 mm Druck in Nadeln vom Smp. 162 bis 163° (korr.) erhalten ll. in A., l. in verd. Säuren. Das *Hydrochlorat* und *Nitrat* scheiden aus nicht zu verd. Lsgg. ab. *Chloroplatinat*, gelbe Nadelchen aus W.; *Aurat*, gelbe Kristalle, wl. in W.

Emil Fischer. Berichtigung<sup>1)</sup>. — Vf. teilt mit, daß der als neu beschriebene *p-Oxydiphenylharnstoff*<sup>2)</sup> bereits auf andere von Auwers, Traun und Welde<sup>3)</sup> dargestellt ist.

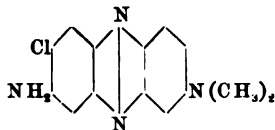
## Amine mit 2 und mehr At. Stickstoff.

P. Cohn und A. Fischer. Über Chlor-m-phenylendiamin<sup>4)</sup>. Entwickelt ist von der Aktiengesellschaft für Anilinfabrikation Berlin unter dem Namen *Nerogen D* ein Prod. versuchsweise in Handel gebracht, welches angeblich symmetrisches *Chlor-m-phenylendiamin* vom Smp. 103°<sup>5)</sup> sein sollte, in Wirklichkeit aber 4-Chlorphenylendiamin<sup>6)</sup> war. Den Vffn. ist es nicht gelungen, nach Angabe der Firma das symmetrische Chlorphenylendiamin darzustellen. 4-Phenylendiamin,  $\text{C}_6\text{H}_3\text{Cl}(\text{NH}_2)_2$ , entsteht durch vorsichtige Reduktion von 4-Chlor-1,3-dinitrobenzol mittels  $\text{SnCl}_2$  in HCl-Lsg. Farblos, der Luft rot werdende rhombische Platten oder Nadeln aus Chlf., Smp. 155° (Beilstein und Kurbatow 86°). *Chlorhydrat*,  $\text{C}_6\text{H}_3\text{Cl}(\text{NH}_2)_2 \cdot \text{HCl}$ , feine Nadelchen, zers. sich bei 205°. *Platindoppelsalz*,  $[\text{C}_6\text{H}_3\text{Cl}(\text{NH}_2)_2 \cdot \text{HCl}]_2\text{PtCl}_4$ , glänzende, gelbe Kristalle. *Sulfat*,  $\text{C}_6\text{H}_3\text{Cl}(\text{NH}_2)_2 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$ , farblose oder schwach rote Nadeln aus heißem W., zers. sich bei 155°. *Oxalat*,  $\text{C}_6\text{H}_3\text{Cl}(\text{NH}_2)_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$ , seideglänzende Nadeln, zers. sich gegen 185°. *Tartrat*,  $\text{C}_6\text{H}_3\text{Cl}(\text{NH}_2)_2 \cdot \text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6$ , farblos, allmählich rötende Nadeln aus A. *Monoacetyl-4-chlor-m-phenylendiamin*,  $\text{C}_6\text{H}_3\text{Cl}(\text{NH}_2)\text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$ , durch Acetylierung nach Hinsberg

<sup>1)</sup> Ber. 33, 2790. — <sup>2)</sup> Daselbst, S. 1701; vgl. vorstehendes Re.  
<sup>3)</sup> Ber. 32, 3308; vgl. JB. f. 1899, S. 1642. — <sup>4)</sup> Wien. Akad. Ber. 1899, 153—165. — <sup>5)</sup> Chemikerzeit. 23, 1085. — <sup>6)</sup> Beilstein und Kurbatow, Ann. Chem. 197, 76.



anhydrid und NaOH erhalten. Farblose Nadeln aus heißem 170°. *Dibenzoyl-4-chlor-m-phenylendiamin*,  $C_6H_5Cl(NH.CO)$  durch Benzoylierung nach Schotten-Baumann erhalten. Nadeln aus Bzl., Smp. 178°. *as-m-Xylolazo-4-chlor-m-phenylendiamin*,  $H_5(CH_3)_2N:N.C_6H_4Cl(NH_2)_2$ , durch Kombination von diazo-m-Xylidin mit Chlorphenylendiamin in einer mit Natriumgesetzten HCl-Lsg. erhalten. Rotgelbe Nadeln aus A., Smp. 150°. *o-4-chlor-m-phenylendiamin*,  $C_6H_4(CH_3)N:N.C_6H_4Cl(NH_2)_2$ , Blättchen aus A., Smp. 172°. *Benzolazo-4-chlor-m-phenylendiamin*,  $H_5N:N.C_6H_4Cl(NH_2)_2$ , orangefarbene Nadeln aus A., Smp. 151°. Mit Nitrosoverb. aromatischer Amine bildet 4-Chlorphenylendiamin Chinonimidfarbstoffe, z. B. mit Nitrosodimethylanilin *Dimethylorphenazin* (nebenstehende Formel) Salze. 1,2,4-Trichlorbenzol,  $C_6H_3Cl_3$ , wurde über die Diazo-4-chlor-m-phenylendiamin durch Behandeln mit  $Cu_2Cl_2$  erhalten. Farbloses Öl, Smp. 16 bis 18°, Sdp. 207 bis 208°. Beim Nitrieren Nitro-2,4,5-trichlorbenzol.

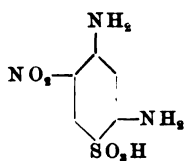


*Bsch.* Morgan. Beitrag zur Chemie aromatischer Metadiamine<sup>1)</sup>. Eine Übersicht über die Methoden, die bisher zur Herstellung der m-Phenylendiamine angewandt worden sind. Neu dargestellt: 1-Brom-2,4-phenylendiamin,  $C_6H_7N_2Br$ , aus 1-Brombenzol durch Reduktion mittels Eisenfeile und wenig HCl. Kristalle aus Bzl., Smp. 111 bis 112°. *Dibenzoyl-1-brom-2,4-phenylendiamin*,  $C_{20}H_{15}N_2Br$ , aus dem Bromphenylendiamin nach Schotten-Baumann. Farblose Nadeln aus Bzl. oder Chlf., Smp. 178,5°. *1-brom-2,4-phenylendiamin*,  $C_{10}H_{11}N_2Br$ , aus dem Bromphenylendiamin mittels Essigsäureanhydrid in Eisessiglsg. bei gewöhnlicher Temperatur. Nadeln aus Bzl. oder Chlf., Smp. 197 bis 198°. — Reagiert mit Diazobenzolchlorid *Bromchrysoidinchlorhydrat* in Form schwarzgrüner Nadeln und mit Diazobenzolsulfosäure *Bromchrysoidinsulfat* in Form gelbbrauner Blättchen kristallisiert. Durch Reduktion aus Ggw. von  $Cu_2Br_2$  wird 1,2,4-Tribrombenzol vom Smp. 149°. Analog dem 1-Brom-2,4-phenylendiamin entsteht das 1,2,4-Tribrom-2,4-phenylendiamin, welches schon bekannt war. Letzteres durch Reduktion des Benzoylchlorids nach Schotten-Baumann *Dibenzoyl-1-chlor-2,4-phenylendiamin*,  $C_{20}H_{15}N_2Cl$ , Nadeln aus Bzl. oder Chlf., Smp. 178°. *Dibenzoyl-1-chlor-2,4-phenylendiamin* entsteht aus diesem das *Chlorchrysoidinchlorhydrat*, schwarzgrüne Nadeln. Die Base  $C_6H_5N=N.C_6H_4Cl(NH_2)_2$  entsteht aus Bzl. in orangefarbenen Blättchen vom Smp. 149°. *Dibenzoyl-2,4-phenylendiamin* entsteht aus der Base in Eisessiglsg. durch Reduktion mit Essigsäureanhydrid. Kristalle aus W., Smp. 242 bis 243°. Leitet in verd. Lsg. des Diacetylprod. in 2 bis 3 Tln. Eisessig Chlor ein, wobei ein Niederschlag von *Diacetyl-1,5-dichlor-2,4-phenylendiamin* entsteht. Aus Bzl., Smp. über 260°. Beim Kochen mit NaOH werden die Nadeln abgespalten, und es entsteht 1,5-Dichlor-2,4-phenylendiamin,  $H_5H_2Cl_2(NH_2)_2$ . Farblose Nadeln aus verd. A. oder Prismen

aus Bzl., Smp. 136 bis 137°. Durch Diazotierung in Ggw. v.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  entsteht 1,2,4,5-Tetrachlorbenzol vom Smp. 137 bis 138°. Auf Diacetyl-m-phenylendiamin (10 g) in 400 ccm W. 40 g  $\text{KBrO}_3$  eine 4,5 g  $\text{ClONa}$ -Lsg. einwirken, so er-  
*m-Phenylendiacetyldichloramin*,  $\text{C}_6\text{H}_4(\text{NCl} \cdot \text{COCH}_3)_2$ , Prism.  
 Oktaëder aus Bzl. + P.Ä., Smp. 150 bis 151°. Zers. sich u.  
 plosion. Liefert beim Kochen mit Eisessig *Diacetyl-1,5-dichlor-  
 phenylendiamin*, welches mit dem oben beschriebenen identisch  
*benzoyl-1,5-dichlor-2,4-phenylendiamin*,  $\text{C}_{20}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{Cl}_2$ , Nadeln  
 oder Chlf., Smp. 187°. Dasselbe entsteht auch aus Dibenzoyl-  
 diamin mit  $\text{ClONa}$ -Lsg. Behandelt man Diacetyl-1-brom-2,4-  
 diamin in Eisessig mit 1 Mol. Br und hydrolysiert das Prod.,  
 man 1,5-Dibrom-2,4-phenylendiamin, das über die Diazork. m.  
 1,2,4,5-Tetrabrombenzol liefert. Dieses ist aller Wahrscheinlich-  
 keit nach identisch mit dem durch direkte Bromierung von m-Pheny-  
 lendiamin entstehenden. Aus Diacetyl-2,4-toluyldiamin in Eisessiglsg.  
 bei Einw. von 1 Mol. Cl *Diacetyl-5-chlor-2,4-toluyldiamin*.  
 vom Smp. 239 bis 240°. Durch Abspaltung der Acetylgrup-  
 pen erhält man 5-Chlor-2,4-toluyldiamin,  $\text{C}_7\text{H}_9\text{N}_2\text{Cl}$ , erhalten. Farblose Blät-  
 ter, Smp. 120 bis 121°. Über die Diazoverb. durch  $\text{HNO}_2$   
 wird 2,4,5-Trichlortoluol gebildet.

Ernst Täuber und Franz Walder. Direkte Nitrosierung  
 aromatischen Amins<sup>1)</sup>. — Gelegentlich einer Untersuchung  
 Bismarckbraun wurde die Beobachtung gemacht, daß sich m-  
 diamin durch salpetrige Säure direkt nitrosieren läßt unter Bil-  
 dung eines bisher unbekannten *Mononitroso-m-phenylendiamins*: 434 g m-  
 diamin (technisch) wurden in 2,5 l W. mit 444 g 33%iger H-  
 und 3 kg Eis zugefügt. In die auf 0° abgekühlte Lsg. wur-  
 de 156 g  $\text{NaNO}_2$  in 600 ccm W. hinzugefügt, 5 Min. gerührt.  
 Nach einigen Sekunden wurde das Reaktionsgemisch auf 500°  
 erwärmt, das entstandene Bismarckbraun mit 800 g  $\text{H}_2\text{O}$   
 gesalzen und bei 30° abfiltriert. Das Filtrat wurde mit 3 l  
 geschichtet und mit 800 g  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  versetzt, wobei sich Nitroso-m-  
 diamin,  $\text{C}_6\text{H}_7\text{N}_3\text{O}$ , in Kristallen abscheidet. Smp. 210° (aus W.),  
 geht bei der Reduktion in 1,2,4-Triamidobenzol über, spaltet  
 bei Erwärmen mit NaOH-Lauge  $\text{NH}_3$  ab unter Bildung einer Ver-  
 bindung, die Eigenschaften und Zus. eines Nitrosoamidophenols be-  
 sitzt; liebt die Liebermannsche Nitrosaminrk., reagiert beim Erhitzen  
 mit  $\beta$ -Naphthol unter Bildung eines Farbstoffs ähnlich wie das  
 Dimethylanilin.

Badische Anilin- und Sodafabrik in Ludwigshafen.  
 Verfahren zur Darstellung substantiver Baumwollfarbstoffe mit



m-phenyldiaminsulfosäure. [D. R.-P. Nr. 1  
 — Durch Kombination von Dehydrothioder-  
 Benzolreihe (besonders Primulin und Dehydro-  
 dinsulfosäure) mit Nitro-m-phenyldiamin  
 erhält man Farbstoffe von schöner, leucht-  
 Nuance, großer Löslichkeit und guter Wasch-

<sup>1)</sup> Ber. 33, 2116—2118. — <sup>2)</sup> Patentbl. 21, 1133.

chlorechtheit. Die verwendete *Nitro-m-phenylendiaminsulfosäure* wahrscheinlich vorstehende Konstitution. *Oett.*

alle u. Co. in Biebrich a. Rh. Verfahren zur Darstellung eines Kondensationsproduktes aus p-Amidodimethylanilinthiosulfosäure und Dichlorbenzol. [D. R.-P. Nr. 110987]<sup>1)</sup>. — Durch Kondensation *Amidodimethylanilinthiosulfosäure* mit Dinitrochlorbenzol in einem geeigneten Lösungsmittel bei Ggw. von alkalisch wirkenden Salzen erhalten ein in bronzeglänzenden Nadelchen kristallisierendes, in kaltem Wasser unlöslich, in heißem W. ll. Prod. Auf Zusatz von Mineralsäure fällt die Säure als ein hellgelbes, kristallinisches, selbst in heißem W. unlösliches Pulver. Durch Reduktion des neuen Kondensationsprod. (z. B. mit Sn und NH<sub>4</sub>Cl) und darauffolgende Oxydation erhält man einen basischen Farbstoff. *Oett.*

Häussermann. Zur Kenntniss der tertiären aromatischen Diamine. — VI. vervollständigt die in Gemeinschaft mit E. Bauer<sup>2)</sup> gemachten Angaben über das *Tetraphenyl-o-phenylendiamin*, das aus Diphenylamin und o-Dichlorbenzol nach den früher gemachten Angaben hergestellt wurde. Nur wurde der nach dem Abdestillieren des o-Benzins erhaltene Rückstand nicht in A., sondern in Aceton aufgenommen. Versetzt man die Lsg. des Diamins in Eisessig mit NaNO<sub>2</sub>, so färbt sich unter Stickoxydentw. die Nitroverb. des *Tetraphenyl-o-phenylendiamins*, C<sub>30</sub>H<sub>23</sub>N<sub>5</sub>O<sub>2</sub>, Nadeln aus Eisessig, Smp. 186 bis 187°. Durch Reduktion mit o-Dichlorbenzol und Diphenylamin entsteht das gleiche Prod. aus der o-Verb. In welchem Sinne die Atome bei dieser Rk. verknüpft werden, bleibt vorläufig noch unentschieden. Wie früher erhalten sich aus p-Dichlorbenzol ein α- und β-*Tetraphenylphenylendiamin*; die Tatsache, daß die Nitroverb. des o- und β-Diamins annähernd gleiches Smp. besitzen, ließ deren Identität vermuten. Eine nähere Untersuchung erwies jedoch die Diamine als voneinander verschieden. *Silm.*

Richard Meyer. Über Bildungs- und Festigkeitsverhältnisse gesättigter Säureamide<sup>4)</sup>. — Während die Diamine sich gegen Äthylloxalat verschieden verhalten, indem nur die o-Diamine unter Ringbildung Oxalester liefern, gehen anscheinend die o-, m- und p-Diamine mit gleicher Leichtigkeit in Harnstoffe über. Vf. fand jedoch durch gemeinsam mit A. Lutzau angestellte Versuche seine Vermutung bestätigt, daß die ringförmigen Carbamide der m- und p-Reihe weniger beständig sind als die der o-Reihe. Die höheren Homologen des Oxalesters, wie der Bernsteinsäureester, reagieren leicht mit den o-, m- und p-Diaminen. So gibt p-Phenylendiamin mit Malonester, analog wie mit Oxalester, den p-Phenylendimalonaminsäureester, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>(NHCOCH<sub>2</sub>COOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>, Bernsteinsäureester dagegen glatt ein p-Phenylsuccinimid, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>(NHCOCH<sub>2</sub>, -NHCOCH<sub>2</sub>). Unter gewissen Bedingungen liefert auch Oxalester anscheinend geringe Mengen des Malonamids, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>(NHCOCH<sub>2</sub>, -CO-, -NH-CO-)CH<sub>2</sub>. Den Grund für das verschiedene Verhalten bei Ester sieht Vf. in der größeren Länge der Bernsteinsäurekette, die Ringschließung in der p-Reihe mit geringerer Spannung als

Patentbl. 21, 792. — <sup>2)</sup> Ber. 33, 939—941. — <sup>3)</sup> Ber. 32, 1912; vgl. 1899, S. 1610. — <sup>4)</sup> Verh. der Vers. Deutsch. Naturf. u. Ärzte 1899, 88; Ref. Chem. Centr. 71, II, 562—563.

bei der Malon- und Oxalsäure ermöglicht. Nach den Untersuchungen von Hjelt<sup>1)</sup> wäre allerdings zu erwarten gewesen, daß Oxalsäure am besten die mit der Ringschließung verbundene Spannung überwindet.

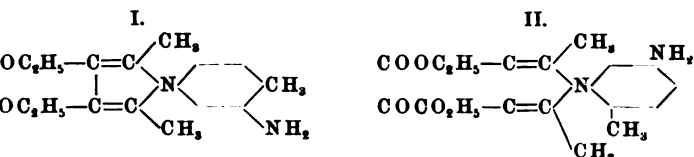
E. Bandrowski. Über die Einwirkung von Bromnitrobenzol auf *p*-Phenylendiamin<sup>2)</sup>. — Von den drei Bromnitrobenzolen wirkt nur das *o*- und *p*-Verb. mit *p*-Phenylendiamin in Rk. Auch diese nur träge unter Bildung von Nitrophenyl-*p*-phenylendiamin. Dinitrodiphenyl-*p*-phenylendiamin nicht erhalten werden konnte. *p*-Phenylendiamin, *p*-Bromnitrobenzol und Natriumacetat im mol. Verhältnis 2:1:1 verrieben und zu je 20 g mit 10 ccm A. 8 bis 10 Stdn. auf 160 bis 170° erhitzt. Das Reaktionsgemisch nach Vertreibung des A. mit Ä. extrahiert. Der Ä. liefert Krystalle zur Reinigung mit heißem W. gewaschen und in sd., stark gelöst werden. Aus der Lsg. scheidet sich beim Erkalten das Hydrat des *p*-Nitro-*p*-amidodiphenylamins,  $\text{NH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH}_2$  aus. Gelbe Kristalle, die im W. und an der Luft HCl verlieren. Aus  $\text{NH}_3$  wird aus ihnen die freie Base in roten, metallglänzenden Kristallen vom Smp. 211 bis 212° abgeschieden. Durch Erhitzen des Anhydrids entsteht das Acetyl-*p*-nitro-*p*-amidodiphenylamin,  $\text{NH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$ . Gelbe Kristalle aus A., Smp. 220°. Erwärmen der Base mit je 1 Mol. Jodäthyl und KOH in A. entsteht *p*-Nitro-*p*-äthylamidodiphenylamin,  $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_2\text{H}_5$ . Dunkelrote Kristalle vom Smp. 146 bis 149°. Mit Benzaldehyd liefert die Base Benzyliden-*p*-nitro-*p*-amidodiphenylamin,  $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N}=\text{CH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ . Goldgelbe Nadeln aus A., Smp. 219°. Bei der Base mit Sn entsteht Di-*p*-amidodiphenylamin,  $\text{NH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NH}_2$ . Als Nebenprod. der Einw. von *p*-Bromnitrobenzol auf *p*-Phenylendiamin wird Di-*p*-dibromazobenzol,  $\text{Br} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N}=\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{Br}$  gebildet, blätterige Kristalle aus A., Smp. 205°, sowie andere nicht untersuchte Prodd. Aus *o*-Bromnitrobenzol und *p*-Phenylendiamin steht bei analoger Behandlung *o*-Nitro-*p*-amidodiphenylamin,  $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NH}_2$  aus. Fast schwarze, metallglänzende Spieße vom Smp. bis 106°. Bildet mit Säuren orangegelbe, gut kristallisierende Salze. Mit Essigsäureanhydrid entsteht Acetyl-*o*-nitro-*p*-amidodiphenylamin,  $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$ . Dunkelrote Blättchen aus A., Smp. 135 bis 136°. Benzaldehyd liefert Benzyliden-*o*-nitro-*p*-amidodiphenylamin,  $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N}=\text{CH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ . Dunkelrote Kristalle vom Smp. 98 bis 99°. Bei der Reduktion entsteht *o*-*p*-Diamidodiphenylamin,  $\text{NH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NH}_2$ , jedoch nicht isoliert werden konnte.

Carl Bülow. Über die Basizitätsdifferenz der beiden Amidgruppen substituierter Diamine. I. *m*-Toluyldiamin<sup>2)</sup>. — Da die Basizität der beiden Amidgruppen nicht substituierter Diamine gleich ist, bedurfte die Feststellung, ob und welche Amidgruppe substituierter Diamine stärker basisch ist, einer näheren Untersuchung. Geeignet dazu erwies sich Diacetbernsteinsäureester,  $\text{C}_2\text{H}_5 \cdot (\text{COCH}_3) \cdot \text{CH} \cdot (\text{COCH}_3) \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5$ , der, falls im *m*-Toluylen

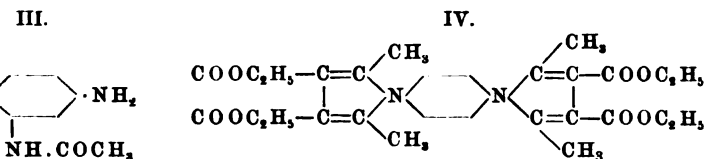
<sup>1)</sup> Ber. 31, 1847; JB. f. 1898, S. 992. — <sup>2)</sup> Bull. de l'Acad. des sciences de Cracovie 1900, S. 186—193; Ref. Chem. Centr. 71, II, 852. — 2364—2370.



NH<sub>2</sub>-Gruppen gleichwertig sind, ein Gemisch der beiden Pyrrol-  
te der Formel I und II liefern mußte.



em Kondensationsprod. wurde durch Acetylierung ein einheitliches  
derivat, Smp. 120 bis 121°, erhalten, das identisch war mit der  
die durch Kondensation des Monacetyl-m-Toluylendiamins der  
l III mit Diacetbernsteinsäureester erhalten wird. Hierdurch ist  
en, daß die zum Methyl p-ständige NH<sub>2</sub>-Gruppe am stärksten  
h ist.



imenteller Teil. p-Phenylendiamin (1 Mol.) kondensiert sich mit  
bernsteinsäureester (1 Mol.) in sd. Eisessiglg. zu p-Phenylendis-  
Dimethylpyrrol-3,4-dicarbonsäure] (IV), weiße Schuppen aus A.,  
72 bis 173°, ll. in A., Aceton, Bzl., l. in Ä., CS<sub>2</sub>, wl. in P. Ä. Aus  
bernsteinsäureester und o-Acetyl-m-toluylendiamin, (CH<sub>3</sub>:NH.CO  
NH<sub>2</sub> = 1:2:4), wurde so 1-[4-Methyl-3-acetylamidophenyl]-  
dimethylpyrrol-3,4-dicarbonsäureester, C<sub>21</sub>H<sub>26</sub>O<sub>5</sub>N<sub>2</sub>, erhalten, Smp.  
121°, ll. in Aceton, Eisessig, Chlf., wl. in Ä. und P. Ä. Die  
nsation des p-Acetyl-m-toluylendiamins, (CH<sub>3</sub>:NH<sub>2</sub>:NH.CO.CH<sub>3</sub>  
2:4), führte zu dem der Formel II entsprechenden 1-[2-Methyl-  
lamidophenyl]-2,3-dimethylpyrroldicarbonsäureester, C<sub>21</sub>H<sub>26</sub>O<sub>5</sub>N<sub>2</sub>,  
60°, l. wie die isomere Verb.

arbenfabriken vorm. Friedr. Bayer u. Co. in Elberfeld.  
ren zur Darstellung einer Monosulfosäure des Monacet-α, α<sub>2</sub>-  
ylendiamins. [D. R.-P. Nr. 109 609] <sup>1)</sup>. — Man erhält die Mono-  
erb. der α, α<sub>2</sub>-Naphtylendiamin-β<sub>3</sub> (β<sub>4</sub>)-sulfosäure in glatter Weise  
Einw. der theoretischen oder nahezu theoretischen Menge von  
äureanhydrid auf die sulfosauren Salze in wäss. Lsg. Die Eigen-  
en der so hergestellten Verb. stimmen mit den in den Patenten  
354 <sup>2)</sup> und Nr. 74 177 <sup>3)</sup> für sie angegebenen überein. Die Säure  
r Herstellung von Azofarbstoffen Verwendung finden. Oett.

Walther Löb. Über die elektrolytische Darstellung des Benzidins <sup>4)</sup>.  
i der Umlagerung des Hydrazobenzols zu Benzidin bei Ggw. von  
entsteht immer neben Benzidinsalz Diphenylinsalz. Es wurde  
t, ob die Ausbeute an Benzidinsalz sich erhöhen ließ, wenn das  
obenzol in kleineren Mengen, wie es bei der elektrolytischen  
tion aus Nitrobenzol entsteht, der Einw. der Säure dargeboten

Patentbl. 21, 568. — <sup>2)</sup> Daselbst 14, 243. — <sup>3)</sup> Daselbst 15, 419; vgl.  
1894, S. 1330. — <sup>4)</sup> Ber. 33, 2329—2333.  
esber. f. Chemie für 1900.

wird. Wegen der zahlreichen Nebenrkk. bei der elektrolitischen Reduktion des Nitrobenzols in saurer Lsg. erwies es sich vorteilhaft, das Nitrobenzol zunächst in alkalischer Lsg. zu Azo- oder Azoxybenzol zu reduzieren, diese in saurer Lsg. in Hydrazobenzol und Benzidin überzuführen. Die Reduktion des Azobenzols zu Benzidin geschah in einer Lsg. von Azobenzol in 150 ccm A. + 20 g  $H_2SO_4$  bei 20 bis 30° unter Verwendung einer Quecksilberkathode mit einer Stromdichte von 3 bis 5 A./100 qcm mit etwa 2,5 bis 3 Amp.-Stunden. Die Ausbeute an Benzidin betrug 80 Proz. der Theorie. Zur Reduktion des Nitrobenzols zu Azobenzol wird eine Lsg. von 10,8 g Nitrobenzol in 100 ccm A. + 2 g Na-Acetat bei 3 bis 5 Amp. mit 9 Amp.-Std. elektrolysiert. Anodenfl. dient  $Na_2SO_4$ -Lsg. Sobald die Azophase erreicht ist, wird 20 ccm  $H_2SO_4$  in 50 ccm A. zugesetzt und, wie oben, weiter zur Reduktion. Ausbeute 76 bis 80 Proz. — In wäss. alkalischer Suspension von Nitrobenzol zu Nitrosobenzol und weiter zu Phenylhydroxylamin, deren Zusammentritt zu Azoxybenzol erfolgt, bevor aus dem Phenylhydroxylamin Anilin entstehen kann. Zur Ausführung der Elektrolyse werden 10 g Nitrobenzol in 80 ccm 2- bis 4%iger wäss. Alkalialkalisalzlg. suspendiert und unter Rühren bei 5 bis 7 Amp. mit 10 Amp.-Std. red. (Ausbeute 90 Proz. der Theorie). Analog wurde auch aus Toluol *o*-Azoxytoluol, Smp. 59 bis 60°, erhalten. Aus Azoxybenzol wird unter den für das Azobenzol geschilderten Bedingungen Benzidin erhalten, einer Ausbeute von 80 bis 82 Proz. der Theorie entsprechend.

Walther Löb. Über die elektrolitische Darstellung von Benzidin. — Es handelt sich in dieser Arbeit um eine ausführlichere Beschreibung des vom Vf. schon an anderer Stelle<sup>2)</sup> beschriebenen Verfahrens der elektrolitischen Darst. von Benzidin nebst Abbildung des verwendeten App. Nach Vf. kann bei der gewählten Methode der Darstellung von Benzidin in saurer Lsg. die Umlagerungsgeschwindigkeit von Azobenzol in Benzidin durch Zugabe von Hydrazobenzol, das in einem bestimmten Verhältnis zur Azobenzol-Lsg. zugegeben wird, auf eine bestimmte Reaktionsgeschwindigkeit gebracht werden, so daß Hydrazobenzol nach seiner Entstehung zu Benzidin umgelagert und die Umlagerung von Azobenzol zurückgedrängt wird. Bei der sauren Reduktion des Nitrobenzols geht nicht vom Nitrobenzol aus, sondern man muß Azo- oder Azoxybenzol, die leicht in Alkali- oder Alkalisalzlg. mit vorzüglicher Ausbeute sich bereiten lassen, als Ausgangsmaterial wählen. Diese gehen bei der Reduktion in saurer Lsg. mit 80 Proz. Ausbeute Benzidin. Elektroden benutzte Vf. solche aus Hg. Um die Stromausbeute zu erhöhen, empfiehlt sich die Anwendung einer Rührvorrichtung.

Paul Cohn. Über *o,o*-Dichlorbenzidin<sup>3)</sup>. — *o,o*-Dichlorbenzidin,  $C_{12}H_{10}Cl_2N_2$ , wird am besten durch Einw. von NaClO auf Diacetat in schwefelsaurer Lsg. und Verseifen der Diacetverb. mit HCl dargestellt. hellbraune Nadeln, Smp. 132 bis 133° (aus A.). Dieselbe Dichlorbase wird durch Reduktion von *o*-Nitrochlorbenzol mit Zn und Salzsäure-Lauge zur Hydrazoverb. und Umlagerung derselben mit HCl dargestellt, wodurch sie als Di-*o*-derivat charakterisiert ist. Chlorhydrat,  $C_{12}H_{10}Cl_2N_2 \cdot 2HCl$ , ll. in A., wl. in W., unl. in Bzl. Platinat, gelber Niederschlag.

<sup>1)</sup> Zeitschr. Elektrochem. 7, 320—328, 333—338. — <sup>2)</sup> Ber. 33, vorstehendes Referat. — <sup>3)</sup> Ber. 33, 3551.

W. Sulfat, hellbraune Kristalle, wl. in heißem W. *Dibenzoyldimethanidin*,  $C_{26}H_{18}Cl_2O_2N_4$ , Nadeln aus Xylol, Smp. 265°. Durch Lösung von o,o-Dichlorbenzidin mit Naphtionsäure entsteht ein roter Farbstoff, der Wolle in blautichig roten Tönen anfärbt; wird von Säure nicht verändert.

*Stlm.*

Martin Freund und Rob. Niederhofheim in Frankfurt a. M. bereiten zur Darstellung von p-Diamidostilben. [D. R.-P. Nr. 115287]<sup>1)</sup>. Dinitrostilben wird glatt und in guter Ausbeute zu p-Diamidostilben. Bei Verwendung von  $Na_2S$  oder  $K_2S$  in wäss. Lsg. als Reduktionsmittel.

*Oett.*

Farbwerke vorm. Meister, Lucius u. Brüning in Höchst a. M. bereiten zur Darstellung von Diphenylmethanderivaten. [D. R.-P. Nr. 77718]<sup>2)</sup>. — o- oder p-Amidobenzylanilin, ihre Homologen und Derivate werden mit Salzen von Homologen des Anilins, mit sekundärer oder tertiärer Basen oder von m-Diaminen, deren Amidogruppe frei ist, erhitzt. Die so erhaltenen Dimethanderivate sind in W. so gut wie unl., l. in allen gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln außer Ligroin. Sie wurden zum Teil kristallin, zum Teil als Öle oder amorphe Körper erhalten.

*Oett.*

Farbwerke vorm. Meister, Lucius u. Brüning in Höchst a. M. bereiten zur Darstellung von Alkylderivaten des p-Amidobenzylanilins seiner Homologen. [D. R.-P. Nr. 108064]<sup>3)</sup>. — Die Anhydroform der primären aromatischer Amine reagieren bei Ggw. von salzbildenden Amin nicht nur mit primären Aminen, sondern auch mit deren Alkylderivaten unter Bildung alkylierter Amidobenzylaniline:  $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N + C_6H_5 \cdot NR_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot C_6H_5 \cdot NR_2$ . Die erhaltenen Alkylamine dienen zur Darstellung von Triphenylmethanfarbstoffen nach dem Verfahren des Patents Nr. 107718<sup>4)</sup>.

*Oett.*

Farbwerke vorm. Meister, Lucius u. Brüning in Höchst a. M. bereiten zur Darstellung von in der  $CH_2$ -Gruppe substituierten Amidoliphyllaminen und Homologen. [D. R.-P. Nr. 106497]<sup>5)</sup>. — Man erhält in der  $CH_2$ -Gruppe substituierte Amidobenzylaliphylamine und Alkylamine durch Behandlung der Anhydroverbb. aromatischer Aldehyde mit primären Basen mit aromatischen, in der p-Stellung freien Aminen oder aus wäss. von Salzen dieser Amine in der Kälte. Angewendet wurden Benzaldehyd und die drei Nitrobenzaldehyde und Anilin oder o-Toluidin.

$H_2C=CH \cdot N \cdot C_6H_5 + C_6H_5 \cdot NH_2 = C_6H_5 \cdot CH(NHC_6H_5)(C_6H_5 \cdot NH_2)$ .

Die erhaltenen Basen sind in der Wärme dickflüssige Öle, welche beim Erhitzen schnell zähflüssig werden. Nur die aus p-Nitrobenzaldehyd, o-Nitrobenzaldehyd und o-Toluidin erhaltenen Prodd. sind kristallharte Körper von schwefelgelber Farbe und dem Smp. 148–153°.

*Oett.*

Paul Cohn und Armin Fischer. Über die Darstellung von Dimethanderivaten aus p- und o-Aminobenzylanilin, sowie deren Alkylderivaten. [D. R.-P. Nr. 107718 beschrieben]. — Es wurden die im D. R.-P. Nr. 107718 beschriebenen Alkylamine näher untersucht, nach denen sich durch Einw. der Anhydro-

<sup>1)</sup> Patentbl. 21, 1561. — <sup>2)</sup> Daselbst, S. 218. — <sup>3)</sup> Daselbst, S. 271. — <sup>4)</sup> Daselbst, S. 218; vgl. vorstehendes Referat. — <sup>5)</sup> Patentbl. 21, 5. — <sup>6)</sup> Ber. 1896—2592.



formaldehydverb. primärer Amine auf freie Amine oder deren hydrate als Zwischenprodd. Aminobenzylbasen gewinnen lassen. weiter durch Behandlung mit den Chlorhydraten verschieden mit freier p-Stellung in Diphenylmethanbasen übergeführt werden. *Diaminophenyltolylmethan*,  $\text{NH}_2^4 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_2^1 \cdot \text{C}_6\text{H}_3 \cdot \text{CH}_3^3 \cdot \text{NH}_2^2$ , dargestellt durch Erwärmen von 75 g *p*-Aminobenzylanilin, o-Toluidin, 150 g HCl (D. 1,19) und 1400 g W.; gelb gefärbte drusen aus A., Smp. 127 bis 128°, ll. in A., Ä., Bzl., Chlf., u. die wäss. Lsg. des Chlorhydrats färbt sich mit  $\text{FeCl}_3$  himmelblau. *Triaminophenyltolylmethan*,  $\text{NH}_2^4 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_2^1 \cdot \text{C}_6\text{H}_2 \cdot \text{CH}_3^3$ , gelbe Kristalle, Smp. 139 bis 140°, ll. in A., Bzl., Chlf., wl. in Ä. — *p*-Amino-*m*-xylyl-*p*-toluidin,  $\text{CH}_3^4 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NH}^1 \cdot \text{CH}_2^1 \cdot \text{C}_6\text{H}_3 \cdot \text{CH}_3^3$ , weiße Kristalle aus A., Smp. 93 bis 94°. — *Triaminoditoluidin*,  $\text{NH}_2^4 \cdot \text{CH}_3^3 \cdot \text{C}_6\text{H}_3 \cdot \text{CH}_2^1 \cdot \text{C}_6\text{H}_2 \cdot \text{CH}_3^3 \cdot (\text{NH}_2)_2^{4,6}$ , gelbe Nadeln aus A., Smp. 163°, ll. in Ä., Bzl., Chlf., wl. in A. — *p*-Dimethylaminotoluidin,  $(\text{CH}_3)_2\text{N}^4 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_2^1 \cdot \text{NH}^1 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_3^4$ , wird dargestellt durch Eintragen eines Gemisches von 170 g Dimethylanilin und 96 g *p*-Toluidin in 40 g Anhydroformaldehyd-*p*-toluidin und Abdestillieren des überschüssigen Dimethylanilins mit Wasserdampf; Kristalle aus A., Smp. 105 bis 106°. Chlorhydrat bildet, aus alkoh. Lsg. mit Ä. gefällt, weiße Nadeln. — *as*-Dimethyldiaminodiphenylmethan,  $(\text{CH}_3)_2\text{N}^4 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NH}_2^4$ , weiße Kristalle aus A., Smp. 90 bis 91°, ll. in Ä., Bzl. — *as*-Dimethyldiaminophenyltolylmethan,  $(\text{CH}_3)_2\text{N}^4 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_3^3 \cdot \text{NH}_2^4$ , grauweiße Nadeln aus A., Smp. 92 bis 93°, ll. in Ä., Chlf. — *as*-Dimethyltriaminophenyltolylmethan,  $(\text{CH}_3)_2\text{N}^4 \cdot \text{C}_6\text{H}_2 \cdot \text{CH}_3^3 \cdot (\text{NH}_2)_2^{2,4}$ , gelbliche Kristalle aus A., Smp. 112 bis 113°, ll. in Ä., Bzl., Chlf. — *p*-Diäthylaminobenzyl-*p*-toluidin,  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{N}^4 \cdot \text{CH}_2^1 \cdot \text{NH}^1 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_3^4$ , Prismen, Smp. 59 bis 60°, ll. in A., Bzl. — *o*-Amino-*m*-xylyl-*p*-toluidin,  $\text{CH}_3^3 \cdot \text{NH}_2^6 \cdot \text{C}_6\text{H}_3 \cdot \text{CH}_2^1 \cdot \text{NH}^1 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_3^4$ , weiße Blättchen aus A., Smp. 87°, ll. in Chlf., Ä., Bzl., u. die wäss. Lsg. färbt sich mit  $\text{FeCl}_3$  weinrot. *Triaminoditolylmethan*,  $\text{NH}_2^4 \cdot \text{C}_6\text{H}_3 \cdot \text{CH}_2^1 \cdot \text{C}_6\text{H}_2 \cdot \text{CH}_3^3 \cdot (\text{NH}_2)_2^{4,6}$ , gelbe Kristalle, Smp. 154 bis 155°, ll. in Ä., Bzl., Chlf., wl. in A.

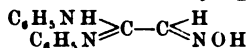
W. S. Mills. Über Diphenyl- und Dialphyläthylendiamin Nitroderivate, Nitrate und Mercurichloride<sup>1)</sup>. — Wird Diphenyläthylendiamin in Eisessig gelöst und mit konz.  $\text{HNO}_3$  versetzt, so tritt Nitrierung statt unter Bildung von Tetranitrodiphenyläthylendiamin  $[\text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)_2]_2$ . Aus Nitrobenzol kristallisiert, schm. dieses bei 308° und ist identisch mit dem von Jedlicka<sup>2)</sup> aus 2,4-Brombenzol und Äthylendiamin dargestellten Prod. vom Smp. 302°. Daneben bildet sich noch ein zweites isomeres Tetranitrodiphenyläthylendiamin vom Smp. 85°, welches durch W. aus der Mutterlauge abgeschieden werden kann und beim Kochen mit Aceton sich in das Isomeres umwandelt. Di-o-tolyläthylendiamin gibt beim Nitrieren nitrodi-o-tolyläthylendiamin,  $\text{C}_2\text{H}_4[\text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_2(\text{NO}_2)_2\text{CH}_3]_2$ , vom Smp. 79°. Beim Erhitzen mit Essigester erhält man ein gelbes Isomeres vom Smp. 170 bis 180°, welches wahrscheinlich ein isomeres Tetranitrodiphenyläthylendiamin ist.

<sup>1)</sup> Chem. Soc. J. 77, 1020—1024. — <sup>2)</sup> J. pr. Chem. [2] 48, 207. — f. 1893, S. 1100.

*tolyläthylendiamin* darstellt. Di-*m*-tolyläthylendiamin gibt beim Erhitzen *Tetranitro-m-tolyläthylendiamin* vom Smp. 57°. Durch partielle Reduktion von Di-*p*-tolyläthylendiamin entsteht *Dinitrodi-p-tolyläthylendiamin*,  $C_8H_4(NHC_6H_3NO_2CH_3)_2$ , in feinen, orangeroten Kristallen vom Smp. 195 bis 196°, welches mit dem aus Äthylenbromid und *m*-Nitroäthylenamin erhaltenen identisch ist. *Diphenyläthylendiaminnitrat*,  $C_6H_5CH_2CH_2NH_2 \cdot 2HNO_3$ , Nadeln vom Smp. 164,5°. *Di-o-tolyläthylendiaminnitrat*,  $C_6H_4(NHC_6H_4CH_3)_2 \cdot 2HNO_3$ , Nadeln, Smp. 152°. *Di-p-tolyläthylendiaminnitrat*, Nadeln, Smp. 166,5°. *Di-m-tolyläthylendiaminnitrat*, Nadeln, Smp. 153°. Zur Darst. der *Mercurichloride* vereinigt man äquivalente Mengen der Basen in alkoh. Lsg. mit  $HgCl_2$ . *Diphenyläthylendiaminmercurichlorid*,  $C_6H_5CH_2CH_2NH_2 \cdot HgCl_2$ , rhombische Platten, Smp. 133°. *Di-o-tolyläthylendiaminmercurichlorid*, rhombische Platten, Smp. 133°. *Di-p-tolyläthylendiaminmercurichlorid*, federartige, farblose Kristalle, Smp. 133°. *Di-m-tolyläthylendiaminmercurichlorid*, nadelige Rosetten, Smp. 129 bis 80°. Bsch.

K. Merz und H. Strasser. Über die Einwirkung von Tetramethyldibenzophenon auf  $\alpha$ -Dinaphtylbenzidin<sup>1)</sup>. — *Tetramethyldiamidobenzophenon* geht bei Einw. von  $\alpha$ -Dinaphtylbenzidin nicht etwa unter Abspaltung von H aus je einem Naphtylkomplex in ein fuchsinartiges Prod. über, sondern es entsteht auch bei Verwendung eines Überschusses der Base nur die Verb.  $C_{44}H_{43}N_4Cl = C_{10}H_7 \cdot NH \cdot C_{12}H_8 \cdot NHCl : C_{10}H_6 \cdot NH_2 \cdot N(CH_3)_2$ , indem nur ein Naphtylkomplex in Rk. tritt. Die Bildung des Prod. geschieht in geschmolzenem Naphtalin durch  $POCl_3$  bei 100 bis 115°. Die Schmelze wird mit Bzl. + Toluol ausgekocht, mit  $HCl$  aufgenommen und mit W. gefällt, bis im Filtrat durch  $NH_3$  ein unangegriffenes Keton mehr abgeschieden wird. Kupferfarbige, glänzende Masse. Bsch.

Ch. Rud. Geigy u. Co. in Basel. Verfahren zur Darstellung von Isonitrosoäthyldiphenylamidin. [D. R.-P. Nr. 113848]<sup>2)</sup>. — Durch Einwirkung von Chloral oder Chloralhydrat auf Anilin erhält man Trichloräthylendiphenylamin. Nimmt man jedoch die Rk. bei Ggw. von salzsaurem Hydroxylamin vor, so bildet sich Trichloräthylaldoxim, welches mit Anilin in der Weise reagiert, daß alle drei Cl der Methylgruppe in Rk. treten, hingegen die Aldehydgruppe nicht in Rk. tritt. Als schließl. Endprod. erhält man *Isonitrosoäthyldiphenylamidin*:



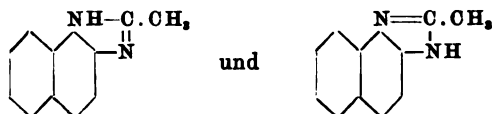
Prod. gibt beim Erwärmen mit konz.  $H_2SO_4$  unter Abspaltung von  $H_2$  ein Isatinderivat, welches seinerseits glatt in Isatin oder Indigo überwandelt werden kann. Oett.

K. Merz und H. Strasser. Diamidiertes Dixenylamin<sup>3)</sup>. — Beim Erhitzen von Benzidin und Benzidinchlorhydrat auf 280 bis 300° wird unter Abspaltung von  $NH_3$  *Diamidodixenylamin*,  $C_{24}H_{21}N_3 = NH(C_{12}H_8NH_2)_2$ , gebildet:  $C_{12}H_8(NH_2)_2 + C_{12}H_8(NH_2)_2 \cdot 2HCl = NH_3 + C_{24}H_{21}N_3$ . Bei der Rk. ist Luft durch Überleiten von Leuchtgas auszuweichen. Bei andauerndem Erhitzen geht die Rk. weiter und es ent-

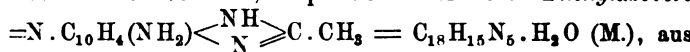
<sup>1)</sup> J. pr. Chem. [2] 61, 107—109. — <sup>2)</sup> Patentbl. 21, 1318. — <sup>3)</sup> J. pr. Chem. [2] 61, 103—107.

stehen unter  $\text{NH}_3$ -Abspaltung kompliziertere Prodd. Das über Benzidin wird aus der Schmelze durch heißes W. und wenig ausgelaugt. Den Rückstand destilliert man bei 3 mm Druck 370 bis 390° übergehende Destillat erschöpft man mit Ä., nochmals und kristallisiert aus Bzl. Feine weiße Blättchen. geschlossenen Schmelzröhrchen 220 bis 221°. Die Salze sind *Diamidodixenylaminchlorhydrat*,  $\text{C}_{24}\text{H}_{21}\text{N}_5 \cdot 2\text{HCl}$ , wird aus Bzl.-Lsg. der Base durch verd. HCl gefällt.

R. Meldola und L. Eynon. Amidoamidine der Naphtalinreihe (Dritte Mitteilung über Anhydrobasen<sup>1)</sup>). — Bei Untersuchung der Azoderivate des Äthenyltriamidonaphtalins wurde gefunden, daß das Äthenyltriaminonaphtalin von Markfeldt<sup>2)</sup> und das von M. Streatfield<sup>3)</sup> nicht dieselben, sondern isomere Phenylazoderivate sind. Es hat sich ergeben, daß auch die zugrunde liegenden Basen nicht dieselben sind, sondern isomere sind. Beide leiten sich aus demselben *Dinitroacetnaphtalid* ab; die Isomerie kann also nur in der verschiedenen Wirkung des Reduktionsmittels (Sn und Fe) begründet worden sein. Vff. geben den beiden Verbb. die folgenden Konstitutionsformeln:



*Äthenyltriaminonaphtalin* (Markfeldt), schwach gefärbte Nadeln, Schmp. 84 bis 85°, enthält 2  $\text{H}_2\text{O}$ . Das wasserfreie Prod. sintert bei 135°. Ammoniakalische Ag-Lsg. erzeugt einen Niederschlag. Es ist basischer als das Isomere. *Monochlorhydrat*,  $\text{C}_{12}\text{H}_{11}\text{N}_3 \cdot \text{HCl}$ , kleine Nadeln aus W., Smp. 282°. *Dichlorhydrat*,  $\text{C}_{12}\text{H}_{11}\text{N}_3 \cdot 2\text{HCl}$ , gelbliche Nadeln, geht bei 150 bis 160° unter Abspaltung von 1 Mol. HCl in das Monochlorhydrat über. Die isomere Base bildet Chlorhydrate,  $\text{C}_{12}\text{H}_{11}\text{N}_3 \cdot 2\text{HCl} + \frac{1}{2} + \frac{1}{2}$  und  $+ 2\text{Mol. H}_2\text{O}$ . *Sulfat*,  $\text{C}_{12}\text{H}_{11}\text{N}_3 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , Nadeln aus W., verliert beim Erhitzen 2 Mol.  $\text{H}_2\text{O}$ , während das isomere Salz bei 220° noch  $\frac{1}{2}$  Mol. zurückhält. *Nitrat*,  $\text{C}_{12}\text{H}_{11}\text{N}_3 \cdot \text{HNO}_3 \cdot \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$ , Nadeln aus W. *Pikrat*,  $\text{C}_{12}\text{H}_{11}\text{N}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ , rundliche, gelbe Nadeln, Smp. 228 bis 236°. Das isomere Salz bildet kein einheitliches Pikrat. Das Acetylderivat von Markfeldt wird nicht l. in W. *Chlorhydrat*,  $\text{C}_{14}\text{H}_{15}\text{ON}_3 \cdot \text{HCl} \cdot \text{H}_2\text{O}$ , silberglänzende Nadeln aus A., Smp. 280°. *Pikrat*,  $\text{C}_{14}\text{H}_{15}\text{ON}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ , gelbe Nadeln aus A., Smp. 280°. *Zers.* Das Acetylderivat der isomeren Base  $\text{C}_{14}\text{H}_{15}\text{ON}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  nicht rein erhalten werden. Weiße Blättchen, Smp. etwa 281°. *Chlorhydrat*,  $\text{C}_{14}\text{H}_{15}\text{ON}_3 \cdot \text{HCl} \cdot \text{H}_2\text{O}$ , weiße Nadeln, verliert bei 280° unter Zers. *n-Methylacetylderivat* (M.),  $\text{C}_{15}\text{H}_{15}\text{ON}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , Ag-Salz der Acetylverb. durch Erwärmen mit Jodmethyl im geschlossenen Röhren aus verd. A., Smp. 256° unter Zers. *Phenylazoverb.*



<sup>1)</sup> Chem. Soc. J. 77, 1159—1174. — <sup>2)</sup> Ber. 31, 1174; JB. f. 1887, S. 939.  
— <sup>3)</sup> Chem. Soc. J. 51, 691; JB. f. 1887, S. 939.

Diazobenzolchlorid in Ggw. von Natriumacetat. Rote Nadeln aus mp. 220 bis 221°. Mit Essigsäureanhydrid bildet sich das *Acetyl-*  
 $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N} : \text{N} \cdot \text{C}_{10}\text{H}_4(\text{NH} \cdot \text{C}_2\text{H}_5\text{O}) < \begin{smallmatrix} \text{NH} \\ \text{N} \end{smallmatrix} > \text{C} \cdot \text{CH}_3 \cdot \text{C}_2\text{H}_5\text{O}$ , läng-  
 orangefarbige Tafeln aus A. Bei 150° entweicht der Kristall-  
 bl. Smp. 253 bis 254°. Mit Zn + Essigsäure in alkoh. Lsg.  
 ht eine *Hydrazoverb.* vom Smp. 245 bis 250°. Die *Phenylazoverb.*  
 omeren Base ist schon früher beschrieben. Kristalle aus Amyl-  
 ol oder Anilin + Toluol mit 1 Mol. H<sub>2</sub>O. Dunkelviolette, bronzefar-  
 nende Nadeln aus Anilin, Smp. 257 bis 260° unter Zers. *Chlorhydrat*,  
 N<sub>5</sub> · HCl · H<sub>2</sub>O. *Acetylderivat*, C<sub>20</sub>H<sub>17</sub>ON<sub>5</sub> · C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>O, braune Schuppen  
 Der Kristallalkohol ist ohne Zers. der Verb. nicht auszutreiben. *Bsch.*

### Phenole mit 1 At. Sauerstoff.

. F. Cross, E. J. Bevan und Th. Heiberg. Einwirkung von  
 stoffsuperoxyd auf ungesättigte Kohlenwasserstoffe<sup>1)</sup>. — Die Vff.  
 in einer früheren Mitteilung<sup>2)</sup> gezeigt, daß H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> in Ggw. von  
 alzen auf *Furfurol* einwirkt, und zwar zunächst unter Bildung  
 onoxyfurfurol und kleiner Anteile der entsprechenden Säure; im  
 en Verlaufe der Oxydation treten dann Ameisensäure und Essig-  
 unter gänzlicher Zerstörung des Ausgangsprod. auf. Bei der  
 en Ausdehnung der Versuche wurde gefunden, daß die Wirksames  
 Hyperoxyds an die Ggw. von Eisensalzen gebunden ist<sup>3)</sup>. Leitet  
 cetylen in verd. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Lsg., welche kleine Mengen FeSO<sub>4</sub> enthält,  
 let sich vorwiegend *Essigsäure* neben wenig *Acetaldehyd* und  
 lkohol. Aus *Benzol* und H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ist von Hoppe-Seyler<sup>4)</sup>, Leeds<sup>5)</sup>  
 encki<sup>6)</sup> bisher nur *Phenol* erhalten worden. Als die Vff. 10 g  
 mit der nach dem Verhältnis 2 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> : C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> berechneten und  
 0 ccm verd. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Lsg. schüttelten, trat nach Zusatz von 1,5 g  
 + 7 H<sub>2</sub>O bei 45° lebhafte Rk. ein. Es wurden isoliert: 1,5 g  
 , 3,5 g *Brenzkatechin*, etwas *Hydrochinon*, sowie eine *amorphe*  
 nz. Zurückgewonnen wurden 2,3 g Bzl. Die amorphe Substanz  
 anscheinend eine Hydroxylverb. mit 12 At. C dar, nimmt leicht  
 Br auf und liefert bei der Kalischmelze bei 200° *Brenzkatechin*  
 uptprod. Die ausgiebige Bildung von o-Dioxybenzol bei Einw.  
 O<sub>2</sub> auf Bzl. ist auf eine weitere Hydroxylierung von Phenol zu-  
 führen und ein Beweis dafür, daß das H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> bei der Oxydation  
 sweise solche C-Atome angreift, welche neben den höchstoxydierten  
 nen des Mol. stehen. *Bsch.*

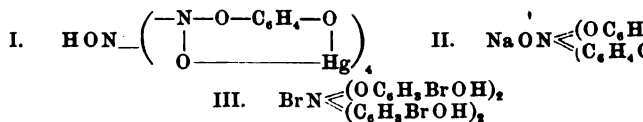
. Candussio. Über ein neues Reagens auf Phenolverbindungen<sup>7)</sup>.  
 Reagens auf ein- und mehrwertige Phenole wird eine mit 10  
 Proz. NH<sub>3</sub> versetzte Lsg. von *Kaliumferricyanid* empfohlen. Eine  
 e enthält die bei Prüfung von 18 Phenolen mit dieser Lsg. er-

Ber. 33, 2015—2018. — \*) Chem. Soc. J. 75, 747; vgl. JB. f. 1899,  
 — \*) Vgl. Fenton, Chem. Soc. J. 65, 899; 67, 48; 69, 546; vgl. JB.  
 S. 1023; f. 1893, S. 1238; f. 1896, S. 163. — \*) Ber. 12, 1552. — \*) Ber.  
 — \*) Dasselbst, S. 1144; vgl. JB. f. 1879, S. 189; f. 1881, S. 335. —  
 nikerzeit. 24, 299—301; Pharm. Post 33, 317—321.

haltenen Ergebnisse. Das neue Reagens gibt z. B. mit *C* und *käuflichem Guajacol* einen braunen, mit  $\beta$ -Naphthol einen roten, mit *Thymol* und *Morphin* einen weiß-gelblichen, mit *schem Guajacol* einen fleischfarbenen, mit *Eugenol* einen Niederschlag. *Thymol* gibt mit  $\text{FeCl}_3$  einen in A. l., mit *K* cyanid einen in A. unl. Niederschlag, *Eugenol* verhält sich u. Die Kaliumferricyanidlsg. kann bei alkalischen oder schwach ohne vorherige Neutralisation angewandt werden. Reduzieren wirken auf die Rkk. des Kaliumferricyanids mit den Ph störend ein.

Alfred C. Chapman. Eine neue Farbenreaktion zur U dung zwischen gewissen isomeren Allyl- und Propenylphenol. Zur Ausführung dieser Rk. löst man 1 ccm des zu prüfenden in 5 ccm Essigsäureanhydrid und gibt etwas geschmolzenes Z einen Tropfen konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  hinzu. Die hierbei eintretenden K sind für Eugenol, Isoeugenol, Safrol, Isosafrol, Estragol un beschrieben.

Wilhelm Vaubel. Zur Kenntniss der Millonschen Rea Alle p-substituierten Verb. geben die Millonsche Rk. Auch das Vorhandensein eines Substituenten in o-Stellung das Auf Rk. noch nicht, o-substituierte Phenole geben sie jedoch ni In m-Stellung einmal substituierte Körper geben die Rk. no substituierte Verb. aber nicht mehr. Das Millonsche Reage neben etwas  $\text{HNO}_3$  hauptsächlich Mercuronitrat und Stickoxyd. nitrat allein vermag nur verschiedenartige Hg-Verb. zu erzeug oxyd unter gleichzeitiger Einw. von Luftsauerstoff erzeugt bei A von Phenolen, Phenolsulfosäuren usw. stark gefärbte zersetzlich verb. Die echten Millon-Körper lösen sich im Gegensatz anderen „Nitrosoverb.“ in  $\text{NaOH}$  meist unter Beibehaltung Farbe, die Nitrosokörper geben mit  $\text{NaOH}$  eine gelbe Färb der Einw. von Millonschem Reagens auf Phenol bildet sich di



diese wird beim Erhitzen mit  $\text{NaOH}$  in eine in  $\text{NaOH}$  mit r Farbe l. Verb. (II), die durch Säuren ausgefällt werden kann, ü Die Verb. II geht durch Einw. von  $\text{Br}$  in die Verb. (III) über den Naphtholen liefert nur das  $\beta$ -Naphthol ein dem aus Phen lichen ähnliches Prod. Alle übrigen untersuchten Naphtholderiv dagegen Nitrosoverb.

W. Vaubel. Über die bei der Jodierung der Phenole ent Körper <sup>3)</sup>. — Die früheren Arbeiten <sup>4)</sup> über die Einw. von J au werden zusammengestellt und im Anschluß hieran Untersucht

<sup>1)</sup> Analyst 25, 313—314. — <sup>2)</sup> Zeitschr. angew. Chem. 1900, S. 1 — <sup>3)</sup> Chemikerzeit. 24, 1059—1060, 1077—1078. — <sup>4)</sup> Ann. Chem. 120 221; Ber. 11, 557; JB. f. 1878, S. 590; Ber. 22, 2318; JB. f. 1889 Ber. 23, 2753; JB. f. 1890, S. 2495; Ber. 23, 2761; JB. f. 1890, S.



erhalten des Phenols in Bicarbonatlg. gegen J-KJ mitgeteilt. Es  
 n so ganz andere Resultate erhalten, als bei den Versuchen von  
 merer und Benzinger, welche Sodalg., und denen von Mes-  
 r und Vortmann, welche Alkalilsg. anwandten. Beim Ein-  
 von J-KJ-Lsg. in eine Lsg. von *Phenol* in konz. Bicarbonatlg.  
 erwärmen auf 25° scheidet sich ein grauweißer Körper aus, der  
 iterem J-Zusatz in einen roten Körper übergeht und durch Be-  
 ngung mit alkoh. KOH in einen weißen Körper umgewandelt wird.  
 ote, in W. unl. Körper mit 64,7 Proz. J entspricht der Formel  
 $\text{J}_4\text{O}_3$ , einer Verb., in der drei Phenolreste in geeigneter Weise ge-  
 n sind. Jeder der drei Phenolreste ist einmal mit J substituiert,  
 nem derselben ist auch der H des OH besetzt. Mit Zn-Staub in  
 ch-alkoh. Lsg. red., geht die Verb.  $\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{J}_4\text{O}_3$  in die Verb.  $\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{O}_3$ ,  
 llich-braunes Pulver vom Smp. 74 bis 76°, über, aus der sich  
 Einw. von Bromid-Bromat-Lsg. ein *Monobromderivat*,  $\text{C}_{18}\text{H}_{17}\text{BrO}_3$ ,  
 86 bis 88°, erhalten läßt. — Die erhaltenen Resultate werden be-  
 um die auch von anderen Forschern beobachtete Umwandlung  
 sten Jodkörper in weiße, sowie die Bildung eines Diphenolprod.  
 n Versuchen von Kaemmerer und Benzinger zu erklären. —  
 dem Phenol wurden noch eine Reihe anderer Phenolderivate  
*ylsäure*, *m-Kresol*, *o-Kresoldibromid*, *o-* und *p-Nitrophenol*, *Tyrosin*)  
 triumbicarbonatlg. mit J behandelt, wobei ebenfalls eine Zu-  
 enlagerung verschiedener Phenolreste stattfindet. Die neu dar-  
 ten Körper sind, zusammen mit den von anderer Seite erhalte-  
 nach J-Gehalt und Darstellungsweise geordnet, in einer Tabelle  
 igt. Se.

K. Fosse. Über die Acetale der Phenole<sup>1)</sup>. — Beim Erhitzen  
 Moll. Phenol mit 2 Moll. KOH in wäss. Lsg., 1 Mol. Äthyliden-  
 und A. im Rohr auf 120°, nachherigem Behandeln mit KOH  
 A. und Verdampfen der äth. Lsg. entsteht das *as-Äthylidendioxy-*  
*yl*,  $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}(\text{OC}_6\text{H}_5)_2$ , ölige Fl. von aromatischem Geruch, Sd.<sub>27</sub>  
 is 176°, unl. in W. und Alkalien, l. in A., Bzl. und Ä. Bei der  
 fangung mit verd.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  entsteht Aldehyd und Phenol. Analog  
 sich das *Äthylidenacetal des  $\alpha$ -Naphthols*,  $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}(\text{OC}_{10}\text{H}_7)_2$ , schöne  
 se Nadeln, Smp. 117°, unl. in W. und Alkalien, l. in A. und Ä. Se.

Georgesco. Schwefligsäureäther der aromatischen Reihe<sup>2)</sup>. —  
 nylsulfonylchlorid,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_2\text{Cl}$ , wirkt auf Phenole in schwach alkali-  
 Lsg. bei gewöhnlicher Temperatur unter Bildung von aromatischen  
 fligsäureäthern ein. *Phenylsulfonsäure-o-kresoläther*,  $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4\text{O}$   
 $\text{C}_6\text{H}_5$ , Smp. 39 bis 40°; *Phenylsulfonsäure-o-xylenoläther*, Smp.  
 80°; *Phenylsulfonsäure-p-xylenoläther*, Smp. 51 bis 52°; *Phenyl-*  
*säurecarvacroläther*, Öl nicht destillierbar, Zers.; *Phenylsulfonsäure-*  
*coläther*, Smp. 51 bis 52°; *Phenylsulfonsäurekreosoläther*,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_2$   
 $\text{H}_2(\text{OCH}_3)(\text{CH}_3)$ , dunkelgelbes Öl; *Phenylsulfonsäureeugenoläther*,  
 lbes Öl; *Phenylsulfonsäurevanillinäther*, Smp. 68 bis 69°; *Phenyl-*  
*säuresalicylsäuremethylläther*,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_2 \cdot \text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4\text{COOCH}_3$ , Smp.

<sup>1)</sup> Compt. rend. 130, 725—727; Bull. soc. chim. [3] 23, 512—517. —  
 etinul Societății de Științe 8, 668—681; Ref. Chem. Centr. 71, 1, 543—544.

41 bis 42°; *Phenolphthaleindiphenylsulfonsäureäther*,  $(C_6H_5SO_2)_2 \cdot C-C_6H_4 \cdot CO \cdot O$ , Smp. 112 bis 113°; *Phenylsulfonsäuresaloläther*,  $-OC_6H_4 \cdot COOC_6H_5$ , Smp. 80 bis 82°; *Phenylsulfonsäuresalicyl*äther,  $C_6H_5SO_2-OC_6H_4 \cdot COH$ , Smp. 55°. Die nicht ölförmigen Äther scheiden sich aus A. in schönen Kristallen aus. Sehr leicht Verbb., nicht zers. durch  $K_2CO_3$ , zers. durch kochendes alk. Unl. in W. und Alkalien, l. in organischen Lösungsmitteln. — *Phenylsulfonchlorid und die Nitrophenole*. Mononitrophenol reagiert mit *sulfonchlorid* leicht, die Dinitrophenole schwieriger; Trinitrophenol und Trinitroresorcin gar nicht. *Phenylsulfonsäure-o-nitrophenoläther*, Kristalle aus A., Smp. 75°; *Phenylsulfonsäure-m-nitrophenoläther*, Smp. 73°; *Phenylsulfonsäure-p-nitrophenoläther*, Smp. 79 bis 85°; *Phenylsulfonsäuredinitrophenoläther*, Smp. 118°. *Phenylsulfonsäuredinitrophenoläther*,  $(NO_2)_2 \cdot C_6H_2(OSO_2C_6H_5)_2$ , Smp. 146°; *Phenylsulfonsäure-naphtoläther*, große, gelbe Kristalle, Smp. 117°. — III. *Phenylsulfonchlorid und die Phenolsäuren*. *Phenylsulfonsäuresalicylsäureäther*,  $-OC_6H_4-COOH$ , Smp. 128 bis 130°; *Gallussäuretriphenylsulfonäther*,  $COOH-C_6H_2(OSO_2C_6H_5)_3$ , Kristalle aus Essigsäure, Smp. 208°. — IV. *Phenylsulfonchlorid und Amidophenole*. p-Amidophenol liefert zwei Prodd.:  $C_6H_5SO_2O \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot SO_2 \cdot C_6H_5$  (Smp. 152°) und  $C_6H_5SO_2 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot OH$  (Smp. 125 bis 126°), Diamidophenol liefert zwei Körper, Smp. 191° (in Alkalien unl.), Smp. 142 bis 147° (in Alkalien l.);  $\beta$ -Amidonaphtol liefert den Körper  $NH_2 \cdot C_{10}H_6OSO_2 \cdot C_6H_5$ , Smp. 118 bis 119°.

E. Barral. Über ein allgemeines Verfahren zur Herstellung gemischten Kohlensäureäther der Phenole und der Alkohole (einige dieser Äther<sup>1)</sup>). — Bei der Darst. dieser Ä., besonders bei Anwendung polysubstituierter Phenole, kommen verschiedene in Betracht, deren Ergebnisse folgende sind: I. *Einw. von Kohlensäureäthylester auf Phenolalkali* gibt verschiedene, meist geringe Ausbeuten. — II. *Einw. von neutralen Phenolkohlensäureäthern auf Alkoholate* bei Ggw. schwacher Basen gibt keine Resultate. — III. *Einw. von Phenolalkali auf neutrale Phenolkohlensäureäther* gibt ebenfalls keine Resultate. — IV. *Phenolchlorcarbonate liefern mit Alkoholen bei Anwendung polysubstituierter Derivate wenig oder keine Ausbeute*. V. *Phenolchlorcarbonate mit Alkali-Alkoholaten* geben keine Ausbeute. VI. *Alkali-Alkoholate geben mit Phenol geringe Ausbeute*, wenn das Gemischte Äther fest ist, ziemlich gute, wenn er flüssig ist. — VII. *Phenolalkali in alkoh. Lsg.* — VIII. Die besten Resultate liefert die *Einw. von COCl<sub>2</sub> auf 1 Mol. Phenol in alkoh. Lsg. unter Zusatz von 1 Mol. Alkali*. Bei den letzten drei Methoden läßt man eine Lsg. von COCl<sub>2</sub> in Alkoh. zu dem Gemische von Phenol, A. und KOH tropfen, wobei die Temperatur 80° nicht übersteigen darf. Es wurden folgende Kohlensäureäther des Pentachlorphenols mit Alkoholen dargestellt: *Pentachlorphenolmethylcarbonat*,  $CO(OC_6Cl_5)(OCH_3)$ , farblos, Smp. 137°; *Pentachlorphenoläthylcarbonat*,  $CO(OC_6Cl_5)(OC_2H_5)$ , Smp. 137°.

<sup>1)</sup> Compt. rend. 131, 679—681; Bull. soc. chim. [3] 23, 814—818



e Prismen, Smp. 66°; *Pentachlorphenolpropylcarbonat*,  $\text{CO}(\text{OC}_6\text{Cl}_5)_2$ , kleine, glimmerartige, leicht perlmutterglänzende Kristalle, Smp. 58°; *Pentachlorphenolisopropylcarbonat*, kleine, blumenkohlartig angeordnete Kristalle, Smp. 58°; *Pentachlorphenolbutylcarbonat*,  $\text{CO}(\text{OC}_6\text{Cl}_5)_2$ , sehr dicke farblose Prismen, Smp. 59°; *Pentachlorphenolisobutylcarbonat*,  $\text{CO}(\text{OC}_6\text{Cl}_5)(\text{OC}_4\text{H}_9)_2$ , sehr dicke, abgeplattete, farblose N., Smp. 58°; *Pentachlorphenolisooctylcarbonat*,  $\text{CO}(\text{OC}_6\text{Cl}_5)(\text{OC}_8\text{H}_{17})_2$ , blumenkohlartig angeordnete Nadeln, Smp. 54°; *Pentachlorphenolnonylcarbonat*,  $\text{CO}(\text{OC}_6\text{Cl}_5)(\text{OC}_9\text{H}_{19})_2$ , ölig, in der Wärme zers.; *Pentachlorphenoldodecylcarbonat*,  $\text{CO}(\text{OC}_6\text{Cl}_5)(\text{OC}_{12}\text{H}_{25})_2$ , ölig, in der Wärme zers.; *Pentachlorphenolallylcarbonat*,  $\text{CO}(\text{OC}_6\text{Cl}_5)(\text{OC}_3\text{H}_5)_2$ , kleine, weiße, glimmerperlmutterglänzende Kristalle, Smp. 57°; *Pentachlorphenolbenzylcarbonat*,  $\text{CO}(\text{OC}_6\text{Cl}_5)(\text{OC}_7\text{H}_7)_2$ , kleine, weiße, blumenkohlartig angeordnete N., Smp. 116°. Wäss. Lsgg. von NaOH oder KOH wirken auf Verbb. in der Kälte nicht ein, beim Kochen findet eine sehr langsame Verseifung statt, rascher wirken die alkoh. Alkalilsgg. In wäss. Lsg. gemischten Carbonate ganz unl., sehr l. in A., Ä., Bzl. und in G., etwas weniger l. in P.Ä.

Se.

Leonhard Lederer in Sulzbach, Oberpfalz. Verfahren zur Darstellung von Oxyphenoxacetsäuren. [D. R.-P. Nr. 108 241]¹). — Durch Einwirkung von HCl auf alkoxylierte Phenoxacetsäuren bei gewöhnlicher Temperatur oder beim Erhitzen auf 100° entstehen Oxyphenoxacetsäuren, die eine vortreffliche therapeutische Wirkung besitzen.

Oett.

Henry Solomon Welcome in London. Verfahren zur Darstellung von Phenolester zweibasischer organischer Säuren. [D. R.-P. Nr. 1297]²). — Man erhält die Natriumsalze saurer Alkylester, indem man auf die Na-Verbb. aromatischer Phenole die Anhydride von Carbonsäuren einwirken läßt. Die Rk. wird in einer neutralen, wäss. Lsg. des Natriumphenolat oder des Anhydrid lösenden Fl. (Xylol, Toluol, etc.) durchgeführt.

$$\text{R}-\begin{array}{c} \text{CO} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CO} \end{array} \text{O} + \text{XONa} = \text{R}-\begin{array}{c} \text{COOX} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{COONa} \end{array}$$
In den meisten Fällen können die gebildeten Na-Salze leicht durch Auswaschen mit wäss. Lsg. der freien sauren Ester getrennt werden. Verd.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  fällt die Na-Salze zu leicht durch W. zers. wird, führt man die Rk. in Bzl. aus, so wird das Lösungsmittel ab und zers. das getrocknete Na-Salz durch W. Dargestellt wurden: Saure Phenolcamphersäure, Smp. 100°; Saure Phenolbernsteinsäure, Smp. 121 bis 122°; saure Phenolphthalsäure, Smp. 90°; saure Guajacolcamphersäure, Smp. 75°; saure Guajacolbernsteinsäure, Smp. 75°; saure Carvacrolcamphersäure, Smp. 120 bis 121°;  $\beta$ -Naphtholcamphersäure, Smp. 111°; *o*-p-Dibromphenolcamphersäure, Smp. 173°; *m*-Nitrophenolcamphersäure, Smp. 116 bis 150°.

Oett.

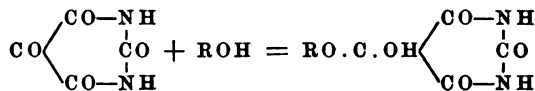
J. Fosse und J. Ettlinger. Einwirkung von Äthylidenchlorid auf Phenole³). — *as*-Äthyliden-*o*-dioxydikresol,  $\text{CH}_3-\text{CH}(\text{OC}_6\text{H}_4\text{CH}_3)_2$ , entsteht durch Einw. von Äthylidenchlorid auf *o*-Kresol. Farblose, ölige Flüssigkeit, Sdp.<sub>27</sub> 180 bis 185°, Sdp.<sub>16</sub> 173 bis 175°. Unl. in W. und Alkalien,

Patentbl. 21, 297. — \*) Daselbst, S. 868. — \*) Compt. rend. 130, 195; Bull. soc. chim. [2] 23, 517—519.

l. in A., Ä. und Bzl. — *as-Äthyliden-p-dioxydikresol* bildet s. seinem Isomeren, Farblose, ölige Fl., Sdp.<sub>27</sub> 200 bis 204°, gleichen Eigenschaften wie die o-Verb. — Das *Acetal des Resorcins* konnte auf demselben Wege nicht erhalten werden.

M. van Breukeleveen. Über einige kristallisierte Verbindungen des Succinimids mit Phenolen<sup>1)</sup>. — Läßt man eine heisse Mischung gleicher Teile *Succinimid* und *Phenol* in W. erkalten, so erhält man eine kristallisierte Verb.,  $C_6H_5O + C_4H_5O_2N$ , beider Körper Smp. 58 bis 64°, die an der Luft schnell Phenol verliert, in W. unl., in  $CS_2$  und P.Ä. unl. ist und durch Ä. zersetzt wird. Auf andere Weise entsteht aus *p-Bromphenol* und *Succinimid* eine Verb.,  $C_6H_4BrO + C_4H_5O_2N$ , vom Smp. 74 bis 78°, aus *p-Kresol* und *Succinimid* eine Verb.,  $C_7H_5O + C_4H_5O_2N$ , vom Smp. 60 bis 70°, während *Guajacol* sich nicht mit Succinimid vereinigen.

C. F. Böhringer u. Söhne in Waldhof bei Mannheim. Verfahren zur Darstellung von Kondensationsprodukten aus Alloxan und Phenolen. [D. R.-P. Nr. 107720]<sup>2)</sup>. — Alloxan vereinigt sich mit Phenolen bei Ggw. geeigneter Kondensationsmittel ( $HCl$ ,  $H_2SO_4$ , Zinnchlorid).



Die wasserl., geschmacklosen *Alloxanphenole* sollen als Heilmittel bei der Darst. anderer technisch verwertbarer Prodd. Verwendung finden. Ein weiteres Patent derselben unter demselben Titel (D. R.-P. Nr. 113722)<sup>3)</sup> wird die Vereinigung des Alloxans und des Phenols mit dem Zusatz eines Kondensationsmittels bewirkt. Darstellen lassen sich auf diese Weise die Kondensationsprodd. des Alloxans mit *Pyrogallol*, *Phloroglucin*, *Oxyhydrochinon*.

C. F. Böhringer u. Söhne in Waldhof b. Mannheim. Verfahren zur Darstellung von Kondensationsprodukten aus Alloxan und Phenolen. [D. R.-P. Nr. 114904]<sup>4)</sup>. — Verwendet man das Verfahren des Patentes Nr. 107720<sup>5)</sup> und 113722<sup>6)</sup> einen Zusatz von Alloxan, so gelingt es leicht, mehrere Alloxanmoll. in die Prodd. zu kern überzuführen. Besonders leicht reagieren mehrwertige Phenole wie *Orcin* und *Phloroglucin*. Der Zusatz von Kondensationsmitteln ist nicht notwendig. Die so dargestellten *Di-* und *Trialloxanphenole* unterscheiden sich in ihren Eigenschaften den entsprechenden Monoalloxanphenolen ähnlich, nur sind sie in W. noch leichter l. Sie sollen zur pharmazeutischen Prodd. Verwendung finden.

Siegfried Ruhemann und Fred Beddow. Kondensationsprodukte von Phenolen mit Estern der Acetylenreihe. II. Teil. Einwirkung von Alloxan auf Äthylphenylpropiolat und Äthylacetylendicarboxylat. Während bei der Einw. von Phenolnatrium auf Äthylphenylpropiolat Aryläther der Äthyl- $\beta$ -zimtsäure entstehen, bilden sich mit Äthylacetylendicarboxylat die Aryläther der Äthylhydroxyfumarsäure. Die

<sup>1)</sup> Rec. trav. chim. Pays-Bas [2] 19, 32—33. — <sup>2)</sup> Patentbl.

<sup>3)</sup> Dasselbst, S. 1349. — <sup>4)</sup> Dasselbst, S. 1505. — <sup>5)</sup> Dasselbst, S. 218. — <sup>6)</sup> Dasselbst, S. 1349. — <sup>7)</sup> Chem. Soc. J. 77, 1119—1125.

Erhitzen in Äther der Hydroxymaleinsäure über, aus ersteren beim Erhitzen Phenoxystryren und seine Homologen. Die Äthermaleinsäure unterscheiden sich von denen der Hydroxyfumar- ihre kristallinische Form, niedrigeren Smp., größere Löslich- und besonders durch ihre Farblosigkeit. Aus ihrer wäss. Lsg. schied Bleiacetat die entsprechenden unl. Bleisalze gefällt. *Äthylcinnamat*,  $C_6H_5 \cdot C(O \cdot C_6H_4 \cdot CH_3) : CH \cdot COOC_2H_5$ , entsteht beim Erhitzen eines heißen Gemisches von Na und überschüssigem m-Kresoläthylphenylpropiolat als Fl. vom Sdp.  $217^\circ$ . Bei der Verseifung mit KOH bildet sich  $\beta$ -m-Kresoxystyrylsäure,  $C_6H_5 \cdot C(O \cdot C_6H_4 \cdot CH_3) : CH \cdot COOH$ , farblose Blättchen aus A., Smp.  $126^\circ$ , Zers., ll. in Ä., A., in heißem W. Beim Erhitzen und nachheriger Dest. der Säure entsteht m-Kresoxystyren,  $C_6H_5 \cdot C(OC_6H_4 \cdot CH_3) : CH_2$ , farbloses Öl, Smp.  $168^\circ$ , D<sub>25</sub>  $1,0484$ . *Äthylphenoxyfumarat*,  $COOC_2H_5 \cdot C(OC_6H_4 \cdot CH_3) : CH \cdot COOC_2H_5$ , aus Phenolnatrium und Äthylacetylendicarboxylat, Smp.  $183$  bis  $184^\circ$ , D<sub>25</sub>  $1,274$ . Beim Verseifen entsteht Phenoxystyrylsäure,  $COOH \cdot C(OC_6H_5) : CH \cdot COOH$ , gelbliche Platten, ll. in Ä., Smp.  $215^\circ$ . Durch Einw. von konz.  $NH_3$  auf Äthylphenoxyfumarat entsteht Phenoxystyrylamid,  $CONH_2 \cdot C(OC_6H_5) : CH \cdot CONH_2$ , farblose Prismen, Smp.  $235^\circ$ . Wird Phenoxystyrylsäure im Vakuum destilliert, so zers. sie sich teilweise und es entsteht das Anisid, Phenoxymaleinsäure, das nach dem Auflösen in heißem Wasser als Phenoxymaleinsäure,  $COOH \cdot C(OC_6H_5) : CH \cdot COOH$ , bildet, farblos, Smp.  $168^\circ$ . Äthylphenoxyfumarat entsteht auch bei Einw. von Natrium auf Äthylchlorfumarat. *Äthyl-o-kresoxystyrylfumarat*,  $C(OC_6H_4 \cdot CH_3) : CH \cdot COOC_2H_5$ , aus o-Kresolnatrium und Äthylacetylendicarboxylat, farbloses Öl, Sdp.<sub>14</sub>  $184$  bis  $185^\circ$ , D<sub>25</sub>  $1,1137$ . Bei der Verseifung dieser Verb. entsteht o-Kresoxystyrylfumar-säure,  $COOH \cdot C(OC_6H_5) : CH \cdot COOH$ , gelbe Körnchen, Smp.  $232^\circ$  unter Gasentw. *Äthylm-Kresoxystyrylfumarat*,  $COOC_2H_5 \cdot C(OC_6H_4 \cdot CH_3) : CH \cdot COOC_2H_5$ , Smp.  $192^\circ$ , D<sub>25</sub>  $1,1115$ . Hieraus durch Verseifen: m-Kresoxystyrylfumar-säure, farblose Nadeln, Smp.  $240^\circ$  unter Gasentw., gibt bei der Dest. m-Kresoxymaleinsäure, farblose Nadeln, Smp.  $208^\circ$  (unscharf). *Äthylm-Kresoxystyrylfumarat*,  $COOC_2H_5 \cdot C(O \cdot C_6H_4 \cdot CH_3) : CH \cdot COOC_2H_5$ , Smp.  $192^\circ$ , D<sub>25</sub>  $1,1132$ .

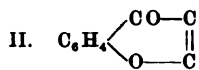
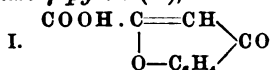
Se.

Fried. Ruhemann und H. E. Stapleton. Kondensation von Phenolen der Acetylenreihe. III. Teil. Synthese von Benzocinnamaten. — Die folgenden Versuche bestätigen die schon früher \*) geäußerte Ansicht über die Bildung von Derivaten der  $\beta$ -Hydroxyfumar- oder der Hydroxyfumar-säure, je nachdem die Kondensation in Äther mit Äthylphenylpropiolat oder Äthylacetylendicarboxylat vorgenommen wird. *Äthyl- $\beta$ -o-methoxyphenoxy-cinnamat*,  $C_6H_5 \cdot C(OC_6H_4 \cdot CH_3) : CH \cdot COOC_2H_5$ , aus Guajacolnatrium und Äthylphenylpropiolat, farbloses, zähes Öl, Sdp.<sub>15</sub>  $230$  bis  $231^\circ$ , das beim Verseifen mit KOH in  $\beta$ -o-Methoxyphenoxy-cinnam-säure,  $C_6H_5 \cdot C(OC_6H_4 \cdot CH_3) : CH \cdot COOH$ , übergeht. Farblose Prismen, bei  $120^\circ$  erweichend,

Mon. Soc. J. 77, 1179—1185. — \*) Dasselbst, S. 984, 1119—1125; s. auch das folgende Referat.



Smp. 138° unter Gasentw. Beim Erhitzen und Destillieren entsteht *o*-Methoxyphenoxystyren,  $C_6H_5 \cdot C(OC_6H_4 \cdot OCH_3) : CH$ . Öl, Sdp.<sub>15</sub> 183°, das nach einiger Zeit fest wird, Smp. 43 bis 44°. Bei der Einw. von Thiophenol auf Äthylphenylpropiolat entsteht *β*-thiophenylcinnamat,  $C_6H_5 \cdot C(SC_6H_5) : CH \cdot COOC_2H_5$ , das schwach gelb gefärbten Flittern vom Smp. 95 bis 96° kristallisiert. Die Verb. liefert beim Kochen mit alkoh. KOH *β*-Thiophenylzimtsäure,  $C(SC_6H_5) : CH \cdot COOH$ , farblose Nadeln, Smp. 163° unter Zers. Beim Erhitzen der Säure entweicht CO<sub>2</sub> und es bildet sich *β*-thiophenylstyren,  $C_6H_5 \cdot C(SC_6H_5) : CH_2$ , gelbes Öl, Sdp.<sub>14</sub> 174 bis 175°. Bei der Einw. von Thiophenol auf Äthylacetylendicarboxylat entsteht ein Öl, bei dessen Dest. sich zwei Körper bilden. Der größere, Sdp.<sub>12</sub> 201 bis 202° ist Äthylthiophenylfumarat,  $COOC_2H_5 \cdot CH : CH \cdot COOC_2H_5$ , D.<sub>21</sub> 1,1618, das beim Kochen mit alkoh. KOH Disulfid bildet. Die Fraktion vom Sdp.<sub>12</sub> 220 bis 260° ist Äthylthiophenylsuccinat,  $COOC_2H_5 \cdot C(SC_6H_5)_2 \cdot CH_2 \cdot COOC_2H_5$ , L. Ä., große Prismen vom Smp. 82 bis 83°. Äthyl-*as*-diphenylacetylen,  $COOC_2H_5 \cdot C(OC_6H_5)_2 \cdot CH_2 \cdot COOC_2H_5$ , entsteht als Nebenpr. bei der Einw. von Phenolnatrium auf Äthylacetylendicarboxylat, gelbliches Öl, Sdp.<sub>15</sub> 232 bis 233°. Wird *β*-Phenoxyzimtsäure mit kaltem Wasser versetzt, so bildet sich Acetophenon, während aus Phenoxyzimtsäure und konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> Benzo-*γ*-pyroncarbonsäure (I) entsteht, farblose Nadeln, Smp. 250 bis 251° (Zers.). Beim Erhitzen der Säure im Vakuum entsteht Benzo-*γ*-pyron (II),



II. in A., Ä., Chlf. und Bzl., wl. in P.Ä., aus dem es in flacher Nadel vom Smp. 59° kristallisiert. Die Verb. ist in kalter konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> unlöslich, unter Bildung einer gelblichen, blau fluoreszierenden Lsg.

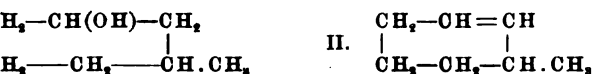
A. D. Hall. Über die Untersuchung des Kreosots<sup>1)</sup>. — V. 100 ccm Kreosot, die nach dem Ausgießen aus dem Meßcylinder in ein 100 ccm Bzl. nachgespült werden, aus einem Ni-Gefäß, indem er so lang stehen läßt, bis bei 325° nichts mehr übergeht. Zieht man von dem Vol. des übergegangenen Destillats 5 ccm (Bzl.) ab, so ergibt sich dann der Prozentgehalt des nicht flüchtigen Rückstandes. Das Destillat versetzt man hierauf mit NaOH (1, 2), indem man in einem Wasserglas die Lauge erhitzt, läßt dann absetzen, liest das Vol. der Lauge ab, entfernt nach dem Abtrennen durch Kochen Spuren von Kohlenwasserstoffen aus der Lauge, entnimmt nach dem Erkalten 10 ccm, säuert mit HCl an und schüttelt in einem Röhrchen einer Milchzentrifuge. Aus dem Bodensatz des Röhrchens liest man hierauf die Menge der Teersäuren ab. Auf analoger Weise werden durch Ausschütteln mit H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (1:5) nach vorheriger Alkalisierung die Teerbasen bestimmt. Als nicht flüchtiger Rückstand ergab sich 37,5 Proz., Teersäuren 9,3 Proz., Teerbasen 53,2 Proz. Versuche, welche eine nähere Prüfung der konservierenden Eigenschaften des Kreosots bezweckten, zeigten, daß Kreosot als solches und sein nichtflüchtiger Anteil konservierende Kraft besitzen;

<sup>1)</sup> Analyst 25, 148—153.

rvierende Wirkung bei den Teersäuren und Basen, reines  
hne Wirkung.

ner und W. Kreissl. Zur Prüfung des Kreosots<sup>1)</sup>. — Vf. hat  
e Handelsprodd. von Kreosot, dessen hauptsächlichste und  
Bestandteile Guajacol und Kreosol sind, auf D. und Metho-  
versucht und kommt auf Grund seiner Untersuchungen zu  
eis, daß D., prozentische Ermittlung von Fraktionen be-  
temperaturen und die Bestimmung der Methoxylzahl die zu-  
n Kriterien zur Beurteilung von Kreosotsorten abgeben. Als  
n bei der Prüfung gelten 1. D. Minimum 1,07; 2. Minimum  
Fraktion 200 bis 220°; 3. Methoxylzahl Minimum 12 Proz.,  
d einem Minimalgehalt von 48 Proz. an Guajacol. Tr.

arkownikow. Über einige sekundäre Heptanaphtenderi-  
f. teilt folgende Eigenschaften des durch Reduktion des ganz  
ethylhexanons erhaltenen  $\beta$ -Methylnaphtenols (I) mit. Sdp.<sub>760</sub>  
74° ohne jede Anzeichen von Zers., D.<sub>0</sub> 0,9286, D.<sub>20</sub> 0,9158,  
ke Fl., zu einer glasartigen Masse erstarrend, Smp. — 47°,  
l. H<sub>2</sub>O. Die Haloidester dieses Alkohols sind, entgegen der  
erer Forscher, keine einheitlichen Prodd., sondern Gemische  
eren, deren Mengen von der Temperatur der Rk. abhängen.  
Jodid, C<sub>7</sub>H<sub>13</sub>J, bei gewöhnlichem Druck unter starker Zers.  
210° über. Besonders deutlich zeigte sich das am Chlorid.



entlichen Druck ging es bei 156 bis 159° über, wobei es sich  
HCl und C<sub>7</sub>H<sub>12</sub> zers. Beim Bearbeiten mit alkoh. KOH ging  
Teil des Chlorids in Naphtylen, Sdp. 103°, über, während  
gt gebliebene Chlorid ohne eine Spur von Zers. bei 160 bis  
ing. Auch das Jodid wird nicht ganz durch alkoh. KOH  
er unzersetzte Teil siedet unter unbedeutender Zers. bei 200  
Das auf diese Weise aus dem Chlorid und Jodid erhaltene  
n-2:3, Sdp.<sub>768</sub> 103°, besitzt wahrscheinlich die Struktur II.  
ch, daß die beiden isomeren Halogenderivate Strukturisomere  
sich durch Umlagerung nach folgendem Reaktionsschema  
Isomere hätte verwandeln können: —CH<sub>2</sub>—CH<sub>2</sub>—CH<sub>2</sub>—CH(CH<sub>3</sub>)  
l — —CH<sub>2</sub>—CH<sub>2</sub>—CH<sub>2</sub>—CH(CH<sub>3</sub>)—CH=CH— + HCl = —CH<sub>2</sub>  
—CH(CH<sub>3</sub>)—CHCl—CH<sub>2</sub>—. Wahrscheinlicher ist es aber, daß  
omere sind. Vf. will diese Frage noch weiter untersuchen,  
icht der A. und das Keton schon Gemische zweier Isomeren  
man nicht durch successive Abspaltungen und Anlagerungen  
nwasserstoff zu sekundären und tertiären Derivaten kommen  
der Anlagerung von HJ an das Naphtylen-2:3 entsteht ein  
o 166 bis 167°, das also wahrscheinlich mit dem von Ze-  
entisch ist.

Lw.

chr. 5sterr. Apoth.-Ver. 38, 653—657. — <sup>2)</sup> J. russ. phys.-chem.  
—305. — <sup>3)</sup> Ber. 30, 1532; JB. f. 1897, S. 1724.

J. A. Emery und F. K. Cameron. Gefrierpunktskurve für welches Salzsäure und Phenol enthält<sup>1)</sup>. — Vff. kommen auf Grund Versuchsreihen zu folgendem Schlusse. Der Gefrierpunkt von welchem mit Phenol gesättigt ist, liegt bei  $-1,179^{\circ}\text{C}$ . Die Gefrierpunktskurve für Lsgg. von HCl in W. ist eine gerade Linie, desgleichen die Gefrierpunktskurve für wäss. Lsgg. von mit Phenol gesättigter HCl eine gerade Linie. Beide Kurven laufen parallel, d. h. die Erhöhung des Gefrierpunktes von W. durch HCl und  $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$  unter denselben gewählten Bedingungen ist eine additionelle Wirkung.

W. H. Krug und Frank K. Cameron. Über das System Wasser, Phenol und Salzsäure<sup>2)</sup>. — Vff. haben die Temperaturen gemessen, bei denen festes Phenol sich aus seiner Schmelze in Berührung mit wäss. HCl ausscheidet. Die Zugabe von HCl, welche in W. sehr leicht löslich ist, in Phenol, ändert die gegenseitige Mischbarkeit der beiden Komponenten und die Temperatur, bei welcher festes Phenol in dem veränderten System existiert, wird gehoben. Bancroft<sup>3)</sup> hatte gefunden, daß das ternäre System mit zwei flüssigen Phasen festes Phenol mit wäss. Phenol und W. im Gleichgewicht war bei  $+0,8^{\circ}$ , während die Temperatur auf etwa  $25^{\circ}$  stieg, als konz. HCl an Stelle von W. trat. Mit zunehmenden Mengen HCl die Gefrierpunkte bestimmen. Die Versuchsergebnisse graphisch dargestellt. Bei Überschuß von HCl der Gefrierpunkt des Phenols  $25,26^{\circ}$ . Zu Gehaltsbestimmungen in wäss. Lsgg. ist diese Methode nicht genau genug.

F. A. H. Schreinemakers. Über einige Gleichgewichte im System Wasser, Phenol und d-Weinsäure oder Traubensäure<sup>4)</sup>. — Vff. untersuchen den Einfluß von d-Weinsäure und Traubensäure auf die Mischbarkeit von W. und Phenol. Wie aus den Versuchen, die graphisch veranschaulicht sind, hervorgeht, üben d-Weinsäure und Traubensäure auf die Schichtenbildung denselben Einfluß aus. Es zeigt die Gleichgewichte des binären Systems W.-Phenol analog den Kurven die anderen aufgezeichneten Kurven die erhaltenen Gleichgewichte im ternären System: W.-Phenol und d-Weinsäure oder Traubensäure ergeben. Zu den Versuchen wurden abgewogene Mengen der Komponenten im Rohr zusammengebracht und die Temperatur bestimmt, bei der die zwei Schichten homogen wurden, also nur noch eine Lsg. übrig blieb. Der Einfluß, den Weinsäure auf die Schichtenbildung ausübt, ist viel geringer als derjenige, welchen NaCl auf die Schichtenbildung in Phenol und W. bewirkt.

F. A. H. Schreinemakers. Gleichgewichte im System Wasser, Phenol und Aceton<sup>5)</sup>. — Die höchste Temperatur, welche man bei zwei flüssigen Schichten im System Wasser-Phenol erreichen kann, ist die kritische Temperatur  $+68^{\circ}$ . Nimmt man jedoch statt W. eine wäss. Acetonlsg., so erreicht man die Maximaltemperatur  $76^{\circ}$  bei einer 4,24%igen wäss. Acetonlsg. zur Maximaltemperatur  $84^{\circ}$  bei 7,94 Proz. Aceton ist die Maximaltemperatur  $89,5^{\circ}$ , bei 12,2 Proz. Aceton bei  $91,5^{\circ}$ , bei 24,6 Proz.  $90^{\circ}$ . Die höchste Temp.

<sup>1)</sup> J. phys. Chemistry 4, 130—134. — <sup>2)</sup> Daselbst, S. 188—190. — <sup>3)</sup> Daselbst 1, 420; vgl. JB. f. 1897, S. 145. — <sup>4)</sup> Zeitschr. physik. Chem. 1, 1. — <sup>5)</sup> Daselbst, S. 78—98.



man noch Schichtenbildung erhalten kann, ist 92°. Dieser Punkt liegt an von  $\pm$  59 Proz. W., 12 Proz. Aceton und 29 Proz. ol. Nimmt man entweder W. oder eine wässrige Acetonlg. von 60 Proz. Aceton, so ist für beide die höchste Temperatur, bei welcher Phenolzusatz noch Schichtenbildung auftritt, 68°. Für alle wässrigen Lsgg. mit weniger als 52 Proz. Aceton liegt die höchste Temperatur, bei der nach Phenolzusatz noch Schichtenbildung eintritt, oberhalb 68°, während bei Lsgg. mit mehr als 52 Proz. Aceton bei Zusatz Phenol nur noch unterhalb 68° Schichten sich bilden. Bei 64,9 Proz. Aceton liegt die Temperatur bei 32°. Den Schluß der Arbeit bildet eine Zusammenfassung der verschiedenen experimentellen Arbeiten des Verfassers über ternäre Systeme, bei denen zwei oder drei flüssige Schichten entstehen können.

Tr.

Roland Scholl und Wilhelm Nörr. Einwirkung von Bromcyan auf Phenol<sup>1)</sup>. — Bromcyan kann als schwaches Bromierungsmittel für Phenole dienen; es wirkt bei 130° auf Phenol in der Parastellung bromierend ein. Das erhaltene *p*-Bromphenol,  $C_6H_5OBr$ , scheidet sich aus Äther-Ligroin in farblosen Kristallen ab, Smp. 63 bis 64°. Se.

C. A. Bischoff. Studien über Verkettungen. XLII. Phenoxypropionsäuren und Derivate<sup>2)</sup>. — Vf. zeigte, daß bei der Einw. von Phenolium auf  $\alpha$ -Brompropionsäure-Äthylester der  $\alpha$ -Phenoxypropionsäure-ester in fast theoretischer Ausbeute erhalten wird. Derselbe gibt bei Erhitzen mit Phenolnatrium auf 225° eine additionelle Verbindung  $OCH(CH_3)C(O C_2H_5)(ONa)(OC_6H_5)$ , welche erst bei 190° im Vakuum in ihre Komponenten zerfällt. Die schon von G. Pratesi<sup>3)</sup> bei der Nitrierung der Phenoxyessigsäure bestätigte Substitutionsregel, nach welcher der Eintritt einer Nitrogruppe bei denjenigen Benzolcarbonsäuren, deren Carboxyl nicht direkt mit dem Kern verbunden ist, in der para- und in Orthostellung eintritt, was daraus hervorgeht, daß bei der Reduktion der Nitrocarbonsäure die zugehörige Amidosäure, die Ortho- oder para-Amidophenol liefert, wurde auch bei der  $\alpha$ -Phenoxypropionsäure bestätigt gefunden. Dieselbe lieferte bei der Nitrierung mit rauchender  $HNO_3$  von 44° B $\acute{e}$  ein Gemisch von o- und p-Nitrophenoxypropionsäure, wovon die letztere Säure entsprechend dem bekannten Substitutionsgesetz, in überwiegender Menge entstand, während sich die o-Säure nur in geringerer Menge bildete. Bei der Reduktion dieses Gemisches wurde  $\alpha$ -Methylphen- $\beta$ -morpholon und *p*-Amidophenoxypionsäure erhalten.  $\alpha$ -Phenoxypropionsäureäthylester,  $C_6H_5OCH_2CH_2COOC_2H_5$ , Sdp.<sub>50</sub> 160 bis 164°, Sdp.<sub>3</sub> 120 bis 125°.  $\alpha$ -Phenoxypropionsäure, Smp. 115 bis 116°, Sdp.<sub>768</sub> 265 bis 266°, destilliert unter 0,5 mm. über.  $\alpha$ -Phenoxypropionylphenetimid,  $C_6H_5OCH(CH_3)CONHOC_2H_5$ , farblose, zu Büscheln vereinigte Nadelchen aus absolutem Äther, Smp. 119°. o-Nitrophenoxypropionsäure, Smp. 157 bis 159°. p-Nitrophenoxypropionsäure, Smp. 141 bis 142°.  $\alpha$ -Methylphen- $\beta$ -morpholon,  $C_6H_5OCH(CH_3)CH_2CH_2CONHCH(CH_3)CH_2CH_2COOH$ , farblose, glänzende Kristalle aus sd. W., Smp. 144 bis 145°. p-Amidophenoxypropionsäure,  $NH_2C_6H_4OCH(CH_3)COOH$ ,

<sup>1)</sup> Ber. 33, 1555. — <sup>2)</sup> Dasselbst, S. 924—931. — <sup>3)</sup> Gazz. chim. ital. 21, 1; 22, I, 242; JB. f. 1891, S. 1924 f.; f. 1892, S. 1879 f.

Verh. d. Chem. f. 1900.



nadelförmige Kristalle, schwer l. in sd. W., fast unl. in kaltem W., Smp. 219°.

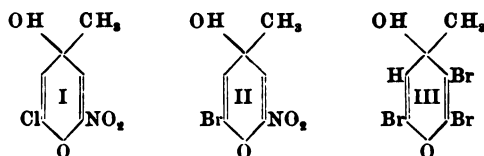
C. A. Bischoff. Studien über Verkettungen. XLIII.  $\alpha$ -Buttersäure, -isobuttersäure und -isovaleriansäure und deren Ester. Vf. berichtete über den quantitativen Verlauf der Umsetzung *Phenolnatrium* und  $\alpha$ -Brombuttersäure-Äthylester,  $\alpha$ -Bromisovaleriansäure-Äthylester und  $\alpha$ -Bromisovaleriansäure-Äthylester unter Verwendung von  $\alpha$ -Phenoxybuttersäure-Äthylester,  $\alpha$ -Phenoxyisobuttersäure-Äthylester und  $\alpha$ -Phenoxyisovaleriansäure-Äthylester.  $\alpha$ -Phenoxybuttersäure,  $C_6H_5OCH(C_2H_5)COOC_2H_5$ , Sdp.<sub>41</sub> 175 bis 180°.  $\alpha$ -Phenoxyisobuttersäure, durch Verseifung des Esters mit wäss. KOH, prismatische, gestreckte Tafeln aus Ligroin, Smp. 82 bis 83°, Smp. 82 bis 83°. Bei der Dest. an der Luft spaltet sie kein Phenol ab.  $\alpha$ -Phenoxyisovaleriansäure,  $C_{12}H_{16}O_3$ , Sdp. 160 bis 165°.  $\alpha$ -Phenoxyisovaleriansäure, durch Verseifung des Esters mit wäss. KOH, lange, prismatische, teilweise kreuzartig verwachsene Säulen aus verd. A., Smp. 97,5 bis 98°. Zersetzt sich bei der Dest. an der Luft in Phenol und Methacrolein. Dieser Zerfall der Säure bei der Dest. muß auf die sterisch-dynamische Wirkung der zweiten Methylgruppe in der Säure zurückgeführt werden. Die bei der Nitrierung der  $\alpha$ -Phenoxyisobuttersäure entstehende Nitrophenoxyisobuttersäure liefert bei der Oxydation mit Kaliumdichromat in alkalischer Lsg. o-Nitrophenol und bei der Reduktion mit Sn/HCl Phendimethylmorpholon. Danach verhindert der Rest der Methylgruppe die Ringschließung nicht und scheint den Eintritt der Nitrogruppe in die Orthostellung zu begünstigen, da weder p-Nitrophenol bei der Oxydation der Nitrophenoxyisobuttersäure noch p-Aminophenol bei der Reduktion der Nitrosäure erhalten bleibt. *Mononitrophenoxyisobuttersäure*,  $C_{10}H_{11}NO_6$ , hellgelbe, warzenförmige Nadelaggregate, Smp. 85 bis 87°. *Phendimethylmorpholon*,  $C_{10}H_{11}NO$ , farblose Blättchen aus Ä., Smp. 161,5°.  $\alpha$ -Phenoxyisovaleriansäure-Äthylester,  $C_6H_5OCH[CH(CH_3)_2]COOC_2H_5$ , farbloses Öl, Sdp. 170 bis 172°.  $\alpha$ -Phenoxyisovaleriansäure, farblose, zu Büscheln verflochtene, seidenglänzende, lange Nadeln, schwer l. in kaltem W., Smp. 81,5 bis 82°. Sdp. 250°, destilliert an der Luft fast unzersetzt.

J. Bellier. Nachweis und Bestimmung des Dulcins in Nahrungsmitteln<sup>2)</sup>. — Löst man *Dulcin* (*Sucrol*, *Phenetolcarbamid*),  $CO_2H.C_6H_4.O.C_2H_5$ , in konz.  $H_2SO_4$ , setzt 30 bis 40%igen Formaldehyd (einige Tropfen) zu und verd. mit W., so fällt ein flockiger Niederschlag von fast demselben Gewichte wie das angewandte Dulcin aus. Der Niederschlag wird den Nahrungsmitteln durch Ausschütteln mit Ether entzogen. Limonaden und Sirupe werden in alkalischer Lsg. mit Essigsäure ausgeschüttelt. Wein wird durch Zusatz von Quecksilberacetat etwas  $NH_3$ , Bier durch Zusatz von Natriumphosphorwolframat und  $H_2SO_4$  vorbereitet, mit Essigäther ausgeschüttelt und der Extrakt mit Schwefelsäure-Formaldehyd geprüft. Das Verfahren ist auch auf Zucker- und Backwaren anwendbar.

<sup>1)</sup> Ber. 33, 931—939. — <sup>2)</sup> Ann. Chim. anal. appl. 5, 333—338. Chem. Centr. 71, II, 822.

N. Cook und H. W. Hillyer. Derivate des Phenyläthers<sup>1)</sup>. —  
 beschreiben die Darst. folgender Verbb. *2-Nitro-4'-methylphenyl-*  
 $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_3$ , erhält man beim Erhitzen von 1 Tl.  
*p*-kresolat und 3 Tln. *o*-Nitrobrombenzol auf 125 bis 130°. Die  
 te geschmolzene Masse extrahiert man mit Ä., entfernt aus der  
 lg. freies Kresol mit KOH, destilliert im Wasserdampfstrom das  
 strolzl. ab und reinigt den Phenyläther durch Dest. unter ver-  
 tem Drucke. Schwefelgelbe, monokline Kristalle (aus Ä.), Smp.  
 $p_{25}$  220°, sd. bei gewöhnlichem Drucke unter partieller Zers., mit  
 mpf nicht flüchtig. *2-Nitrophenyläther-4'-carbonsäure*,  $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{O}$   
 $\text{COOH}$ , entsteht aus dem Nitromethylphenyläther bei der Oxy-  
 mit  $\text{CrO}_3$  in Eisessiglg. Nach vollendeter Oxydation fällt man  
 löst die gefällte Säure in  $\text{NH}_3$  und reinigt sie nach abermaligem  
 en (mit HCl) durch wiederholtes Umkristallisieren aus verd. Ä.  
 be, bei 182 bis 183° schm. Nadeln. Die Alkalisalzlsgg. dieser  
 sind tief gelb gefärbt. Das  $\text{NH}_4$ -Salz gibt Fällungen mit Cu, Al,  
 n-, Co-, Mg-, Fe- und Cd-Salzen. Das *Cd-Salz* ist weiß und kristal-  
 Das hellrosa gefärbte *Silbersalz* ist in 2180 Tln. W. l. und  
 unter Zers. bei 220°. Das mit  $1\frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$  kristallisierende *Ba-Salz*  
 sich aus dem  $\text{NH}_4$ -Salz und  $\text{Ba(OH)}_2$ . Es besteht aus fleisch-  
 en Schuppen. Wird die oben angeführte Nitroverb. mit Sn und  
 i 40 bis 50° red., so gelangt man zum *2-Amido-4'-methylphenyl-*  
 $\text{NH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_3$ . Das *Chlorhydrat* bildet weiße, kurze, bei  
 schm. Nadeln, das *Pt-Salz* ist von grünlich gelber Farbe und schm.  
 0° unter Zers. Die freie Base konnte nicht erhalten werden. Tr.  
 h. Zincke. Über die Einwirkung von salpetriger Säure auf Brom-  
 chlorderivate von Phenolen<sup>2)</sup>. — Bei Einw. von  $\text{HNO}_2$  auf Brom-  
 chlorphenole entstehen nicht, wie zu erwarten war, Nitrosophenole,  
 a Nitrophenole. Die  $\text{NO}_2$ -Gruppe tritt an die Stelle von Halogen  
 n H. Für Bromderivate einwertiger Phenole scheint die Rk. all-  
 gütig zu sein, Perbromderivate reagieren langsam und weniger  
 Die entsprechenden Chlorphenole sind nicht so reaktionsfähig,  
 w. bleibt hier häufig aus. Das betreffende Phenolderivat wird  
 essig gelöst und festes  $\text{NaNO}_2$  zugesetzt. Die Einw. erfolgt schon  
 Kälte und verläuft meistens sehr rasch. Sehr gute Resultate  
 bei den Bromiden der Kresole erhalten. Monobrom-*p*-kresol  
 brom-*p*-kresol liefern beide dasselbe *Monobromnitro-p-kresol*, das  
 m-*p*-kresol liefert ein *Dibromnitro-p-kresol*, das Tetrabrom-*p*-kresol  
*tetrabromnitro-p-kresol*. Das Mono- und das Dibrom-*o*-kresol geben  
 e *Monobromnitro-o-kresol* (Smp. 88°), das Tribrom-*o*-kresol liefert  
*tribromnitro-o-kresol* (Smp. 141°). Aus Tetrabrom-*o*-kresol entsteht *Tri-*  
*tro-o-kresol* (Smp. 156°). Weniger einfach verhalten sich die Brom-  
 e des m-Kresols. Das Di- und das Tribrom-m-kresol liefern ver-  
 e *Dibromnitro-m-kresole*, das Tetrabrom-m-kresol gibt Gemische,  
 Trennung nicht gelang. Einige der erwähnten Verbb. lassen sich  
 mittels  $\text{HNO}_3$  darstellen; bei anderen entstehen durch Einw. von  
 Nitroketone. — Dichlor- und Dibrom-*p*-kresol liefern mit  $\text{HNO}_3$   
 Ali unl., leicht zersetzliche Nitroketone. Monochlor- und Mono-

brom-*p*-kresol geben beim Nitrieren in essigsaurer Lsg. Nitroderivate, die auch durch  $\text{HNO}_3$  dargestellt werden können. V allein angewandt, so entstehen die *Oxyketone* I und II. Tribrom liefert in essigsaurer Lsg. mit  $\text{HNO}_3$  das oben erwähnte *D*.



*p*-kresol, nach einigem Stehen der essigsauren Lsg. versch Nitroverb. und die Fl. enthält nun das *Oxyketon* III mit Durchsichtige, tafelförmige Kristalle, Smp. 128°, ll. mit gelbe NaOH.

C. A. Bischoff. Studien über Verkettungen. LI. De gechlorten und gebromten Phenolen und Übersicht der qu Umsetzungen von Natriumverbindungen einwertiger Phenole m fettsäureäthylestern<sup>1)</sup>. — Vf. beschrieb folgende von ihm e Verb. von gechlorten und gebromten Phenolen mit  $\alpha$ -Brom äthylestern: *Dichlorphen- $\alpha$ -oxypropionsäure-Äthylester*  $\text{Cl}_2\text{C}_6\text{H}_3(\text{COOC}_2\text{H}_5)$ , gelbliches Öl, Sdp.<sub>12</sub> 173 bis 176°. *Dichlorphen- $\alpha$ -oxyisobuttersäure-Äthylester*,  $\text{Cl}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{OC}(\text{CH}_3)_2\text{COOC}_2\text{H}_5$ , Fl., Sdp.<sub>10</sub> 160 bis 170°. *Dichlorphen- $\alpha$ -oxyessigsäure-Äthylester*,  $\text{Cl}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{OCH}_2\text{COOC}_2\text{H}_5$ , N aus A., l. in A., Ä., Chlf., Bzl.,  $\text{CS}_2$ , unl. in W., Smp. 41°. *Trichlorphen- $\alpha$ -oxyessigsäure-Äthylester*,  $\text{Cl}_3\text{C}_6\text{H}_2\text{OCH}_2\text{COOC}_2\text{H}_5$ , N aus A., l. in A., Ä., Chlf., Bzl.,  $\text{CS}_2$ , unl. in W., Smp. 41°. *Trichlorphen- $\alpha$ -oxyessigsäure-Äthylester*,  $\text{Br}_3\text{C}_6\text{H}_2\text{OCH}_2\text{COOC}_2\text{H}_5$ , farblose Ligroin, l. in A., Ä., Bzl., Chlf.,  $\text{CS}_2$ , Smp. 81°. *Tribromphen- $\alpha$ -oxyessigsäure-Äthylester*,  $\text{Br}_3\text{C}_6\text{H}_2\text{OCH}_2\text{COOC}_2\text{H}_5$ , farblose Nadeln aus verd. A., schwer l. in W.,  $\text{CS}_2$ , wl. in Ch in A., Ä., Aceton, Smp. 200°. Bezüglich der an diese Versuch schließenden Zusammenstellung, wie sich bei den Verkettung wertigen Phenole das Verhältnis der relativen Beständigk gestellt hat und in welche Skala sich die einzelnen Phenol lassen, muß auf die Originalabhandlung verwiesen werden.

Frédéric Reverdin und Fritz Eckhard. Über ei anisidine und das *m*-Chloranisol<sup>2)</sup>. — Bei der Einw. von l spez. Gew. 1,4 auf *o*-Chloranisol entsteht *o*-Chlor-*p*-nitranisol,  $\text{C}_6\text{H}_4(\text{Cl})(\text{NO}_2)$  (1:2:4), vom Smp. 95°. Das hiervon abgeleitete *o*-Ch bildet weiße Nadeln vom Smp. 62°, die mit W.-Dämpfen n sind. *Acetylderivat*, Smp. 94°; *Pikrat*, Smp. 186°. Bei der des *p*-Chloranisols entsteht außer *p*-Chlor-*o*-nitranisol,  $\text{C}_6\text{H}_4(\text{Cl})(\text{NO}_2)$  (1:4:2), vom Smp. 98° das *Dinitro-p-chlorphenol*,  $\text{C}_6\text{H}_3(\text{Cl})(\text{NO}_2)_2$  (1:4:2:6). Das dem *p*-Chlor-*o*-nitranisol entsprechende *anisidin* ist mit W.-Dampf flüchtig, Smp. 82°; *Acetylderivat*,

<sup>1)</sup> Ber. 33, 1603—1611. — <sup>2)</sup> Bull. soc. chim. [3] 23, 15—18.

Smp. 194°. Wird die  $\text{NH}_2$ -Gruppe durch Cl ersetzt, so bildet *chloranisol*,  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{OCH}_3 \cdot \text{Cl} \cdot \text{Cl}(1:2:4)^1$ ). Die von Hérold benannte Verb.<sup>2</sup>), der dieselbe Konstitution wie obigem p-Chlor-o-anisogeschrieben wurde, hat die Konstitution  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{OCH}_3 \cdot \text{NH}_2 \cdot \text{Cl}$ ), nicht (1:2:4). — o-Chlor-m-anisidin,  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{OCH}_3 \cdot \text{Cl} \cdot \text{NH}_2$ ), ist mit W.-Dampf flüchtig, Smp. 77°; *Acetylderivat*, Smp. 122°. *chloranisol*,  $\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{OCH}_3 \cdot \text{Cl}(1:3)$ , wird erhalten durch Eliminierung der  $\text{NH}_2$ -Gruppe des m-Nitro-o-anisidins, Reduktion des entstehenden Anisols und Ersatz der  $\text{NH}_2$ -Gruppe durch Cl. Gelbliches, mit W.-Dampf flüchtiges Öl, Sdp.<sub>728</sub> 191 bis 192°. Se.

Franz Kunckell und K. Eras. Über einige Methoxylchlorstyrole. — Bei Einw. der berechneten Menge  $\text{PCl}_5$  bei Wasserbadtemperatur auf Chloracetylanisol<sup>4</sup>) entsteht p-Methoxyl- $\alpha\beta$ -Dichlorstyrol,  $\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CCl}_2 \cdot \text{CH} \cdot \text{Cl}$ , Sdp.<sub>760</sub> 268° (geringe Zers.), Sdp.<sub>12</sub> 155°. Die Fl., beim Erkalten erstarrend, spez. Gew. 1,291 bei 18°. — *Dichloracetylanisol*<sup>5</sup>) mit etwas mehr als der berechneten Menge  $\text{PCl}_5$  10 Stdn. lang auf freier Flamme erhitzt, so erhält man *Bisdichloracetylanisol*,  $(\text{CHCl} \cdot \text{CCl})_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{OCH}_3$ , schwach gelbliche Fl., Sdp.<sub>17</sub> 170°, spez. Gew. 1,460 bei 21°. Die teilweise Abspaltung von Chloracetylanisolen aus diesen Methoxylstyrolen gelingt erst durch Erhitzen mit konz. KOH auf 120°. Se.

Johannes Thiele und Heinrich Eichwede. Zur Konstitution des Tribromphenolbroms<sup>6</sup>). — *Tribromphenolbrom*, in Eisessig aufgelöst, wird durch Behandlung mit Bleiacetatlg. bei 60 bis 70° in *Bromchinon*<sup>7</sup>),  $\text{C}_6\text{H}_2\text{Br}_2\text{O}_2$ , gelbe Kristalle, Smp. 131°, übergeführt, welches durch  $\text{SO}_2$  zu *Dibromhydrochinon* (Smp. 63°) red. wird. Das Chinon gehört der p-Reihe an, das Tribromphenolbrom hat somit die Konstitution  $\text{CO} \begin{smallmatrix} \text{CBr} \cdot \text{CH} \\ \text{CBr} \cdot \text{CH} \end{smallmatrix} \text{CBr}_2$ . Salzsäures Semicarbazid und *Tribromphenolbrom* (Eisessiglg.) reagieren aufeinander unter Rückbildung von *Tribromphenol*. Se.

J. Barral und L. Jambon. Darstellung des Pentachlorphenols<sup>8</sup>). — Die sicherste und ergiebigste Methode zur Darst. des *Pentachlorphenols*<sup>9</sup>) ist folgende: In den Kolben, in dem sich das Phenol befindet, leitet man trockenes  $\text{Cl}$ -Gas, solange es absorbiert wird. Zu dem ersten Trichlorphenol setzt man 3 bis 4 Proz. wasserfreies  $\text{FeCl}_3$  und unter allmählichem Erwärmen auf 135 bis 140°, mit der Chlorierung, bis die Umwandlung des Phenols in Pentachlorphenol vollendet ist, an der Größe der Gewichtszunahme zu erkennen ist. Die Temperatur darf nicht höher wie 140° steigen, da sonst eine Zers. nach der Gleichung  $2 \text{C}_6\text{Cl}_5 \cdot \text{OH} = 2 \text{HCl} + \text{C}_{12}\text{Cl}_{10}\text{O}_2$  unter Bildung von *Orthodiodiphenylen* eintritt. Das erhaltene Prod. wird mit P.Ä. wusch, dieser durch Verdampfen verjagt, die Masse mit NaOH in Wasserbeurtheilung behandelt, die Lsg. mit 2 bis 3 Proz.  $\text{NaO}_2$  versetzt, filtriert

Bull. soc. chim. [3] 2, 273; JB. f. 1889, S. 1398. — \*) JB. f. 1882, — \*) Ber. 33, 3264—3265. — \*) Ber. 30, 1715; JB. f. 1897, S. 2146. — \*) Ber. 33, 673—674. — \*) JB. f. 1889, S. 1898; f. 1881, — \*) Bull. soc. chim. [3] 23, 822—825. — \*) JB. f. 1865, S. 525; S. 394; f. 1878, S. 543; f. 1885, S. 1233.

und mit HCl zers. Aus heißem Bzl. erhält man dann das re  
chlorphenol,  $C_6Cl_5OH$ , Smp.  $186^\circ$ . Die Ausbeute kann bei vo  
Arbeiten bis 95 Proz. betragen.

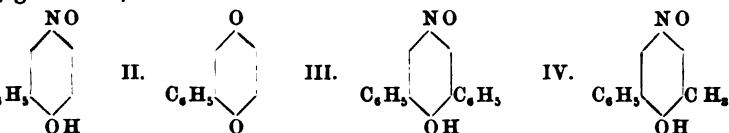
L. Jambon. Über einige Pentachlorphenolate<sup>1)</sup>. — Pentachlorphenolate entstehen durch Kochen von gut pulverisiertem Pentachlorphenol mit den Lsgg. der entsprechenden Basen. Die wässrigen Metallphenolate bilden sich durch doppelte Umsetzung der Pentachlorphenolate mit einem l. Metallsalz in vollständig alkalischer Lösung. — *Lithiumpentachlorphenolat*,  $C_6Cl_5OLi + H_2O$ , weiße Nadeln, kaltem W., leicht zers. durch die  $CO_2$  der Luft. *Natriumpentachlorphenolat*,  $C_6Cl_5ONa + H_2O$ , schöne Nadeln, l. in W., Ä., A., leicht  $CO_2$  abgibt. *Kaliumpentachlorphenolat*,  $C_6Cl_5OK + H_2O$ , weiße Prismen, l. in W., Ä., A. *Ammoniumpentachlorphenolat*,  $C_6Cl_5ONH_4 + 2H_2O$ , kleine, weiße, seidenartige Nadeln, l. in W., Ä., A., leicht zers. durch die  $CO_2$  der Luft. *Calciumpentachlorphenolat*,  $(C_6Cl_5O)_2Ca + 2H_2O$ , kleine, weiße, seidenartige Nadeln, ll. in W., unl. in Bzl. *Strontiumpentachlorphenolat*,  $(C_6Cl_5O)_2Sr + 2H_2O$ , schöne, weiße Nadeln, l. in kaltem W., ll. in w. W. *Baryumpentachlorphenolat*,  $(C_6Cl_5O)_2Ba + 2H_2O$ , schöne, weiße Nadeln, wl. in kaltem W., l. in w. W. *Magnesiumpentachlorphenolat*,  $(C_6Cl_5O)_2Mg + 10H_2O$ , kleine, weiße Nadeln, wl. in kaltem W., unl. in A. *Zinkpentachlorphenolat*,  $(C_6Cl_5O)_2Zn + H_2O$ , kleine Nadeln, fast unl. in A. *Kobaltpentachlorphenolat*,  $(C_6Cl_5O)_2Co + 4H_2O$ , kleine, weiße Nadeln. *Nickelpentachlorphenolat*,  $(C_6Cl_5O)_2Ni + 8H_2O$ , grüne Nadeln, l. in W., unl. in A. und Bzl. *Kupferpentachlorphenolat*,  $(C_6Cl_5O)_2Cu + \frac{1}{2}H_2O$ , amorphes, rotbraunes Pulver, unl. in W., wl. in A. *Silberpentachlorphenolat*,  $(C_6Cl_5O)_2Hg + 2H_2O$ , amorphes, gelbes Pulver, unl. in allen Lösungsmitteln. *Bleipentachlorphenolat*,  $(C_6Cl_5O)_2Pb$ , amorphes Pulver, unl. in neutralen Lösungsmitteln. *Silberpentachlorphenolat*,  $C_6Cl_5OAg$ , orangegelbes, amorphes Pulver, unl. in W., Ä., A., ändert sich am Lichte nicht. *Anilinpentachlorphenolat*,  $C_6Cl_5OH$ , kleine, weiße Nadeln, Smp.  $87$  bis  $88^\circ$ , zers. sich leicht an der Luft. *Phenylhydrazinpentachlorphenolat*,  $C_6Cl_5OH \cdot NH_2 \cdot NHC_6H_5$ , weiße Nadeln, Smp.  $114$  bis  $115^\circ$ , leicht zersetzlich.

Walther Borsche. Über die Einwirkung von Diazobenzolchlorid auf alkalische Nitrosophenollösungen<sup>2)</sup>. — Vf. ließ eine Lsg. von Diazobenzolchlorid auf eine Nitrosophenollsg. einwirken und hat v. d. Zers. der vermutlich zunächst gebildeten Azoverb. ein Zersetzungsprodd. das Nitrosooxydiphenyl und das Nitrosooxydiphenyl näher untersucht. Da die Ausbeuten an diesen Prodd. gering sind, so beschreibt Vf. zunächst eingehend einen Weg, wie man die besten Ausbeuten von diesen Verb. erhält. Aus  $100$  g Nitrosophenol erhält man  $12$  bis  $13$  g des ersten und etwa  $4$  g des zweiten Prodd. *5-Nitroso-2-oxydiphenyl*,  $C_{12}H_9O_2N$  (I), grünliche, metallglänzende Blättchen (aus Essigsäure), die beim Erhitzen sich dunkel färben, wenige Grade oberhalb, bei  $170$  bis  $172^\circ$ , sich zers. *Benzol*,  $C_{10}H_7O_3N$ , mit  $C_6H_5COCl$  und  $C_2H_5ONa$  bereitet, braune Blättchen,  $174$  bis  $175^\circ$  unter Gasentw. schm. Blättchen (aus A. + Chl. des Esters in konz.  $H_2SO_4$  und Eingießen in Eiswasser oder

<sup>1)</sup> Bull. soc. chim. [3] 23, 825—829. — <sup>2)</sup> Ann. Chem. 312,



NaOH regeneriert das Nitrosooxydiphenyl (goldgelbe Blättchen, die bei 174 bis 175° zers.). Nitrosooxydiphenyl löst sich wenig in sd. l. in A., Ä. und Chlf., Alkalien lösen es gleichfalls leicht, die Darst. Na-Verb. gelang nicht. Mit Sn und HCl digeriert, liefert es das *Amido-2-oxydiphenyl*, dessen *Chlorhydrat*,  $C_{12}H_{11}NOCl$ , farblose, dicke Kristallaggregate bildet, die sich am Lichte und an der Luft leicht färben und bei etwa 214° schm. Aus der wäss. Lsg. erhält man mit  $(NH_4)_2CO_3$  das Amidooxydiphenyl, welches aus A. feine, bei 174° schm. Nadeln liefert. Bei der Oxydation der Amidoverb. mit  $K_2O_7$  und  $H_2SO_4$  resultiert *Phenylbenzochinon*,  $C_{12}H_8O_2$  (II), braun-glänzende, bei 107 bis 108° schm. Blättchen.



mit  $NH_2OH$  glatt in ein Monoxim über. Durch  $SO_2$  wird das Nitrosooxydiphenyl zu *2,5-Dioxydiphenyl*,  $C_6H_5 \cdot C_6H_3(OH)_2$  (farblose, bei 96 bis 98° schm. Nadeln), red. Das *Chinhydrone*,  $C_{12}H_8O_2 \cdot C_{12}H_{10}O_2$  (schwarze, bei 176° schm. Blättchen), gewinnt man, wenn man eine mit  $SO_2$  gesättigte wäss. Suspension im verschlossenen Gefäß einige Zeit stehen läßt. Bildet sich ferner als Zwischenprod. bei der Oxydation des Hydrons, der Reduktion des Chinons und beim Vermischen der in Eisessig gelösten Komponenten. Beim Erwärmen des Chinons mit Anilin entsteht *Dianilidophenylbenzochinon*,  $C_6H_5 \cdot C_6HO_2(NHC_6H_5)_2$ , braune, blauviolett schillernde, bei 195 bis 196° schm. Nadeln. Verd. Lsg. oxydiert das sehr fein verteilte Nitrosooxydiphenyl in der Kälte zu *Nitro-2-oxydiphenyl*,  $C_6H_5 \cdot C_6H_3(NO_2)(OH)$ , prächtig gelbe, bei 128° schm. Nadeln (aus 30%igem A.). *Benzoylverb.*, farblose, glänzende Nadeln, Smp. 120°. Erwärmt man fein verteiltes Nitrosooxydiphenyl mit verd.  $HNO_3$ , so gelangt man zum *3,5-Dinitro-2-oxydiphenyl*,  $C_6H_3 \cdot C_6H_2(NO_2)_2OH$ , bernsteingelbe, stark glänzende, schiefelike Prismen (aus A. + Chlf.), Smp. 203 bis 204°. *Experimenteller Beweis für die Konstitution der Verb.*  $C_{12}H_9NO_2$ . Läßt man auf das genannte Chinon  $NH_2OH \cdot HCl$  in alkoh. wäss. Lsg. mehrere Tage stehen, so erhält man ein Prod., das mit dem aus Diazobenzol und o-Benzol erhaltenen identisch ist. Ein Dioxim darzustellen mißlingt. Als Vf. das aus Diazoanthranilsäuresulfat gewonnene o-Oxydiphenyl,  $C_6H_5 \cdot C_6H_4 \cdot OH$ , in Eisessig mit  $HNO_3$  versetzte, gelangte er bei 203 bis 204° schm. Verb.  $C_{12}H_9N_2O_6$ , ein Beweis, daß  $C_6H_5$  und  $OH$  darin orthoständig sind. *5-Nitroso-2-oxy-1,3-diphenylbenzol*,  $C_{12}H_9NO_2$  (III), olivengrüne Blättchen (aus sd. Eisessig), die sich bei 163 bis 164° zers. *Benzoylverb.*,  $C_{26}H_{17}NO_3$ , goldbraune Prismen oder Nadeln, Smp. 163 bis 164°. Bei der Verseifung entsteht hieraus das Nitrosooxydiphenylbenzol (Zersetzungsp. 242 bis 244°), schwer l. in A., leichter in Chlf., Ä. und Eisessig, in Alkalien l., bildet eine Na-Verb. (rotgelbe, bei 146 bis 147° schm. Blätter. *Chlorhydrat*,  $C_{12}H_9NO \cdot HCl$ , farblose, seideglänzende Nadeln, die sich beim Erwärmen zers. *1,3-Diphenylbenzochinon*,  $C_{18}H_{12}O_2$ , aus der Amidoverb. mit

$\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  und  $\text{H}_2\text{SO}_4$  dargestellt, feine, ziegelrote, bei 137° schm. Nadeln (aus A.). Wird das Chinon in Eisessig in der mit Zn-Staub red., so erhält man 2,5-Dioxy-1,3-diphenylbenzol, C<sub>18</sub>H<sub>12</sub>O<sub>2</sub>, farblose, platte, bei 177 bis 178° schm. Nadeln, im luftverd. destillierbar. Hieraus mit Zn-Staub den zugehörigen Kohlenwasserstoff zu bereiten, gelang nicht vollständig. Mit Anilin in alkoh. Lsg. wird das Chinon das Anilindodiphenylbenzochinon, C<sub>24</sub>H<sub>17</sub>NO<sub>2</sub>, dargestellt, Kristallpulver, Smp. 167°. Einw. von HNO<sub>3</sub> auf C<sub>18</sub>H<sub>12</sub>O<sub>2</sub> führt nicht zu der entsprechenden Nitroverb. *Experimenteller Beweis für die Konstitution der Verb. C<sub>18</sub>H<sub>12</sub>O<sub>2</sub>*. Das aus dem Chinon durch Reduktion erhaltene Oxim war mit dem Nitrosooxydiphenylbenzol identisch. Wird Nitroso-o-kresol mit Diazobenzolchlorid behandelt, so erhält man 3-Methyl-5-nitroso-2-oxydiphenyl, C<sub>13</sub>H<sub>11</sub>NO<sub>2</sub> (IV), gelbe Blättchen, verd. Essigsäure oder wäss. A.), die bei etwa 170° schm. und bei 182 bis 183° zers. Benzoylverb., feine, hellgelbe, bei 170 bis 171° schm. Nadelchen, aus denen mit H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> die ursprüngliche Nitrosoverb. gewonnen werden kann.

L. Spiegel. p-Nitrophenol als Indicator<sup>1)</sup>. — Nach p-Nitrophenol durchweg als Ersatz für Methylorange dienen, da es den schärferen Umschlag voraus hat. Vf. verwendet das 2- bis 5% iger alkoh. Lsg. Als Beweis für die Brauchbarkeit des p-Nitrophenols als Indicator führt er Titrationsen von Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, Phosphorsalz und Borax an.

C. A. Bischoff. Studien über Verkettungen. L. Die drei Nitrophenolate<sup>2)</sup>. — Vf. untersuchte den quantitativen Verlauf der Veresterung der drei Natriumnitrophenolate mit α-Brompropionsäure-Äthylester, α-Brombuttersäure-Äthylester, α-Bromisobuttersäure-Äthylester und α-Bromisovaleriansäure-Äthylester. o-Nitrophen-α-oxypropionsäure-Äthylester, (NO<sub>2</sub>)C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>OCH(CH<sub>3</sub>)COOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, Schüppchen aus verd. Nadeln aus starkem A., ll. in A., Ä., Bzl., Chlf., CS<sub>2</sub>, schwer l. in W., Smp. 48°. o-Nitrophen-α-oxypropionsäure, schwach gelbliche Nadeln, l. in A., Ä., Chlf., schwer l. in Bzl., W., Smp. 157°.

Methylphenmorpholon, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>(-NH-CO, -O-CH-CH<sub>3</sub>), durch Reduktion des Esters mit Zn-Staub und HCl, kleine Nadeln, Smp. 143°. o-Nitrophen-α-oxybuttersäure-Äthylester, (NO<sub>2</sub>)C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>OCH(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)COOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, Smp. 40°. o-Nitrophen-α-oxybuttersäure, schwach gelbliche Blättchen, ll. in A., Ä., Chlf., sd. Bzl. und W., schwer l. in kaltem W.,

bis 101°. Chlorphenäthylmorpholon, C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>Cl(-NH-CO, -O-CH-CH<sub>3</sub>), durch Reduktion des Esters, farblose, zu undurchsichtigen Warzen vereinigte Nadeln, Smp. 144 bis 146°. o-Nitrophen-α-oxyisovaleriansäure-Äthylester, (NO<sub>2</sub>)C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>OCH(i-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>)COOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, braune, dicke, Sdp.<sub>8</sub> 198 bis 208°. o-Nitrophen-α-oxyisovaleriansäure, wenig radial angeordnete Nadeln aus Ä.-Ligroin, Smp. 83 bis 85°. Isobutyryl-o-nitrophenylester, (NO<sub>2</sub>)C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>OCOCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, durch Einw. von o-Nitrophenolnatrium auf Isobutyrylchlorid, gelbes, ziemlich dünnflüssiges Öl, Sdp.<sub>9</sub> 163 bis 164°. m-Nitrophen-α-oxypropionsäure-Äthylester, liches, schweres Öl von zwiebelartigem Geruch, Sdp.<sub>769</sub> 295°.

<sup>1)</sup> Ber. 33, 2640—2641. — <sup>2)</sup> Daselbst, S. 1591—1602.



87°. *m*-Nitrophen- $\alpha$ -oxypropionsäure, gelbe Nadelchen, l. in W. Ligroin, Smp. 107 bis 110°. *m*-Nitrophen- $\alpha$ -oxybuttersäure-Äthyl-  
 elbes Öl, Sdp.<sub>5</sub> 184,5°. *m*-Nitrophen- $\alpha$ -oxybuttersäure, schwach  
 gefärbte Nadelaggregate aus Ä.-Ligroin, Smp. 94,5 bis 95,5°.  
 phen- $\alpha$ -oxyisobuttersäure-Äthylester,  $(\text{NO}_2)\text{C}_6\text{H}_4\text{OC}(\text{CH}_3)_2\text{COOC}_2\text{H}_5$ ,  
 Öl, Sdp.<sub>5</sub> 175,8°. *m*-Nitrophen- $\alpha$ -oxyisobuttersäure, schöne, gelbe,  
 prismatische Nadeln aus Ä.-Ligroin, Smp. 97,7 bis 98°. *m*-  
 phen- $\alpha$ -oxyisovaleriansäure-Äthylester, gelbbraunes Öl, Sdp.<sub>5</sub> 187°. *m*-  
 phen- $\alpha$ -oxyisovaleriansäure, farblose, lange Nadeln aus Ligroin,  
 A., Ä., Bzl., Smp. 82°. *p*-Nitrophen- $\alpha$ -oxypropionsäure-Äthylester,  
 farblose, kleine, flechtenartig ineinander gewachsene Nadelchen aus  
 p. 59 bis 61,5°, Sdp.<sub>4</sub> 195,5°. *p*-Nitrophen- $\alpha$ -oxypropionsäure,  
 W., verfilzende Nadelchen, schwer l. in W.,  $\text{CS}_2$ , Bzl., Chlf., l. in  
 Smp. 142,5 bis 143°. *p*-Nitrophen- $\alpha$ -oxybuttersäure-Äthylester,  
 des Öl, Sdp.<sub>18</sub> 207 bis 208°. *p*-Nitrophen- $\alpha$ -oxybuttersäure, Nadeln,  
 l. in  $\text{CS}_2$  und kaltem W., l. in A. Ä., Chlf., Bzl., Smp. 116°. *p*-  
 phen- $\alpha$ -oxyisobuttersäure-Äthylester, Öl, Sdp.<sub>13</sub> 190°. *p*-Nitrophen-  
 obuttersäure, Prismen aus sd. W. *p*-Nitrophen- $\alpha$ -oxyisovalerian-  
 thylester, gelbes, dickflüssiges Öl, Sdp.<sub>10</sub> 195 bis 205°. *p*-Nitrophen-  
 oweriansäure, schwach gelb gefärbte Blättchen aus W. unter  
 von etwas A., schwer l. in W. und kaltem Bzl., l. in A., Ä., Chlf.,  
 34 bis 135°.

Wt.

alther Borsche. Die Konstitution der Metapurpursäure<sup>1)</sup>. —  
 2,4-Dinitrophenol mit CNK in Ggw. von W. unter gutem  
 kurze Zeit auf dem Wasserbade erwärmt und nach eingetre-  
 k. dieselbe durch Kühlen mäßigte, erhielt er Kaliummetapurpurat  
 onitrobenzonitrilkalium),  $\text{C}_7\text{H}_2\text{N}_3\text{O}_4\text{K} + 2\text{H}_2\text{O}$ ? (Pfaundler und  
 heim<sup>2)</sup> geben die Zus.  $\text{C}_6\text{H}_5\text{KN}_4\text{O}_4 + \text{H}_2\text{O}$ , Sommaruga<sup>3)</sup> die  
 $\text{H}_4\text{N}_3\text{O}_4\text{K}$  an). Nach der vom Vf. angenommenen Formel würde  
 ril  $(\text{NO})(\text{NO}_2)(\text{OH})\text{C}_6\text{H}_2\text{CN}$  dem obigen Salze zugrunde liegen.  
 lz bildet glänzende, dunkelrote Nadeln, l. in W. und Eisessig,  
 Lag. ist wenig beständig. Verd.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  gibt mit Metapurpurat-  
 en harzigen Prodd. reines Dinitrooxybenzonitril. Das Kalium-  
 ß vorsichtig getrocknet werden, längeres Erhitzen verändert es,  
 Mengen zers. sich beim Trocknen unter explosiven Erscheinungen.  
 oxybenzonitril,  $\text{C}_6\text{H}_2(\text{NO}_2)_2(\text{OH})\text{CN}$ , entsteht beim Eintragen von  
 metapurpurat in verd.  $\text{HNO}_3$ . Glänzende, gelbe, flache Nadeln,  
 25 bis 126° nach dem Trocknen, an der Luft W. anziehend,  
 alkalien mit dunkelroter Farbe l. Dinitrooxybenzonitrilkalium,  
 $\text{O}_5\text{K} + 2\text{H}_2\text{O}$ , erhält man aus Kaliummetapurpurat mit  $\text{N}_2\text{O}_5$ ,  
 gelbe Nadeln.

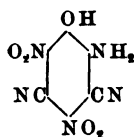
Tr.

alther Borsche. Über die Zusammensetzung der isopurpur-  
 Salze<sup>4)</sup>. — Vf. berichtet, nachdem er von R. Stelzner darauf  
 ksam gemacht, eine in einer früheren Arbeit<sup>5)</sup> gegebene Formel  
 Isopurpursäure, der nach Vf. die Formel  $(\text{CN})_2(\text{NO}_2)_2(\text{OH})\text{C}_6$   
 H) zukommt. Die von Hlasiwetz gefundenen Analysenwerte

Ber. 33, 2718—2723. — <sup>1)</sup> Zeitschr. f. Chem. 1865, S. 469; vgl. JB.  
 S. 527. — <sup>2)</sup> Ann. Chem. 157, 327; vgl. JB. f. 1872, S. 745. —  
 33, 2995—2996. — <sup>3)</sup> Dasselbst, S. 2720; vgl. vorstehendes Referat.

stimmen sowohl für die von diesem Autor für das Kali-  
genommene Formel  $C_8H_4N_5O_6K$ , als auch für die vom Vf.  
Formel, wenn man annimmt, daß bei einer solchen hochnitri-  
der H leicht zu hoch gefunden werden dürfte.

R. Nietzki und Wilhelm Petri. Über die Konstitution  
purpursäure<sup>1)</sup>. — Vf. zeigten, daß die *Isopurpursäure* zwei Cy-  
im Kern enthält, und daß von den Nitrogruppen der Pikri-  
eine zur Amidogruppe red. ist, wonach die *Isopurpursäure*  
der *Dinitroamidooxyisophtalsäure* oder als *Dicyanpikramin*



zufassen ist und die nebenstehende Konstitution  
sitzen muß. Ihr K-Salz wird durch Behandeln in  
mit 35%iger HCl in das Kaliumsalz einer ne-  
übergeführt, welche Vf. als *Oxydinitrodiazoben-*  
*nitril (Oxydinitrodicyandiazobenzol)* auffassen. *Oxy-*  
*dinitrodicyandiazobenzol* geht bei der Reduktion  
und ziemlich konz. HCl in der Wärme in ein *Amid einer Cy-*  
*oxybenzoesäure*,  $C_8H_5N_5O_2$ , über, welches beim Kochen mit  
verd.  $K_2CO_3$ -Lsg. unter Zusatz von etwas Weldon-Mn  
*Chinonimid der Cyandiamidobenzoësäure*,  $C_8H_4N_4O_3$ , umgewa-  
Dasselbe liefert bei der Reduktion mit  $SnCl_2$  und HCl *O-*  
*cyanbenzoësäure*,  $C_8H_5N_4O_3$ . Beim Kochen des K-Salzes d-  
imids mit salzsaurem Hydroxylamin erhält man das *K-Salz*  
welches bei der Reduktion eine *Cyantetramidobenzoësäure*,  
lieferte. Beim Kochen des Chinonimids mit KOH wird es in d-  
*imid der Diamidoisophtalsäure* übergeführt, welche Säure ab-  
Gestalt ihres inneren *Anhydrids* aus ihrem K-Salz abgeschie-  
Durch Reduktion mit  $SnCl_2$  wird dies Chinonimid in die *T-*  
*isophtalsäure* übergeführt, aus deren Oxim bei der Reduktion  
und HCl eine *Tetramidoisophtalsäure*,  $C_8H_{10}N_4O_4$ , erhalten  
*purpursäure*,  $C_8H_5N_5O_6 \cdot H_2O$ , Darst. durch Eintragen von 20  
säure in eine Lsg. von 400 g KCN in  $1\frac{1}{2}$  l W. bei einer 35°  
steigenden Temperatur, 4- bis 5ständiges Rühren nach Zus  
W. bei einer Temperatur von 20 bis 30°, Absaugen und Abp-  
so erhaltenen Prod., welches nochmals mit heißem W. ange-  
gepreßt und getrocknet wird. *Oxydinitrodicyandiazobenzol*  
Nadeln, sl. in W. *Saures K-Salz*,  $C_8N_6O_6KH$ , gelbbraun g-  
etwa 210° äußerst heftig explodierende Kristalle. *Neutra-*  
 $C_8N_6O_6K_2$ , bräunlichgelbe Prismen. *Saures Na-Salz*, ähnelt d-  
*Neutrales Ba-Salz*,  $C_8N_6O_6Ba \cdot H_2O$ , schwer l. in W. *Cyantr-*  
*benzoësäureamid*,  $C_8H_5N_5O_2$ , ungefärbte, glänzende Nadeln. *O-*  
*der Cyandiamidobenzoësäure*,  $C_8H_6N_4O_3$ , dunkelgelbe Kri-  
*K-Salz*,  $C_8H_5N_4O_3K$ , kupferrote Kristalle. *K-Salz des Oxims*,  
 $\cdot \frac{1}{2}H_2O$ , dunkelrote Kristalle. *Triacetylverb. der Oxytriamido-*  
*säure*,  $C_8H_5N_4O_3(C_2H_5O)_3$ . *Inneres Anhydrid des Chin-*  
*Diamidoisophtalsäure*,  $C_8H_5N_3O_4$ , rotgelbe Kristalle, ll. in  
*Saures K-Salz*,  $C_8H_5N_3O_5K$ , ziegelroter Niederschlag. *Tetr-*  
*der Triamidooxyisophtalsäure*,  $C_8H_5N_3O_6(C_2H_5O)_4$ , Smp. 208°

<sup>1)</sup> Ber. 33, 1788—1797.

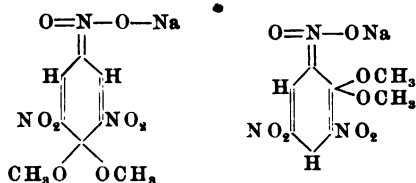
V. Marckwald. Über die Farbe der Pikrinsäure und ihrer Ionen<sup>1)</sup>. — *Pikrinsäure* ist farblos oder fast farblos, die Ionen  $\text{NO}_2\text{O}$  sind gelb gefärbt. In ihrer wäss. gelben Lsg. ist die Säure elektrolitisch dissoziiert. Auf Zusatz von HCl zu der Lsg. wird die  $\text{C}_6\text{H}_5(\text{NO}_2)_3\text{O}$ -Ionen verdrängt, die Gelbfärbung der Lsg. verschwindet. Ab. Pikrinsäure, aus heiß gesättigter Ligroinlsg. umkristallisiert, ist farblos.

Se.

Edgar Wedekind. Stereochemische Beobachtungen über das Verhalten von Pikrylchlorid gegen aromatische Amine<sup>2)</sup>. — Die Untersuchung des dynamischen Einflusses der Nitrogruppe anderen Substituenten gegenüber bei der Verkettung von *Pikrylchlorid* mit aromatischen Aminen ergab, daß die Nitrogruppe hier wirklich eine Ausnahme einnimmt. Von primären Aminen wurden untersucht: *o*-, *m*-, *p*-Anilin, *o*-, *m*-, *p*-Aminobenzoësäure, *o*-, *m*-, *p*-Chloranilin, *m*- und *p*-Nitrophenol, *o*- und *p*-Aminoacetophenon und *o*-Aminobenzaldehyd. Das Ergebnis war, daß die Nitrogruppe hier allein die Fähigkeit besitzt, die ortho-Stellung sterisch zu bevorzugen. Die übrigen Substituenten H, Cl, OH,  $\text{CH}_3\text{CO}$ , CHO, zeigen, soweit sich dies feststellen ließ, die Reihenfolge -p, -m, -o mit dem Merkmal, daß die Unterschiede bei den ortho-Stellungen verhältnismäßig geringe sind, während die Orthogruppe wieder eine auffallend starke Depression hervorruft. Die Untersuchungsserie erstreckte sich auf einige sekundäre Amine, wie *N*-Methyl-, *N*-Äthyl- und Benzylanilin, ferner auf Piperidin, Diphenylamin und Carbazol. Hier zeigte sich unter den angewandten Basen ein deutlicher Unterschied. Die vier in erster Linie genannten Basen liefern bei der Verkettung mit Pikrylchlorid die normalen Verkettungsprodd. von der allgemeinen Formel (x-, y-)  $\text{N}-\text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)_3$ . Die rein aromatischen, sekundären Amine hingegen, wie Diphenylamin und Carbazol, reagieren nicht nach dieser Weise, die gebildeten Körper sind nicht Verkettungs-, sondern Kondensationsprodd., und zwar von 2 Moll. Pikrylchlorid und 1 Mol. Base. Die dritte Untersuchungsserie umfaßte einige zweiwertige Amine, wie Benzidin, *p*-Phenylendiamin und *m*-Toluyldiamin. Hier sollte ermittelt werden, ob bei der Einw. von Pikrylchlorid zunächst nur eine oder gleichzeitig beide Amidogruppen angegriffen werden, bzw. ob die Stellung der Amidogruppen auf den Gang der Rk. einen Einfluß hat oder nicht. Es ergab sich, daß in der Phenylendiaminreihe zunächst nur eine Amidogruppe verknüpft wird, während in der Benzidinreihe gleichzeitig ein disubstituiertes Produkt gebildet zu werden scheint. *Pikrylpiperidin*,  $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{N C}_6\text{H}_2(\text{NO}_2)_3$ , als Prismen aus A., Smp. 104 bis 106°. *Pikryl-o-aminobenzoësäure*,  $\text{C}_6\text{H}_4(\text{COOH})\text{NHC}_6\text{H}_2(\text{NO}_2)_3$ , feine, gelbbraune Nadelchen, Smp. 272°. *Pikryl-m-aminobenzoësäure*, gelbes, kristallinisches Pulver, Smp. 233 bis 234°. *Pikryl-p-aminobenzoësäure*, gelbe Blättchen, Smp. 229 bis 230°. *o*-Nitrophenylpikramid,  $\text{C}_6\text{H}_4(\text{NO}_2)\text{NHC}_6\text{H}_2(\text{NO}_2)_3$ , gelblich gelbe Nadeln, Smp. gegen 220°. *m*-Nitrophenylpikramid, gelbe, goldgelbe Blättchen, Smp. 202 bis 203°. *p*-Nitrophenylpikramid, goldgelbe Blätter, Smp. 214 bis 215°. *o*-Chlorphenylpikramid, gelbe Kriställchen, Smp. 158 bis 159°. *m*-Chlorphenylpikramid, orangegelbes Kristallpulver, Smp. 137 bis 139°. *p*-Chlor-

*phenylpikramid*, orangefarbene Kristalle, Smp. 169 bis 170°. *phenylpikramid*,  $C_6H_4(COCH_3)NHC_6H_2(NO_2)_3$ , glänzende, Blättchen, Smp. 162 bis 163°. *Phenylhydrazon*, glänzende, kohle Kriställchen, Smp. 218 bis 219°. *o-Acetophenylpikramid*, bräunliche glänzende Kriställchen, Smp. 232°. *o-Benzaldehydopikramid*,  $C_6H_4NHC_6H_2(NO_2)_3$ , rotgelbe Nadelchen, Smp. 203 bis 205°. *p-Oxyphenylpikramid*,  $C_6H_4(OH)NHC_6H_2(NO_2)_3$ , orangefarbene Nadeln, Smp. 173°. *m-Oxyphenylpikramid*, hellorangefarbene Nadeln, Smp. 203 bis 204°. *p-Acetaminophenylpikramid*,  $CH_3CONHC_6H_4NHC_6H_2(NO_2)_3$ , tiefgelbe glänzende Kriställchen aus A., Smp. 240 bis 242°. *Phenylmethylpikramid*,  $(C_6H_5)(CH_3)NC_6H_2(NO_2)_3$ , rote, grünlich reflektierende Blättchen, Smp. 108 bis 110°. *Phenyläthylpikramid*, Smp. 105 bis 107°. *Additionsprod. von Pikrylchlorid an Diphenylamin*,  $C_{24}H_{15}N_7Cl_2O_{12}$ , prächtig rotfarbig glänzende, rote Blätter, Smp. 63 bis 64°. *Additionsprod. von Pikrylchlorid an Carbazol*,  $C_{24}H_{18}N_7Cl_2O_{12}$ , Smp. 160 bis 162°. *α-Naphtylpikramid*,  $C_6H_{10}N_4O_6$ , rote, ziemlich schwer l. Nadeln, Smp. 198 bis 199°.

C. Loring Jackson und F. H. Gazzolo. Über einige, aus den Verbindungen abgeleitete gefärbte Körper<sup>1)</sup>. — Von den dargestellten Körpern sind nur die aus Natriummalonsäureester und Natriumacetessigester mit Trinitroanisol bzw. Trinitrobenzol erhaltenen beschrieben. Sie bestehen aus 3 Moll. Natriumester und 1 Mol. der Trinitroverbindung. Eine bestimmte Konstitutionsformel kann den später beschriebenen Verbindungen nicht gegeben werden, ihre lebhaftere Farbe, die Leichtigkeit, mit der sie zers. werden, sowie ihr Verhalten gegen Alkohole spricht für eine der folgenden Formeln, die das Additionsprod. von Natriummethylat und Trinitroanisol darstellen:



Es wird daher auch davon abgesehen, den Verbindungen Namen zu geben. Läßt man Natriumacetessigester bei Ggw. von Natriummethylat und Trinitroanisol einwirken, so entsteht ein rotes Additionsprod. von Natriummethylat und Trinitroanisol,  $C_6H_2(NO_2)_3 \cdot OCH_3 \cdot NaOCH_3$ , welches mit Natriumacetessigester gar nicht in Rk. tritt. Um letzteres zu erreichen, muß man Natriumacetessigester und Natriummethylat ganz ausgeschlossen werden. — Das Additionsprod. von Natriumacetessigester und Trinitroanisol,  $C_6H_2(NO_2)_3 \cdot OCH_3 \cdot CO \cdot CHNa \cdot COOC_2H_5$ , bildet sich, wenn ein Gemisch von Natriumacetessigester mit Bzl. und Na tropfenweise mit einer Lsg. von Trinitroanisol versetzt wird, als tiefcarmoisinrotes Pulver, das sich beim Erhitzen leicht explosiv, l. in W., A., Methylalkohol unl. in Bzl., Ä., Chlf.,  $CS_2$ , Ligroin. Durch Säuren wird es in das Additionsprod. von Natriummalonsäureester mit Trinitroanisol,  $(NO_2)_3OCH_3 \cdot [CHNa(COOC_2H_5)]_2$ , umgewandelt, wird analog dargestellt und

<sup>1)</sup> Amer. Chem. J. 23, 376—396.



hes, dunkelrotes Pulver, das beim Stehen, beim Erhitzen und durch Zusatz zers. wird und dieselbe Löslichkeit besitzt wie das vor-  
 erwähnte Additionsprod. — Das *Additionsprod. von Natrium-  
 säureester und Trinitrobenzol*,  $C_6H_2(NO_2)_3[CHNa.(COOC_2H_5)]_3$ ,  
 eine tiefdunkelrote Farbe und die Eigenschaften der entsprechenden  
 Anisolverb. Bei der Einw. von Br bildet sich Trinitrobenzol und  
 — Das *Additionsprod. von Natriumacetessigester und Trinitrobenzol*,  
 $NO_2)_3[CH_3.CO.CHNa.COOC_2H_5]_3$ , ist ein braunrotes, amorphes  
 Pulver. — Das *Additionsprod. aus Trinatriumamylat und Trinitrobenzol*,  
 $NO_2)_3(C_5H_{11}ONa)_3$ , ein tiefdunkelrotes, amorphes Pulver, ist  
 sehr beständig, wird aber durch starke Säuren sofort zers. Bei der  
 Einw. von Methylalkohol auf das *Additionsprod. von Benzylpikrat und  
 Trinitrobenzol*<sup>1)</sup> wird die Benzylgruppe durch Methylalkohol ersetzt.  
 Das *Additionsprod. von Benzylpikrat*<sup>2)</sup> (Smp. 145°) wirkt Methylalkohol nicht ein, dagegen  
 zersetzt sich durch Erhitzen des Additionsprod. von Trinitroanisol und  
 Dimethylat mit Benzylalkohol und Zers. des Rk.-Prod. durch Säure  
 in Benzylpikrat.

Se.

C. Raschig in Ludwigshafen a. Rh. Verfahren zur Trennung von  
 o- und p-Kresol. [D. R.-P. Nr. 112545]<sup>3)</sup>. — Aus dem technischen  
 Gemisch der drei Kresole aus Teer (35 Proz. m-, 25 Proz. p- und 40 Proz.  
 o-Kresol) wird durch fraktionierte Dest. das o-Kresol abgeschieden. Das  
 zurückbleibende Gemisch von m-Kresol (60 Proz.) und p-Kresol (40 Proz.)  
 wird nun durch rauchende oder konz.  $H_2SO_4$  in die Sulfosäuren über-  
 geführt. Beim Stehenlassen des Reaktionsgemisches kristallisiert die  
 o-Kresolsulfosäure aus, während die m-Kresolsulfosäure in Lsg. bleibt.  
 Die m-Kresolsulfosäuren werden durch Abspaltung der Sulfogruppen in üblicher  
 Weise in die Kresole übergeführt.

Oett.

C. Raschig in Ludwigshafen a. Rh. Verfahren zur Trennung von  
 o- und p-Kresol. [D. R.-P. Nr. 114975]<sup>4)</sup>. — Die durch Sulfurieren des  
 technischen Gemisches von m- und p-Kresol erhaltenen Sulfosäuren werden beim  
 Erhitzen mit überhitztem Wasserdampf bei verschiedenen Temperaturen  
 gespalten, m-Kresolsulfosäure bei 120 bis 130°,  
 o-Kresolsulfosäure erst bei 140 bis 160°.

Oett.

Robert Clauser. Über die Verwendbarkeit des Bromsubstitutions-  
 gemisches der Kresole zu deren quantitativen Bestimmung<sup>5)</sup>. — o-Kresol  
 wird nach der Koppeschaarschen Methode mit einem Maximalfehler  
 von 0,5 Proz. bestimmt werden, wenn man das Kresol in Verdünnung  
 von 1/30000 bis 1/40000 anwendet und so viel Bromid-Bromatlg. zusetzt,  
 auf 1 Mol. Kresol 6 At. Br kommen, die Rk. bei eintretender Gelb-  
 färbung des Niederschlages durch KJ-Zusatz unterbricht und mit diesem  
 Gemisch 1/2 Std. stehen läßt.

Se.

C. Raschig. Verfahren, Metakresol in Kresolgemischen zu be-  
 stimmen<sup>6)</sup>. — Die Methode beruht auf der Eigenschaft eines Gemisches  
 aus o- und m-Kresol, beim Behandeln mit überschüssiger, heißer  $HNO_3$  nur  
 o-Kresol zu liefern, welches in W. fast ganz unl. ist und daher

<sup>1)</sup> Amer. Chem. J. 20, 452; JB. f. 1898, S. 1693. — <sup>2)</sup> Amer. Chem. J.  
 23; JB. f. 1898, S. 1693. — <sup>3)</sup> Patentbl. 21, 1021. — <sup>4)</sup> Daselbst, S. 1505.  
 — <sup>5)</sup> Österr. Chemikerzeit. 2, 585—588; Ref. Chem. Centr. 71, I, 118. —  
 — <sup>6)</sup> Schr. angew. Chem. 1900, S. 759—761.

leicht abgeschieden, getrocknet und gewogen werden kann, o- und p-Kresol bei der angewandten Nitrierungsart vollständig in *Oxalsäure* verbrennen. Die abgeschiedene Menge Trinitro-m-Kresol ist dem m-Kresolgehalt proportional, wenn zuvor möglichst vollständig sulfuriert, d. h. 1 Stde. lang mit  $\text{H}_2\text{SO}_4$  auf 95 bis 100° erhitzt, die Sulfosäure bei Ggw. überschüssiger  $\text{HNO}_3$  möglichst schnell abdestilliert, das Gemisch auf Siedetemperatur des Gemisches — 110 bis 115° — gebracht wird. Die Siedetemperatur wird in 1 bis 1½ Min. erreicht, wenn auf 100 ccm  $\text{HNO}_3$  von 40° Bé angewandt werden. — Das Verfahren ist für stark phenolhaltige Kresolgemische nicht anwendbar, jedoch ist bei Anwesenheit von 10 Proz. Phenol die Ermittlung des m-Kresolgehalts noch möglich. Xylenole dürfen nicht zugegen sein.

Hugo Ditz. Zur Bestimmung des Metakresols in Kresolgemischen. — Das von Ditz und Cedivoda<sup>2)</sup> angegebene Verfahren gründet sich auf das verschiedene Bromaufnahmevermögen der isomeren Kresole. Es gestattet, neben m-Kresol gleichzeitig die Summe von o- und p-Kresol quantitativ zu bestimmen. Es ist nur bei völliger Abwesenheit von Phenolen und Xylenolen anwendbar, liefert aber bei rascher Ausführung sehr genaue Resultate. — Bei Einhaltung bestimmter Bedingungen nehmen o- und p-Kresol je 2 Br-Atome auf, m-Kresol dagegen nur 1 Br-Atom. Aus dem Gewicht des verwendeten Kresolgemisches und der aufgenommenen Br-Menge läßt sich die Menge des m-Kresols berechnen. Die Summe von o- und p-Kresol bis auf 0,5 Proz. genau berechnet. Das Verfahren von Raschig<sup>3)</sup> hat den Vorteil, direkt den Gehalt an m-Kresol zu liefern und auch bei Anwesenheit kleiner Phenolmengen anwendbar zu sein. Es wird daher eine Kombination des Verfahrens von Ditz und Cedivoda mit dem von Raschig vorgeschlagen. — Wie bei 10 Proz. Phenol empfiehlt es sich, eine bestimmte Menge m-Kresol oder eine genügende unbestimmte Menge eines m-Kresolgemisches oder auch eine bestimmte Menge eines Kresolgemisches von bekanntem m-Kresolgehalt der zu analysierenden Mischung zusetzen, um den Gehalt an Phenol unter 10 Proz. herabzudrücken.

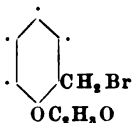
C. A. Bischoff. Studien über Verkettungen. XLIV. Die drei Kresolate und  $\alpha$ -Bromfettsäureester<sup>4)</sup>. — Vf. studierte den typischen Verlauf der Einw. der drei Natriumkresolate auf  $\alpha$ -Bromfettsäureester. o-Kresoxy- $\alpha$ -propionsäure-Äthylester,  $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{OCH}(\text{CH}_3)\text{COOC}_2\text{H}_5$ , aus Natrium-o-kresolat und  $\alpha$ -Brompropionsäure-Äthylester, farblos, Sdp.<sub>760</sub> 245 bis 246°, Sdp.<sub>10</sub> 140°,  $D_{19}^{19} = 1,043$ . o-Kresoxypropionsäure-Äthylester,  $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}_3$ , große, würfelähnliche Kristalle aus Ä., l. in Ä., C., schwer l. in W.,  $\text{CS}_2$ , Smp. 93°. o-Kresoxy- $\alpha$ -buttersäure-Äthylester,  $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{OCH}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{COOC}_2\text{H}_5$ , farbloses Öl, Sdp. 254 bis 255°. o-Kresoxyisobuttersäure,  $\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{O}_3$ , farblose, warzenförmig zusammengefallene Nadelchen aus Ligroin, sl. in Ä., Chlf., Bzl., schwer l. in W., Sdp. 49 bis 52°. o-Kresoxy- $\alpha$ -isobuttersäure-Äthylester,  $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{OCH}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{COOC}_2\text{H}_5$ , farbloses Öl, Sdp.<sub>760</sub> 245 bis 248°, Sdp.<sub>39</sub> 147°,  $D_{19}^{19} = 1,043$ . o-Kresoxyisobuttersäure,  $\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{O}_3$ , dicke, kurze, farblose, rec-

<sup>1)</sup> Zeitschr. angew. Chem. 1900, S. 1050—1052; vgl. das vorstehende Referat. — <sup>2)</sup> Zeitschr. angew. Chem. 1899, S. 873 u. 897; vgl. J. pr. Chem. [2] 58, S. 1626. — <sup>3)</sup> Vgl. das vorstehende Referat. — <sup>4)</sup> Ber. 33, 1249—1250.

ge Prismen, Smp. 75 bis 76°. *o*-Kresoxy- $\alpha$ -isovaleriansäure-  
 $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{OCH}(\text{i-C}_3\text{H}_7)\text{COOC}_2\text{H}_5$ , farbloses Öl, Sdp. 258 bis  
*m*-Kresoxyisovaleriansäure,  $\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{O}_3$ , farblose, weiche, sehr feine  
 en aus Ligroin, Smp. 86 bis 87°. *m*-Kresoxy- $\alpha$ -propionsäure-  
 er, farbloses Öl, Sdp.<sub>743</sub> 252°. *m*-Kresoxypropionsäure, farblose  
 n und sternförmig angeordnete Nadelchen aus einem Gemisch  
 und Ligroin, sehr dünne Nadelchen aus Bzl., Smp. 106 bis 108°.  
*o*-Kresoxy- $\alpha$ -buttersäure-Äthylester, farbloses Öl, Sdp.<sub>745</sub> 262 bis 263°.  
*o*-Kresoxybuttersäure, zu Warzen und Sternen vereinigte, farblose,  
 che Nadelchen aus Ligroin, all. in Ä., Bzl., Chlf., schwer l. in  
 p. 72 bis 74°. *m*-Kresoxy- $\alpha$ -isobuttersäure-Äthylester, farbloses  
<sub>745</sub> 243°. *m*-Kresoxyisobuttersäure, farblose, quadratische Tafeln  
 roin, all. in Ä., A., Chlf., Bzl., Smp. 66,5 bis 67,5°. *m*-Kresoxy-  
 ansäure-Äthylester, farbloses Öl, Sdp.<sub>745</sub> 265 bis 266°. *m*-Kresoxy-  
 ansäure, farblose, oft sternförmig gelagerte Prismen aus Ligroin,  
 bis 63,5°. *p*-Kresoxy- $\alpha$ -propionsäure-Äthylester, farbloses Öl,  
 255 bis 256°, Sdp.<sub>33</sub> 150 bis 151°,  $D_4^{19} = 1,043$ . *p*-Kresoxy-  
 säure, weiße, lange, glänzende Nadeln, Smp. 100 bis 101°.  
*o*-Kresoxy- $\alpha$ -buttersäure-Äthylester, farbloses Öl, Sdp.<sub>743</sub> 266,5°. *p*-Kresoxy-  
 re, farblose Nadelchen und Stäbchen aus Ligroin, Smp. 68 bis  
*Kresoxy- $\alpha$ -isobuttersäure-Äthylester*, farbloses Öl, Sdp.<sub>760</sub> 254 bis  
 p.<sub>33</sub> 150°,  $D_4^{19} 1,032$ . *p*-Kresoxyisobuttersäure, große, dicke,  
 nd achtseitige Tafeln aus Ligroin, Smp. 71 bis 72°.  *$\alpha$ -Kresoxy-*  
*riansäure-Äthylester*, farbloses Öl, Sdp.<sub>760</sub> 265 bis 271°, Sdp.<sub>55</sub>  
 148°. *p*-Kresoxyisovaleriansäure, farblose, viereckige Tafeln aus  
 Smp. 81 bis 82°. Wt.

lle u. Co. in Biebrich a. Rh. Verfahren zur Darstellung von  
 n-kresol. [D. R.-P. Nr. 106504] <sup>1)</sup>. — Man erhält Trijod-  
 (Smp. 121,5°), durch Einw. von Jod in Lsg. oder Jodverb.  
 er Jod freimachenden Substanz auf eine Lsg. von *m*-Kresol in  
 uge. Oett.

Auwers. Über eine Atomwanderung <sup>2)</sup>. — Bei der Einw. von Basen  
 ylverb. von nebenstehendem Schema erfolgt vielfach neben dem  
 des Halogenatoms durch den Rest der Base ein  
 t des Acetyls vom O an den N. So entsteht z. B.  
 in und der Acetylverb. des *Dibrom-o-oxybenzyl-*  
 in Bzl.-Lsg. das *Dibrom-o-oxybenzylacetanilid*,  
 $\text{C}_6\text{H}_4\text{NBr}_2$ , Smp. 152°. Diese Atomwanderung findet  
*o*-Oxybenzylverb. statt, primäre aromatische Amine scheinen  
 mäßig hervorzurufen. Se.

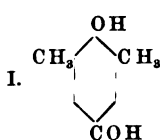


A. Bischoff. Studien über Verkettungen. XLV. Natrium-  
 und  $\alpha$ -Bromfettsäureester <sup>3)</sup>. — Vf. untersuchte den quanti-  
 tativ Verlauf der Umsetzung von *o,m,p*-Xylenol mit  $\alpha$ -Brompropion-  
 äthylester,  $\alpha$ -Brombuttersäure-Äthylester,  $\alpha$ -Bromisobuttersäure-  
 er und  $\alpha$ -Bromisovaleriansäure-Äthylester. *o*-Xylenol, Smp. 66,5  
 . *o*-Xylen- $\alpha$ -oxypropionsäure-Äthylester,  $(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3\text{OCH}(\text{CH}_3)$   
 $\text{I}_5$ , schwach gelblich gefärbtes Öl, Sdp.<sub>773</sub> 268 bis 273°. *o*-Xylen-  
 pionsäure, rechtwinkelige, fast farblose, zu Büscheln vereinigte,



längliche Stäbchen und Blättchen aus einem Gemisch von Ä. u. Smp. 85 bis 88°. *o*-Xylen- $\alpha$ -oxybuttersäure-Äthylester,  $(\text{CH}_3)_2(\text{C}_6\text{H}_5)\text{COOC}_2\text{H}_5$ , gelbliches Öl, Sdp.<sub>778</sub> 275 bis 280°. *o*-Xylen- $\alpha$ -oxyisobuttersäure-Äthylester,  $(\text{CH}_3)_2(\text{C}_6\text{H}_5)\text{COOC}_2\text{H}_5$ , schwach gelblich gefärbte Fl., Sdp.<sub>774</sub> 267 bis 271°. *o*-Xylen- $\alpha$ -oxyisovaleriansäure-Äthylester,  $(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_5\text{OCH}(\text{i-C}_3\text{H}_7)\text{COOC}_2\text{H}_5$ , farbloses Öl, Sdp. 283°. *o*-Xylen- $\alpha$ -oxyisovaleriansäure, sternförmig angeordnet aus Ligroin, sl. in Ä., Bzl., Chlf., Smp. 49,5 bis 52°. Sdp. 209 bis 211°. *m*-Xylen- $\alpha$ -oxypropionsäure-Äthylester, Sdp. 211 bis 213°. *m*-Xylen- $\alpha$ -oxypropionsäure, farblose, büschelförmig angeordnete Säulen, ll. in Ä., Chlf.,  $\text{CS}_2$ , Smp. 82 bis 87,5°. *m*-Xylen- $\alpha$ -oxybuttersäure-Äthylester, farbloses Öl, Sdp.<sub>769</sub> 267 bis 271°. *m*-Xylen- $\alpha$ -oxybuttersäure, weiche, farblose Nadelchen aus Ä.-Ligroin, Smp. 65,3°. *m*-Xylen- $\alpha$ -oxyisobuttersäure-Äthylester, farbloses Öl, Sdp.<sub>769</sub> 255 bis 258°. *m*-Xylen- $\alpha$ -oxyisobuttersäure, gelbes Öl. *m*-Xylen- $\alpha$ -oxyisovaleriansäure-Äthylester, farbloses Öl, Sdp.<sub>769</sub> 267 bis 274°. *m*-Xylen- $\alpha$ -oxyisovaleriansäure, zähes Öl, Sdp.<sub>43</sub> 213°. *p*-Xylenol, Smp. 74 bis 75°. *p*-Xylen- $\alpha$ -oxypropionsäure-Äthylester, farbloses Öl, Sdp.<sub>783</sub> 259°. *p*-Xylen- $\alpha$ -oxypropionsäure, viereckige Säulen und Tafeln aus Ligroin, oder auch lose Nadelchen, Smp. 105 bis 106,5°. *p*-Xylen- $\alpha$ -oxybuttersäure-Äthylester, farbloses, nach ranziger Butter riechendes Öl, Sdp.<sub>766</sub> 263 bis 265°. *p*-Xylen- $\alpha$ -oxybuttersäure, aus weichen, farblosen Nadelchen aus Warzen aus Ä.-Ligroin, sl. in Ä., Bzl., Chlf., Smp. 105 bis 106,5°. *p*-Xylen- $\alpha$ -oxyisobuttersäure-Äthylester, farbloses Öl, Sdp.<sub>767</sub> 267 bis 270°. *p*-Xylen- $\alpha$ -oxyisobuttersäure, sehr schöne, viereckige Tafeln aus Ligroin, Smp. 114°. *p*-Xylen- $\alpha$ -oxyisovaleriansäure-Äthylester, farbloses Öl, Sdp.<sub>769</sub> 270°. *p*-Xylen- $\alpha$ -oxyisovaleriansäure, hellgelb gefärbt.

Johannes Thiele und Heinrich Eichwede. Über die Wirkung von Äthylnitrit auf trisubstituierte Phenole<sup>1)</sup>. — Mesitol (Smp. 69°) in konz. alkoh. Lsg. nach Zusatz von Äthylnitrit in geschlossenen Gefäße 12 bis 16 Stdn. stehen, gibt dann eine stark saure Flüssigkeit, die nach Abdampfen des Äthylnitrits und kühlt stark ab, so erhält man den *p*-Oxymesitylenaldehyd,



in perlmutterglänzenden, farblosen Blättchen, Smp. 114°; ll. in heißem W., schwer in kaltem W., gelber Farbe und schwach saurer Rk., ll. in essig, schwer l. in Ä. Triacetat,  $\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_2\text{CH}(\text{OCOCH}_3)_2$ , entsteht beim Erwärmen des Aldehyds mit Essigsäureanhydrid unter Zusatz von einem Tropfen Schwefelsäure.

Große, stark lichtbrechende Kristalle (aus Methylalkohol). Benzoesäure,  $\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_2\text{COH}(\text{OCOC}_6\text{H}_5)$ , nach Schotten-Baumann, kompakte, bei 105° schm. Kristalle (aus Ligroin). Benzoesäure,  $\text{C}_{15}\text{H}_{16}\text{ON}_2$ , kristallinisches, bei 143° schm. Pulver. Phenylmesitylenaldehyd,  $\text{C}_{22}\text{H}_{20}\text{O}_2\text{N}_2$ , farblose, bei 184° schm. Nadeln. Mesitylenaldehyd,  $\text{C}_9\text{H}_{11}\text{O}_2\text{N}$ , farblose, bei 169,5° schm. Nadeln.

<sup>1)</sup> Ann. Chem. 311, 363—379.

sigäther). *Chlorhydrat des Oxims*,  $C_9H_{11}O_2N.HCl$ , weißer, kri-  
scher Niederschlag, der bei  $157^\circ$  unter Zers. schm. *Diäcetylverb.*  
*ims*,  $CH_3CO.ON:CH.C_6H_5(CH_3)_2OCOCH_3$ , Kristalle (aus  $CS_2$ ),  
 $13^\circ$ , entsteht, wenn man das Oxim mit Essigsäureanhydrid, dem  
pfen  $H_2SO_4$  zugesetzt ist, übergießt und das Prod. mit W. aus-  
kocht man das Oxim mit Essigsäureanhydrid, so resultiert das  
des *p-Oxymesitylsäurenitrils*,  $C_6H_5(CH_3)_2(OCOCH_3)CN$ , feine  
Nadeln, Smp.  $98^\circ$ . Hieraus erhält man mit alkoh. KOH das  
*mesitylsäurenitril*,  $C_9H_9ON$ , glänzende Nadeln, Smp.  $126^\circ$ , aus Bzl.  
siert, Smp.  $111,5^\circ$  (benzolphaltig). Kochen mit verd. Säuren oder  
n verseift das Nitril nicht. Leitet man in die kochende, absolut  
Lsg. des Nitrils  $HCl$ -Gas, so erhält man das *Chlorhydrat des p-Oxy-*  
*säureimidoäthers*,  $C_{11}H_{15}O_2N.HCl$ , weißes, in kaltem W. schwerl.  
Aus der wäss. Lsg. des Chlorhydrats fällt  $CH_3COONa$  den *freien*  
*ther*,  $C_6H_5(CH_3)_2(OH).C(NH)OC_2H_5$ , bei  $144^\circ$  unter Zers. schm.  
e (aus Bzl.). Beim Kochen mit verd. NaOH liefert der Imidoäther das  
gliche, bei  $126^\circ$  schm. Nitril. Kocht man den Imidoäther mit konz.  
der schm. vorsichtig bis zum Aufhören der  $NH_3$ -Entw., so gelangt  
r *p-Oxymesitylsäure*,  $C_9H_{10}O_3$ , Kristalle (aus W.), Smp.  $218^\circ$   
(.). *Äthylnitrit und gebromte Phenole*. Läßt man *Tribromphenol* in  
koh. Lsg. mit  $NO_2C_2H_5$  einige Tage stehen, so erhält man *o-p-Di-*  
*nitrophenol*,  $C_6H_3O_3NBr_2$ , Kristalle, Smp.  $117,5^\circ$ . Hieraus erhält  
cht durch Reduktion mit konz.  $SnCl_2$ -Eisessiglg. das schon be-  
*4,6-Dibrom-2-amidophenol*,  $C_6H_5ONBr_2$ , lange, etwas gelbgrün  
e, bei  $99^\circ$  schm. Nadeln. (Hölz gibt Smp.  $91$  bis  $92^\circ$  an.) Aus  
des Chlorhydrats fällt  $H_2SO_4$  das *Sulfat*,  $(C_6H_5Br_2NO)_2H_2SO_4$ ,  
n. Einw. von  $NO_2C_2H_5$  auf *o-Dibrom-p-kresol* führt zum *o-Nitro-*  
*p-kresol*,  $C_6H_3(CH_3)(OH)(NO_2)Br$ , lange, gelbe Nadeln, Smp.  $69^\circ$ ,  
t auch durch Einw. von Br auf *o-Nitro-p-kresol*. In Eisessiglg. mit  
efert Nitrobrom-p-kresol das *o-Amido-o-brom-p-kresol*,  $C_6H_5ONBr$ ,  
, bei  $93^\circ$  schm. Nadeln. *Chlorhydrat*,  $C_7H_5ONBr.HCl$ , dünne,  
de, bei  $240$  bis  $250^\circ$  sich schwärzende Blättchen. *o-Nitro-p-brom-*  
*er*,  $C_7H_5O_3NBr$ , (lange gelbe Nadeln, Smp.  $88^\circ$ , schon bekannt),  
t aus *o-p-Dibrom-o-kresol* und  $NO_2C_2H_5$ . Vf. haben schließlich  
e Einw. von  $NO_2C_2H_5$  auf *p-Brom-β-kresotinsäure*,  $C_6H_4Br(OH)$   
 $OOH$ , studiert. Diese Säure erhält man aus *β-Kresotinsäure*,  
an deren Eisessiglg. nach Zusatz von etwas Fe-Pulver mit Br  
slt. Weiße, bei  $231$  bis  $232^\circ$  unter Zers. schm. Nadeln (aus Bzl.  
g-Ä.). *Methylester*,  $C_9H_9O_3Br$ , weiße, bei  $109^\circ$  schm. Nadeln.  
*er*,  $C_{10}H_{11}O_3Br$ , bei  $75^\circ$  schm. Nadeln. Bei mehrwöchentlicher  
on  $NO_2C_2H_5$  auf obige Bromkresotinsäure erhält man das bei  
m. *p-Brom-o-nitro-o-kresol*,  $C_7H_4O_3NBr$ . Tr.

A. Bischoff. Studien über Verkettungen. XLVI. Carvacrol,  
-, Pseudocumenol-Natrium und  $\alpha$ -Bromfettsäureester<sup>1)</sup>. — Vf.  
te den quantitativen Verlauf der Umsetzung zwischen Carvacrol-  
- und Pseudocumenol-Natrium und  $\alpha$ -Brompropionsäure-Äthyl-  
-Brombuttersäure-Äthylester,  $\alpha$ -Bromisobuttersäure-Äthylester  
Bromisovaleriansäure-Äthylester. Carvacrol, Sdp.<sub>764</sub>  $231$  bis

232°.  $\alpha$ -Carvacroxypropionsäure-Äthylester,  $(\text{CH}_3)(\text{C}_3\text{H}_7)\text{C}_6\text{H}_3$ <sup>[1]</sup><sup>[4]</sup><sup>[3]</sup>  
 $\text{COOC}_2\text{H}_5$ , farbloses Öl, Sdp.<sub>751</sub> 277 bis 279°.  $\alpha$ -Carvacroxypr  
 farblose Stäbchen aus Ä.-Ligroin, Smp. 81,5 bis 82,5°.  $\alpha$ -C  
 buttersäure-Äthylester,  $(\text{CH}_3)(\text{C}_3\text{H}_7)\text{C}_6\text{H}_3\text{OCH}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{COOC}$   
 loses Öl von zwiebelähnlichem Geruch, Sdp.<sub>751</sub> 283 bis 286  
 vacroxybuttersäure, farblose Kristalle, Smp. 42,5 bis 43,5°, Sdp.  
 225°.  $\alpha$ -Carvacroxyisobuttersäure-Äthylester,  $(\text{CH}_3)(\text{C}_3\text{H}_7)\text{C}_6\text{H}_3$   
 $\text{COOC}_2\text{H}_5$ , farbloses Öl, Sdp.<sub>751</sub> 264 bis 271°.  $\alpha$ -Carvacroxy  
 ölige Fl., Sdp.<sub>93</sub> 190 bis 200°.  $\alpha$ -Carvacroxyisovaleriansäure  
 $(\text{CH}_3)(\text{C}_3\text{H}_7)\text{C}_6\text{H}_3\text{OCH}(\text{i-C}_3\text{H}_7)\text{COOC}_2\text{H}_5$ , farbloses Öl, S  
 bis 292°.  $\alpha$ -Carvacroxyisovaleriansäure, schwach gelblich g  
 Sdp.<sub>68</sub> 226 bis 229°. Thymol, Smp. 51°.  $\alpha$ -Thymoxypropions  
 ester,  $(\text{CH}_3)(\text{C}_3\text{H}_7)\text{C}_6\text{H}_3\text{OCH}(\text{CH}_3)\text{COOC}_2\text{H}_5$ , farbloses Öl, S  
<sup>[1]</sup><sup>[4]</sup><sup>[3]</sup>  
 bis 272°.  $\alpha$ -Thymoxypropionsäure, schöne, große, farblose,  
 oder triklinen System angehörende Tafeln aus Ä.-Ligroin,  
 bis 69°.  $\alpha$ -Thymoxybuttersäure-Äthylester,  $(\text{CH}_3)(\text{C}_3\text{H}_7)\text{C}_6\text{H}_3\text{C}$   
 $\text{COOC}_2\text{H}_5$ , schwach gelb gefärbtes, nach ranziger Butter  
 Öl, Sdp.<sub>773</sub> 273 bis 278°.  $\alpha$ -Thymoxybuttersäure, große, sehr  
 kline Kristalle von prismatischem Habitus aus Ä.-Ligroin, S  
 76,5°.  $\alpha$ -Thymoxyisobuttersäure-Äthylester,  $(\text{CH}_3)(\text{C}_3\text{H}_7)\text{C}_6\text{H}_3$   
 $\text{COOC}_2\text{H}_5$ , farbloses Öl, Sdp.<sub>760</sub> 258 bis 263°.  $\alpha$ -Thymoxyiso  
 strahlig kristallinische Nadelaggregate, Smp. 69 bis 71°.  $\alpha$ -  
 isovaleriansäure-Äthylester,  $(\text{CH}_3)(\text{C}_3\text{H}_7)\text{C}_6\text{H}_3\text{OCH}(\text{i-C}_3\text{H}_7)$   
 farbloses Öl, Sdp.<sub>760</sub> 275 bis 283°.  $\alpha$ -Thymoxyisovaleriansäur  
 gefärbtes Öl, Sdp.<sub>60</sub> 228 bis 229°.  $\alpha$ -Pseudocumenoxypropions  
 ester,  $(\text{CH}_3)_3\text{C}_6\text{H}_2\text{OCH}(\text{CH}_3)\text{COOC}_2\text{H}_5$ , farbloses Öl, Sdp  
 149°.  $\alpha$ -Pseudocumenoxypropionsäure, farblose Tafeln aus  
 Ä., Bzl., Chlf., schwer l. in W., Smp. 147°. Vf. zieht aus sei  
 suchungen folgende Schlüsse: Die Differenzen zwischen Pro  
 rest und Buttersäurerest fallen stets in die Versuchsfehlergr  
 Ausnahme von Carvacrol und p-Kresol. Der Zuwachs in  
 malen Kette äußert also nur einen geringen Einfluß. Die  
 zwischen Isobutter- und Isovaleriansäurerest fallen ebenfa  
 Grenzen der Versuchsfehler, mit Ausnahme von Carvacrol. I  
 der Kettenzweige ist gegenüber den normalen Säureresten  
 am stärksten ist die Depression von Propion- zum Isobutt  
 beim Phenol, o-Kresol, m-Xylenol, Thymol; geringer beim  
 p-Kresol, Carvacrol und o-Xylenol; noch geringer natürlic  
 schon mit Propionsäureester schwerer verkettbaren Phen  
 p-Xylenol und dem Pseudocumenol. Bei den monoalkylierte  
 den Kresolen, scheint die Orthostellung keinen hindernden E  
 zuüben, dagegen drückt die Metastellung die Verkettung de  
 Ester, die Parastellung die aller vier Ester gegenüber d  
 substanz, dem Phenol, deutlich herunter. Die dialkylierte  
 verketteten sich gleich dem Phenol oder besser (m-Xylenol,  
 als dasselbe, falls ein Alkyl in der Orthostellung steht.  
 p-Xylenol. Schlechter als Phenol verkettet sich noch o-X  
 welchem die Meta- und Para-Stelle besetzt sind. Am ung  
 erweist sich das Trimethylphenol. Der erwähnte günstige

Orthoalkyls tritt hier ebensowenig zutage wie bei dem p-Xylenol, dem es zwei Substitutionsorte gemeinsam hat. Wz.

Kalle u. Co. in Biebrich a. Rh. Verfahren zur Darstellung von Jodthymol. [D. R.-P. Nr. 107 509]<sup>1)</sup>. — Ersetzt man im Verfahren Patentes Nr. 106 504<sup>2)</sup> das m-Kresol durch Thymol, so erhält man bisher schwer zugänglich gewesene *Monojodthymol* in einfacher Weise.

Guido Maldotti. Über das Trinitrothymol und einige Derivate (ibn<sup>3)</sup>). — Das Trinitrothymol hat Vf. aus *Dinitrothymol* (Smp. 55<sup>6)</sup>) durch Behandlung mit rauchender HNO<sub>3</sub> in H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-Lsg. bei 100<sup>6)</sup> HNO<sub>3</sub> nimmt man etwas mehr, als theoretisch erforderlich ist. Beim Abkühlen wird das Rk.-Prod. mit W. gefällt. Aus Bzl. ermannt man das *Trinitrothymol*, C<sub>6</sub>(C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>)(CH<sub>3</sub>)(OH)(NO<sub>2</sub>)<sub>3</sub>, in gelben, nadelförmigen Nadeln, die an der Luft verwittern und bei 111<sup>0</sup> schmelzen. Löslich in kaltem W., ll. in A., Ä. und heißem W. Aus W. erhält man citronengelbe Blättchen. Beim Erhitzen auf 150<sup>0</sup> zersetzt es sich heftig wie Pikrinsäure, es reizt die Schleimhäute, hat einen bitteren Geschmack, färbt stark und gibt mit CNK eine intensiv rote Färbung. Bestimmung der NO<sub>2</sub>-Gruppen nach Limpricht lieferte kein befriedigendes Resultat, auch mißlang die N-Bestimmung nach Kjeldahl, die Verb. durch H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> nicht zersetzt wurde. *Benzoylverb.*, C<sub>6</sub>(C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>)(NO<sub>2</sub>)<sub>3</sub>O.COC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, entsteht, wenn man mit C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>COCl 2 Stdn. bei 160<sup>0</sup> bei einem Druck von 35 cm Hg erhitzt. Blaugelbe, seidenförmige Nadeln (aus A.), Smp. 140<sup>0</sup>, Sdp. 250<sup>0</sup> unter Zers. *Acetylverb.*, C<sub>10</sub>O<sub>7</sub>N<sub>3</sub>(COCH<sub>3</sub>), bildet sich beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid auf 150<sup>0</sup>. Hellgelbe Schuppen (aus Bzl.), Smp. 135<sup>0</sup>. *Äthyläther*, C<sub>10</sub>O<sub>7</sub>N<sub>3</sub>(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>), erhält man aus dem Ag-Salz, das über das NH<sub>4</sub>-Salz bereitet wird, beim Erhitzen mit C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>J. Weiße, perlmutterartige Schuppen (aus A.), Smp. 75<sup>0</sup>. *Phenylhydrazinsalz*, C<sub>10</sub>H<sub>11</sub>O<sub>7</sub>N<sub>3</sub>.C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, bildet sich bei Einw. von Phenylhydrazin auf das in Bzl. lösliche Trinitrothymol. Gelbe Nadeln, die sich bei 145<sup>0</sup> zersetzen. Tr.

J. Moschner. Zur Kenntnis des Hydrindens und über ein neues Indenhydrinden<sup>4)</sup>. — Vf. gelang es, aus den Laugen von der Pseudoindensulfosaure ein 5(-6)-hydrindensulfosaures Na abzuscheiden, aus dem er das 5(-6)-Oxyhydrinden erhielt. Vf. schlägt nämlich zur Unterscheidung der isomeren Inden- bzw. Hydrindenderivate vor, die Reihe, mit dem CH<sub>3</sub> des Indens beginnend, der Reihe nach in der Richtung des Uhrzeigers mit den Zahlen 1 bis 7 in fortlaufender Reihenfolge zu bezeichnen. 5(-6)-hydrindensulfosaures Na, C<sub>9</sub>H<sub>9</sub>SO<sub>3</sub>Na.3H<sub>2</sub>O, bildet dicke Säulen, mit 4 Moll. H<sub>2</sub>O nadelförmige Kristalle. *Sulfamid*, C<sub>9</sub>H<sub>9</sub>SO<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>, weiße, glänzende Blättchen aus W., Smp. 135<sup>0</sup>. *Sulfonchlorid*, C<sub>9</sub>H<sub>9</sub>SO<sub>2</sub>Cl, Smp. 47<sup>0</sup>. *Hydrinden*, C<sub>9</sub>H<sub>10</sub>, Sdp. 174 bis 175<sup>0</sup> (unkorr.). 5(-6)-Oxyhydrinden, C<sub>9</sub>H<sub>10</sub>O, durch Eintragen des hydrindensulfosauren Na in verd. KOH, schöne, weiße Nadeln aus P.Ä., all. in A., Ä., Smp. 55<sup>0</sup>, Sdp. 255<sup>0</sup>. 5(-6)-Oxyhydrinden-Methyläther, C<sub>9</sub>H<sub>9</sub>OCH<sub>3</sub>, stark aromatisch riechende, lichtbrechende Fl., Sdp. 233 bis 234<sup>0</sup>, gibt bei der Nitrierung mit ganz verd. HNO<sub>3</sub> 4-Methoxyphthalensäure, die durch Schmelzen

<sup>1)</sup> Patentbl. 21, 186. — <sup>2)</sup> Dasselbst, S. 29; vgl. diesen JB., S. 1087. — <sup>3)</sup> Gazz. chim. ital. 30, II, 365—370. — <sup>4)</sup> Ber. 33, 737—744.

mit KOH in 4-Oxyphthalsäure übergeführt wurde. 5(-6)-Oxy-*Äthyläther*, Sdp. 246°. Zum Vergleiche wurde noch die 4-Methoxyphthalsäure bzw. 4-Oxyphthalsäure vom *v-o*-Xylenol bzw. *a-o*-Xylenol dargestellt. *v-o*-Xylenol-Methyläther,  $C_9H_{12}O$ , kristallinisch in A., Ä., Bzl., Smp. 29°, Sdp. 199°, gab bei der Kalischmelze phthalsäure. *v-o*-Xylenol-Äthyläther, Sdp. 207° (unkorr.). *a-o*-Xylenol-Methyläther,  $C_9H_{12}O$ , Sdp. 204 bis 205°. *a-o*-Xylenol-Äthyläther, Sdp. 218°. 4-Methoxyphthalsäure, durch Oxydation des *a-o*-Xylenol-Methyläthers schm. unter Umwandlung in das Anhydrid bei 140 bis 146°, Wiedererstarren bei 93°, gibt bei der Kalischmelze 4-Oxyphthalsäure.

Julius Dünkelsbühler. Über Hydrinden<sup>1)</sup>. — Veranlaßt durch eine Mitteilung von Moschner<sup>2)</sup> teilt Vf. kurz den bisher in der Literatur Versuchen eingeschlagenen Weg mit. Die Alkalischmelze von *Hydrinden* *sulfosaeurem Na* lieferte Oxyhydrinden, dessen Nitrierung zu *Nitrooxyhydrinden*,  $C_9H_9NO_3$ , führte, Öl, das aus A. bei 40° schm. wird, bildet, ll. in A., Ä., Bzl. und P.Ä., unl. in W., mit Wasserdampf flüchtig, Reduktion mit Sn und HCl gibt Monoamidooxyhydrinden, farblose, glänzende Nadeln, Smp. 184° unter teilweiser Zers. in A. und sd. Bzl. Die Nitrierung von Hydrinden mit  $HNO_3$  und  $NaNO_2$  ergab kein brauchbares Resultat, während die Sulfurierung mit  $SO_2$  gelingt. Nitriert man mit konz.  $HNO_3$  bei möglichst niedriger Temperatur, so gelingt die Nitrierung, und man gelangt zu einem Öl, das ein Teil mit Wasserdampf flüchtig, ein anderer es nicht ist.

W. R. Orndorff und D. A. Morton. Anethol und Anisoin. [II. Abhandlung]<sup>3)</sup>. — Das benutzte Anethol<sup>4)</sup> war durch Dest. und Kristallisation vollständig gereinigt, Smp. 22,5°, Sdp.<sub>731</sub> 225°, Siedestarrungspunkt 21,4°, ll. in allen organischen Lösungsmitteln, unl. in wässr. wöhnlichem A. Eine konz. Lsg. von J in Aceton, auch J alle in Aceton polymerisierend unter Bildung des polymeren Anisoin. Eine konz. alkoh. Lsg. von J hat diese Wirkung nicht. Beim Einleiten von  $HCl$  in Anethol entsteht Anetholhydrochlorid,  $C_{10}H_{12}O \cdot HCl$ <sup>5)</sup>. Mit  $HNO_3$  bildet Anethol ein unbeständiges Pikrat, Smp. 70°<sup>6)</sup>, mit  $NaNO_2$  Verbb.: ein Anetholdibromid, Smp. 63 bis 64°<sup>7)</sup>, und ein Monobromid, Smp. 102°<sup>8)</sup>. Bei Einw. von  $N_2O_5$  entsteht Anetholnitrosid, Smp. 98°<sup>9)</sup>, und Anetholnitrosit, Smp. 130°<sup>10)</sup>. Mit  $SO_2$  und  $SO_3$  chlorid entsteht Anetholnitrosochlorid, Smp. etwa 123° (zers. bei 140°). Dieselben Verbb. lassen sich auch aus dem sog. flüssigen Anethol (erhalten durch Dest. von Anisoin) gewinnen, welches sich physikalisch und chemisch dem Anethol gleich verhält. Der bisher angegebene Smp. 123° (niedrigere Smp., sowie der Geruch des flüssigen Metanethols rührt von der Anwesenheit des bei der Dest. von Anisoin sich mit  $p$ -Kresolmethyläthers her, von dem es sehr schwer zu befreien ist). Ein Alkoholadditionsprod. des Anethols,  $C_{10}H_{12}O \cdot C_2H_5OH$ , er-

<sup>1)</sup> Ber. 33, 2895—2897. — <sup>2)</sup> Dasselbst, S. 737; vgl. vorstehend. — <sup>3)</sup> Amer. Chem. J. 23, 181—202. — <sup>4)</sup> JB. f. 1897, S. 1902; An. ch. 19, 845. — <sup>5)</sup> Ann. chim. phys. [1] 13, 282 (1820); daselbst (1841). — <sup>6)</sup> Gazz. chim. ital. 24, 432. — <sup>7)</sup> Ann. Chem. Pharm., 8, 87; JB. f. 1870, S. 546. — <sup>8)</sup> J. pr. Chem. [2] 51, 424; 52, 1895, S. 1635. — <sup>9)</sup> Gazz. chim. ital. 21, 183; JB. f. 1891, S. 1405. — <sup>10)</sup> 11, 1511; JB. f. 1878, S. 329.



z eines geringen Überschusses von alkoh. KOH zu Anetholhydrod neben Isoanethol und festem Metanethol, es zers. sich beim Er- auf 225 bis 230° wieder in Anethol und A. *Anetholhydrobromid* sich beim Einleiten von trockenem HBr in Anethol als schweres Wird Anethol in konz.  $H_2SO_4$  gelöst, die Lsg. mit W. verd. und aO neutralisiert, so entsteht ein *Calciumsalz*,  $(C_{10}H_{11}OSO_3)_2Ca$ . Bei reuktion von Anethol mit Na bildet sich *p-Propylanisol*,  $C_6H_4(C_3H_7)_2$ , Sdp.<sub>778</sub> 212,5 bis 213,5°. — Als Prod. bei der Dest. von Anisoin int *p-Kresolmethyläther*,  $C_6H_4(CH_3)(OCH_3)$ , wahrscheinlich durch der Hitze auf Anethol entstehend. Zur Darst. von *Anisoin* sättigt am besten eine Lsg. von Anethol in Aceton mit J, erhitzt einige en zum Kochen und red. das überschüssige J durch Zn-Staub. ntstandene Anisoin wird durch A. als weißes Pulver gefällt. Se. J. Bougault. Oxydation des Anethols und analoger Körper (Iso- , Isoapiol, Isomethyleugenol usw.), die eine Propenylseitenkette iten<sup>1)</sup>. — Die Oxydation vollzieht sich bei Einw. von J und gelbem n alkoh. Lsg. nach der Gleichung:  $C_{10}H_{12}O + HgO + J_2 = HgJ_2 + H_{12}O_2$ . Der so aus *Anethol* erhaltene *Aldehyd*,  $CH_3O.C_6H_4.C_2H_4$ , ist eine farblose, geruchlose Fl. vom Sdp. 252 bis 254°, die mit ordampf leicht flüchtig ist. Er ist in W. fast unl., wl. in P.Ä., l. Ä. und Chlf. Durch alkalisches  $Ag_2O$  wird der Aldehyd zu der ,  $CH_3O.C_6H_4.C_2H_4.COOH$ , oxydiert, die bei 57° schm., in kaltem hr wl., in warmem W. wl., in Ä. und Ä. ll. ist und bei weiterer ation *Anissäure* liefert. Ihre Alkali- und Erdalkalisalze sind in — Die aus Isosafrol, Isomethyleugenol und Isoapiol in analoger erhaltenen Aldehyde haben dem eben beschriebenen analoge Eigen- en und liefern bei der Oxydation mit  $Ag_2O$  die entsprechenden n. Die *Säure*  $C_{10}H_{10}O_4$ , aus Isosafrol, schm. bei 80°, die *Säure*  $C_{10}H_{10}O_4$ , aus Isomethyleugenol, bei 60°, die *Säure*  $C_{12}H_{14}O_6$ , aus Iso- bei 97°.

Se.

I. B. Hill. Notiz über 2,6-Diphenyl-4-nitrophenol und 2-Phenyl-phenol<sup>2)</sup>. — *2,6-Diphenyl-4-nitrophenol*,  $C_{18}H_{13}NO_3$ , entsteht Einw. von *Nitromalonsäurealdehyd* auf *Dibenzylketon* in alkalischer Farblose Prismen aus A., Smp. 135 bis 136° (korr.). Bei der nsation von Nitromalonsäurealdehyd mit Benzylmethylketon bildet *2-Phenyl-4-nitrophenol*,  $C_{13}H_9NO_3$ , gelbe Nadeln, Smp. 125 bis 126°.

Se.

R. Pschorr, O. Wolfes und W. Buckow. Synthetische Ver- in der Phenanthrenreihe; Synthese von (1)- und (3)-Methoxy- nthren<sup>3)</sup>. — Durch Verallgemeinerung der von Pschorr<sup>4)</sup> auf- denen Synthese des Phenanthrens stellten Vff., ausgehend von robenzaldehyd und o- und p-Methoxyphenylelessigsäure, (1)- und *Methoxyphenanthren* dar. Die p-Methoxyphenylelessigsäure wurde enzylycyanid, die o-Methoxyphenylelessigsäure aus Saligenin erhalten. Säuren wurden mit o-Nitrobenzaldehyd kondensiert und analog ynthese des Stammkohlenwasserstoffs in (1)- und (3)-*Methoxy- nthren* übergeführt. Bei der Oxydation mit  $CrO_3$  gab das (3)-*Meth-*

<sup>1)</sup> Bull. soc. chim. [3] 23, 760—762. — <sup>2)</sup> Ber. 33, 1241—1242. — <sup>3)</sup> selbst, S. 162—175. — <sup>4)</sup> Ber. 29, 496; JB. f. 1896, S. 1055 ff.

oxyphenanthren ein (3)-Methoxyphenanthrenchinon, das (1) phenanthren dagegen nur amorphe Prodd. Saligeninmethyläther ( $\text{CH}_2\text{OH})(\text{OCH}_3)$ . 1. 2, durch Einw. von Jodmethyl auf Saligenin 12 % iger methylalkoh. KOH bei Zimmertemperatur, Sdp. 244°. *o*-Methoxybenzylmethyläther,  $\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_2\text{OCH}_3)(\text{OCH}_3)$ . 1. 2, durch Erhitzen von Saligenin mit der berechneten Menge Jodmethyl in methylalkoh. KOH, farbloses, eigentümlich riechendes Öl, Sdp. 229°. *o*-Methoxybenzylchlorid,  $\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_2\text{Cl})(\text{OCH}_3)$ . 1. 2, aus Saligeninmethyläther mit HCl-Gas, farbloses Öl, Sdp. 110 bis 112°, sechsseitige Prismen, Smp. 29 bis 30°. *o*-Methoxybenzylcyanid,  $\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_2\text{CN})(\text{OCH}_3)$ . 1. 2, durch Erhitzen in alkoh. Lsg. mit KCN, lange, dünne Prismen, Smp. 141 bis 143°. *o*-Methoxyphenylelessigsäure,  $\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_2\text{COOH})(\text{OCH}_3)$ , durch Verseifung des Cyanids mit 15 % iger alkoh. KOH, flache Spieße aus W., sehr ll. in A., Ä., Chlf. und w. Bzl., Smp. 124°. *o*-Methoxybenzyläthyläther,  $\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_2\text{OC}_2\text{H}_5)(\text{OCH}_3)$ , Nebenprod. bei der Darst. des Cyanids, farblose, stark lichtbrechende Flüssigkeit, Sdp. 230 bis 232°. ( $\alpha$ )-*o*-Methoxyphenyl-*o*-nitrozimtsäure,  $\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}:\text{C}(\text{COOH})(\text{C}_6\text{H}_4\text{OCH}_3))(\text{OCH}_3)$ , durch Reduktion der Essigsäureanhydrid, schwach gelb gefärbte, beiderseitig zugespitzte Täfelchen aus sd. A., fast unl. in W., unl. in P.Ä.; Smp. 220° (korr.); *Ag-Salz*, farblose Nadeln; *Ba-Salz*, farblose, krystallinische Nadeln; *Pt-Doppelsalz*, hellgelbe Nadeln; *Ferrisalz*, braune, flache Nadeln. ( $\alpha$ )-*o*-Methoxyphenyl-*o*-aminozimtsäure,  $\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}:\text{C}(\text{COOH})(\text{C}_6\text{H}_4\text{OCH}_3))(\text{OCH}_3)$ , durch Reduktion der Säure mit einer Lsg. von Eisenvitriol in konz.  $\text{NH}_3$ , schwach gelb gefärbte, beiderseitig zugespitzte Prismen aus A.; ll. in A., Bzl., fast unl. in W.; unl. in P.Ä.; Smp. 169° (korr.). *Ba-Salz*, krystallinischer Niederschlag; *Pb-Salz*, amorpher Niederschlag; *Pt-Salz*, lange, sternförmig gruppierte grünliche Nadeln; *Pikrat*, kleine, geordnete Aggregate kleiner Nadeln. 4-Methoxyphenanthren-1-carbonsäure,  $\text{C}_{16}\text{H}_{12}\text{O}_3$ , durch Diazotieren der Aminosäure und Diazoverb. mit mol.  $\text{Cu}^1$ , glänzende, schwach gelb gefärbte, flache Nadeln aus A.; schwer l. in P.Ä. und W.; Smp. 215° (korr.). *Ba-Salz*, ziemlich ll. in W.; *Ag-Salz* und *Pb-Salz*, farblose, feine Nadeln; *Pt-Salz*, grünliche Nadeln; *Pt-Doppelsalz*, schwach gelbe Nadeln; *Ferrisalz*, gelbe, flache Nadeln. 1-Methoxyphenanthren,  $\text{C}_{15}\text{H}_{12}\text{O}$ , durch Erhitzen von  $\text{CO}_2$  aus der Carbonsäure durch Dest. derselben unter bis 200 mm Druck, lange, verfilzte, seidenglänzende Nadeln aus l. in W., Smp. 105 bis 106°. *Pikrat*,  $\text{C}_{16}\text{H}_{12}\text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{N}_2\text{O}_7$ , büschelförmige Aggregate langer, gelbroter Nadeln aus A., Smp. 153° (korr.). Benzylcyanid,  $\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_2\text{CN})(\text{NO}_2)$ . 1. 4, aus Benzylcyanid mit verd.  $\text{HNO}_3$ , D. 1,52, Smp. 117°. *p*-Aminobenzylcyanid,  $\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_2\text{CN})(\text{NH}_2)$ . 1. 4, durch Reduktion der Nitroverb. in alkoh. Lsg. mit rauchender HCl, glänzende Blättchen aus verd. A., Smp. 46°. Benzylcyanid,  $\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_2\text{CN})(\text{OH})$ , aus der Aminoverb. in H. mit  $\text{NaNO}_2$ , Smp. 70°. *p*-Methoxybenzylcyanid,  $\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_2\text{CN})(\text{OCH}_3)$ , durch Erhitzen des Oxycyanid mit Jodmethyl und methylalkoh. KOH, Öl, Sdp. 285 und 290°. *p*-Methoxyphenylelessigsäure, durch Verseifen de

<sup>1</sup>) Gattermann, Ber. 23, 1218; JB. f. 1890, S. 1055.



oh. KOH, glänzende, farblose Schuppen, Smp. 86°. *Methylester*,  $O_3$ , farblose, angenehm riechende Fl., Sdp.<sub>760</sub> 260 bis 263°, Sdp.<sub>23</sub> 157°. ( $\alpha$ )-*p*-Methoxyphenyl-o-nitrozimtsäure,  $C_{16}H_{13}NO_5$ , mittels Benzaldehyds, kurze Prismen aus Toluol, goldglänzende Blättchen ll. in Ä., Chlf., Bzl., sd. A., fast unl. in W., Smp. 177° (korr.) vers. Ca-Salz, Nadeln. Hg-Salz, Blättchen. ( $\alpha$ )-*p*-Methoxyphenyl-zimtsäure,  $C_{16}H_{13}NO_5$ , existiert in einer gelben und einer farbmodifikation, sie bildet entweder lange, gelbe Spieße oder farblose, Kriställchen aus A., ll. in sd. A., ziemlich ll. in Chlf., ziemlich l. in Ä., so gut wie unl. in W., Smp. 149° (korr.). Cu-Salz, kleine N.; Pt-Doppelsalz, gelbe Nadeln; HCl-Salz, seideglänzende Nadeln; zu Garben gruppierte Spieße; Nitrat, feine, verfilzte Nadeln; Blättchen. 3-Methoxyphenanthren-10-carbonsäure,  $C_{14}H_8(COOH)_2$ , fast farblose, glänzende Nadeln aus A., ll. in sd. A. und Chlf., wie unl. in W., Smp. 239° (korr.). 3-Methoxyphenanthren,  $C_{14}H_8$ , durch Schmelzen der Säure bei Luftdruck und darauffolgende im Vakuum, glänzende Blättchen aus verd. A., Smp. 63°. Pikrat, Nadeln, Smp. 124,5° (korr.). 3-Methoxyphenanthrenchinon,  $C_{14}H_6O_2$ , orangefarbene Nadelchen aus A., Smp. 208° (korr.). Wt.

Pschorr und B. Jaekel. Synthese von 4-Oxyphenanthren. Mitteilung über synthetische Versuche der Phenanthrenreihe<sup>1)</sup>. — Durch Kondensation von 2-Nitro-3-methoxybenzaldehyd mit phenylurem Natrium entstehende ( $\alpha$ )-Phenyl-2-nitro-3-methoxyzimtsäure durch Reduktion mit Eisensulfat und  $NH_3$  in die entsprechende Säure und diese über die Diazoverb. in die 4-Methoxyphenanthren-carbonsäure übergeführt, welche bei der Dest. im Vakuum in  $CO_2$  4-Methoxyphenanthren gespalten wird. ( $\alpha$ )-Phenyl-2-nitro-3-methoxysäure,  $C_6H_5[CH:C(COOH).C_6H_5(NO_2)(OCH_3)]$ , fast farblose Nadeln aus verd. A., ll. in A., Aceton, Chlf., Eisessig, schwer l. in Ä., unl. in W., unl. in Ligroin, Smp. 226 bis 227° (korr.). Ca- und Ba-farblose Nadeln; Hg-Salz, kurze, farblose Stäbchen; Cu-Salz, hellgelbe Nadeln; Pt-Doppelsalz, gelbe Nadeln. ( $\alpha$ )-Phenyl-2-amino-3-methoxysäure,  $C_6H_5[CH:C(COOH).C_6H_5(NH_2)(OCH_3)]$ , citronengelbe Nadeln, kaum l. in W., P.Ä., Ligroin, Smp. 208 bis 209° (korr.). Ca- und Ag-Salz, farblose, in W. schwer l. 4-Methoxyphenanthren-9-carbonsäure,  $C_{16}H_{12}O_3$ , feine Nadeln aus Toluol, ll. in Aceton, schwer l. in A., Ä., Eisessig, Toluol, kaum l. in W. und Ligroin, Smp. 224° (korr.). 4-Methoxyphenanthren,  $C_{16}H_{12}O$ , glatte Blättchen aus verd. A., ll. in A., Ä., Bzl., Chlf., Aceton, Ligroin, unl. in W., Smp. 68°. Pikrat,  $C_{16}H_{12}O.C_6H_5N_3O_7$ , rote Nadeln, Smp. 187 bis 188° (korr.). 4-Acetoxyphenanthren,  $C_{16}H_{12}O_2$ , durch Erhitzen des 4-Methoxyphenanthrens mit rauchender HJ und Kochen des mit Essigsäureanhydrid, farblose Blättchen aus verd. A.; Smp. 58°. 4-Methoxydibromphenanthren,  $C_{16}H_{10}Br_2O$ , mit Br. in Chlf.-fl. fast farblose Nadeln, Smp. 152° (korr.). 4-Methoxydibromphenanthrenchinon,  $C_{16}H_8Br_2O_3$ , mittels  $CrO_3$  in Eisessiglg.; rötlich gelbe, 160° schm. Nadeln. Wt.

## Aminophenole.

Raphael Meldola und Elkan Wechsler. Die Nitro-Acetamino-o-phenylacetat (Diacetyl-o-aminophenol<sup>1)</sup>). — Beim Erhitzen von Diacetyl-o-aminophenol entsteht direkt 2-Acetamino-4-nitrophenol, lange Nadeln, Smp. 201°. Aus dieser Dinitroverb. beim Kochen mit NaOH Pikraminsäure.

James H. Ransom. Über die molekulare Umlagerung von phenyläthylcarbonat in o-Oxyphenylurethan<sup>2)</sup>. — Das Benzoylcarbonat wird durch Reduktion von o-Nitrophenyläthylcarbonat mit Sn und konz. HCl in o-Aminophenyläthylcarbonat übergeführt. Durch Umlagerung aus dem zuerst entstehenden o-Aminophenyläthylcarbonat erhält man o-Oxyphenylurethan,  $\text{HOC}_6\text{H}_4\cdot\text{NH}\cdot\text{C}_6\text{H}_5$ . Es bildet ziemlich kurze, dicke Nadeln oder Platten vom Smp. 167°. Beim Erhitzen wärmt sich das Reaktionsgemisch, so bildet sich ein Gemenge aus o-Oxyphenylurethan und Carbonylaminophenol, Smp. 137°. Oxyphenylurethan ist l. in den meisten organischen Lösungsmitteln außer Ligand. Es ist l. in kochendem W. und in kalten verd. Alkalien. Benzoylaminophenol,  $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{COO}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{NH}\cdot\text{COOC}_2\text{H}_5$ , Smp. 75,5°, l. in A. (o-aminophenol<sup>3)</sup>),  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CONHC}_6\text{H}_4\text{OH}$ , Smp. 165 bis 167°, stellt sich durch Einw. von 1 Mol. Benzoylchlorid auf 2 Moll. o-Aminophenol in äth. Lsg. Bei der trockenen Dest. von Benzoyloxyphenylurethan entsteht neben A. Benzoyläther, Carbonylaminophenol und o-Aminophenol, Smp. 101 bis 103°, Benzoylcarbonyl-o-aminophenol,  $\text{CON}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{OCO}$ , Smp. 174°. m-Nitrobenzoyloxyphenylurethan,  $\text{C}_6\text{H}_4\text{COOC}_6\text{H}_4\text{NHCOC}_2\text{H}_5$ , erhalten aus Oxyphenylurethan und m-Nitrobenzoylchlorid in alkalischer Lsg., Smp. 86,5°, l. in Bzl. Bei seiner trockenen Dest. bildet sich hauptsächlich m-Nitrobenzoylaminophenol,  $\text{C}_6\text{H}_4(\text{NO}_2)\text{C}=\text{NC}_6\text{H}_4\text{O}$ , identisch mit dem aus m-Nitrobenzoylaminophenol und m-Nitrobenzoylchlorid durch Erhitzen erhaltenen, Smp. 207°, schwer l. in A. m-Nitrobenzoyl-o-aminophenol,  $\text{CONHC}_6\text{H}_4\text{OH}$ , erhalten aus o-Aminophenol und m-Nitrobenzoylchlorid in äth. Lsg., kristallisiert aus A. in kurzen, dicken Nadeln, Smp. 207°. m-Nitrobenzoyl-o-aminophenolbenzoat,  $\text{NO}_2\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{OCOC}_6\text{H}_5$ , lange, weiße Nadeln, Smp. 153°, l. in A. o-Aminophenol-m-nitrobenzoat,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}\cdot\text{NH}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{OCOC}_6\text{H}_5$ , erhalten aus Benzoyl-o-aminophenol und m-Nitrobenzoylchlorid, kurze, dicke Prismen. Carbäthoxyaminophenolphenylcarbammat, dargestellt durch Einw. von Phenylisocyanat auf Oxyphenylurethan, Ggw. von  $\text{AlCl}_3$ , Smp. 116 bis 118°. Besonders wichtig für die Klärung der Konstitution des Oxyphenylurethans und der Diazo-Verbindung des o-Aminophenols ist die Untersuchung der entsprechenden Verbindung des o-Methylaminophenols. Versetzt man eine Lsg. von 1 Mol. o-Methylaminophenol in Methylalkohol mit Carbonylaminophenol, so bildet sich Methylaminophenol,  $\text{CH}_3\text{NC}_6\text{H}_4\text{OCO}$ , Smp. 86°, welches beim Erhitzen in o-Methylaminophenol übergeht.

phenol und m-Nitrobenzoylchlorid durch Erhitzen erhaltenen, Smp. 207°, schwer l. in A. m-Nitrobenzoyl-o-aminophenol,  $\text{CONHC}_6\text{H}_4\text{OH}$ , erhalten aus o-Aminophenol und m-Nitrobenzoylchlorid in äth. Lsg., kristallisiert aus A. in kurzen, dicken Nadeln, Smp. 207°. m-Nitrobenzoyl-o-aminophenolbenzoat,  $\text{NO}_2\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{OCOC}_6\text{H}_5$ , lange, weiße Nadeln, Smp. 153°, l. in A. o-Aminophenol-m-nitrobenzoat,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}\cdot\text{NH}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{OCOC}_6\text{H}_5$ , erhalten aus Benzoyl-o-aminophenol und m-Nitrobenzoylchlorid, kurze, dicke Prismen. Carbäthoxyaminophenolphenylcarbammat, dargestellt durch Einw. von Phenylisocyanat auf Oxyphenylurethan, Ggw. von  $\text{AlCl}_3$ , Smp. 116 bis 118°. Besonders wichtig für die Klärung der Konstitution des Oxyphenylurethans und der Diazo-Verbindung des o-Aminophenols ist die Untersuchung der entsprechenden Verbindung des o-Methylaminophenols. Versetzt man eine Lsg. von 1 Mol. o-Methylaminophenol in Methylalkohol mit Carbonylaminophenol, so bildet sich Methylaminophenol,  $\text{CH}_3\text{NC}_6\text{H}_4\text{OCO}$ , Smp. 86°, welches beim Erhitzen in o-Methylaminophenol übergeht.

<sup>1)</sup> Chem. News 82, 254. — <sup>2)</sup> Amer. Chem. J. 23, 1—50. Chem. 210, 387; vgl. JB. f. 1881, S. 532.

onz. HCl im Rohr auf 180° *Methyl-o-aminophenol*, Smp. 88 bis 110° liefert. Beim Versetzen mit Benzoylchlorid bildet die Base *Benzoyl-o-aminophenol*,  $C_6H_5CON \cdot CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot OH$ , Smp. 160 bis 162°. Aus erhält man mit Äthylchlorformiat *Benzoylmethyl-o-aminophenylcarbonat*,  $C_6H_5CON(CH_3) \cdot C_6H_4OCOOC_2H_5$ , lange, seidartige Nadeln, 68°, ll. in A., Ä. und Bzl., wl. in Ligroin. — *o-Oxyphenylmethylurethan (Äthyl-o-oxyphenylmethylcarbamate)*,  $HOC_6H_4N(CH_3)COOC_2H_5$ , erhält bei der Einw. von Äthylchlorformiat auf Methyl-o-aminophenol als Lsg. als Öl vom Sdp.<sub>18–20</sub> 175 bis 180, das schwer zu einem festen Prod. vom Smp. 53° erstarrt. Das entsprechende *Benzoyl-o-oxyphenylmethylurethan*,  $C_{17}H_{17}NO_4$ , Smp. 88 bis 90°, kristallisiert in fast reinen, in organischen Fll. l. Nadeln. *m-Nitrobenzoylmethyl-o-aminophenylurethan*,  $HOC_6H_4N(CH_3)COC_6H_4NO_2$ , wird erhalten aus Methyl-o-aminophenol und m-Nitrobenzoylchlorid, Smp. 105°, große, weiße Kristalle aus Benzol, Smp. 141°. — *m-Nitrobenzoat des Benzoylmethyl-o-aminophenols*,  $NO_2 \cdot C_6H_4COO \cdot C_6H_4N(CH_3)COC_6H_5$ , Smp. 123,5°. *o-Methoxyphenylurethan (o-Anisidinurethan)*,  $CH_3OC_6H_4NHCOOC_2H_5$ , erhalten aus Anisidin und Äthylchlorformiat, farbloses Öl, Sdp.<sub>26</sub> 180 bis 182°. Bei der Bromierung bildet sich ein Gemisch von *o-Methoxybromphenylurethan*,  $CH_3O \cdot C_6H_3Br \cdot NHCOOC_2H_5$ , Smp. 102,5°, und einem anderen Bromierungsprod. vom Smp. 252°. — Bei der Methylierung von *o-Phenylurethan* mit Diazomethan bildet sich *o-Methoxyphenyläthylurethan*,  $CH_3O \cdot C_6H_4NH \cdot COOC_2H_5$ . — Um das bei der Reduktion von *o-Phenylcarbonat* mit Sn und HCl sich bildende Zwischenprod., *o-Aminophenyläthylcarbonat*,  $H_2N \cdot C_6H_4OCOOC_2H_5$ , zu erhalten, wird die Reduktion nahe bei 0° vorgenommen, das erhaltene weiße Pulver in KOH gelöst und die Lsg. mit Ä. ausgezogen werden. Man erhält so ein Öl, aus dem sich beim Durchleiten von trockenem HCl ein weißer Niederschlag von salzsaurem *o-Aminophenyläthylcarbonat* bildet, der bei 150 bis 152° schm., in W. und A. l. ist und mit  $Na_2CO_3$  in *o-Phenyläthylcarbonat* als Öl liefert. Beim Kochen des salzsauren Salzes mit W. entsteht Oxyphenylurethan, welches sich auch beim Kochen des Aminophenyläthylcarbonats über konz.  $H_2SO_4$  bildet. Diese cyclische Umlagerung findet sehr leicht statt, so auch bei Zusatz von Natriumcyanat zu dem salzsauren Salz, ferner bei Zusatz von Benzoylchlorid. Während sich bei der Behandlung des salzsauren Aminophenyläthylcarbonats mit Salzsäure ein Gemisch von Oxyphenylurethan und Carbonylaminophenol bildet, liefert das Äthoxymethenyl-o-aminophenol,  $O-C_6H_4N=C-OC_2H_5$ , mit HCl nur *Carbonylaminophenol*, Smp. 138°. — Bei der Reduktion von *p-Nitrophenylcarbonat*, Nadeln, 68°, mit Sn und HCl entsteht *p-Aminophenyläthylcarbonat*,  $H_2N \cdot C_6H_4OCOOC_2H_5$ , Smp. 36°, welches weder beim Stehen mit Salz- noch mit W., noch mit W. und A. in das entsprechende Urethan umgewandelt werden kann.

Se.

Albert Breitenstein. Über Kryofin<sup>1)</sup>. — *Kryofin (Methyl-o-äthoxyphenetidid)*, weißes Pulver, wl. in W., l. in A., Ä., Chlf., Verwendung als Antipyreticum und Analgeticum.

Se.

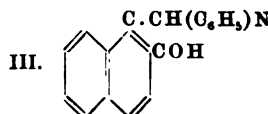
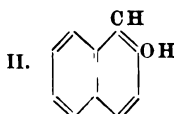
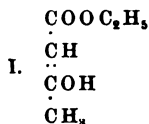
<sup>1)</sup> Therap. Monatsh. 14, 137–139; Ref. Chem. Centr. 71, I, 872.

Badische Anilin- und Sodafabrik in Ludwigshafen. Verfahren zur Darstellung schwarzer substantiver Baumwollfärbstoffe (D. R.-P. Nr. 111 892)<sup>1)</sup>. — Durch Einw. noch eines Mol. *Dinitrobenzol* oder einer *Nitrochlorbenzolsulfosäure* auf die durch Kondd. gleicher Moll. Dinitrodichlorbenzol und *p-Amidophenol* bzw. *p-phenol-o-sulfosäure* erhältlichen Diphenylaminderivate erhält man *p-Phenoxy-o'-p'-dinitrodiphenylamine* bzw. deren Sulfosäuren  $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{O}\cdot\text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)_2$  oder  $(\text{NO}_2)_2\cdot\text{C}_6\text{H}_3\text{NH}\cdot\text{C}_6\text{H}_5$  oder  $\text{C}_6\text{H}_5(\text{NO}_2)(\text{SO}_3\text{H})$ . Durch Erhitzen dieser Körper mit S und alkali auf 140 bis 180° erhält man ungebeizte Baumwolle grüne und gelbe färbende Farbstoffe. Die Färbungen sind außerordentlich beständig gegen Säuren, Alkalien und Seifen. Beim Nachbehandeln mit Bichromat und  $\text{H}_2\text{SO}_4$  erhält man schöne bläulichschwarze Töne von hervorragender Seifen-, Chlor- und Schwefelechtheit.

## Naphtol.

G. Bodländer. Über feste Lösungen<sup>2)</sup>. — Vf. hatte früher gezeigt, daß die isomorphen Mischungen nicht als feste Lsgg. angesehen werden können und daß die bisher vorliegenden Untersuchungen über isomorphe Mischungen nicht zu Bestimmungen des Mol.-Gew. von Stoffen im festen Zustande zu verwenden seien. In dieser Arbeit zeigt er, daß bei Lsgg. von  $\beta$ -Naphtol in *Naphtalin* die gefundene Schmelzwärme erniedrigung sich nicht aus den Lösungsgesetzen ergibt, daß die Gesetze für isomorphe Mischungen keine Geltung haben.

Mario Betti. Über die Addition von Aldehydammoniakbasen an Naphtole<sup>3)</sup>. — Durch Einw. von Anilin auf Benzalmalonsäureester (Blank und Goldstein ein Additionsprod.,  $(\text{C}_6\text{H}_5\text{OOC})_2\text{CH}\cdot\text{C}_6\text{H}_5$ ), erhalten, welches auch direkt aus Benzalanilin und Oxalsäure diäthylester sich bildet. Auch andere Substanzen, wie Acetaldehyd, Ester, Oxalessigester, Acetylbrenztraubensäure, Cinnamylbrenztraubensäure, Diacetyl usw., können analoge Verbb. bilden. Sie reagieren, wenn sie die Gruppen  $\text{CO}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CO}$  oder  $\text{CH}_2\cdot\text{CO}\cdot\text{CO}$  enthalten.  $\beta$ -Naphtol in Form des Acetessigesters enthält nun ebenso wie  $\beta$ -Naphtol die Gruppe  $-\text{CH}=\text{COH}$  (I und II); es schien daher möglich, an das  $\beta$ -Naphtol, wie an den Acetessigester aromatische Aldehydammoniakbasen zu lagern. Das Experiment bestätigte diese Annahme. Bei den Verbb. liegen aber nicht etwa Additionsverbb. von Phenolen und Aldehyden vor, denn mit sekundären Aminen erhält man z. B. keine Rk., Phenol weder mit Benzalanilin noch mit Benzal- $\beta$ -naphtylamin.



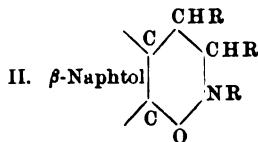
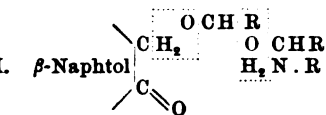
<sup>1)</sup> Patentbl. 21, 934. — <sup>2)</sup> Neues Jahrb. Mineral. 1899, II, S. 18.  
<sup>3)</sup> Gazz. chim. ital. 30, II, 301—309.



**lanil- $\beta$ -naphtol**,  $\text{C}_{23}\text{H}_{19}\text{ON}$  (III), entsteht, wenn äquimol. Mengen  $\beta$ -Naphtol und Benzalanilin, in sehr wenig Benzin gelöst, einige bei gewöhnlicher Temperatur stehen bleiben. Weiße, glänzende Nadeln (aus A.), Smp.  $170^\circ$ , die durch verd. Säuren schon in der Zers. werden, gegen Alkali aber widerstandsfähig sind. **m-Nitro-anil- $\beta$ -naphtol**,  $\text{C}_{23}\text{H}_{18}\text{O}_3\text{N}_2$ , hellgelbes Kristallpulver (aus Benzin umkryst.), Smp.  $152^\circ$ . **Benzal- $\beta$ -naphtylamin- $\beta$ -naphtol**,  $\text{C}_{27}\text{H}_{21}\text{ON}$ ,  $\text{H}_5(\text{OH})\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{NH}\cdot\text{C}_{10}\text{H}_7$ , weißes, bei  $175^\circ$  schm. Kristall. **Benzalanil- $\alpha$ -naphtol**,  $\text{C}_{23}\text{H}_{19}\text{ON} = \text{OH}\cdot\text{C}_{10}\text{H}_6\cdot\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)$ , bildet sich analog der  $\beta$ -Verb. und liefert glänzende, dicke,  $0^\circ$  schm. Kristalle, die in sd. A. wenig l. sind, in Benzin sich leicht durch Zufügen von Ligroin zur Benzinlsg. erhält man sie kristallig. Die beschriebenen Verbb. geben in alkoh. Lsg. mit wäss.  $\text{FeCl}_3$  eine violette Färbung, während eine rotviolette Färbung entsteht, wenn man Benzinlsg. eine äth.  $\text{FeCl}_3$ -Lsg. gibt. Die beschriebene Additionsreaktion tritt nur ein, wenn entweder die Gruppen  $\text{CO}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CO}$  bzw.  $\text{CO}\cdot\text{CO}$  vorliegen oder eine  $\text{CO}$ -Gruppe an den negativen Naphtalinrest gebunden ist. Mit **Phenyllessigsäure**,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{COOH}$ , vereinigt sich Benzalanilin nicht, auch nicht mit **o-Nitrophenol**. Pikrinsäure und Benzaldehyd ergeben das **Pikrat des Benzalanilins**,  $\text{C}_{19}\text{H}_{24}\text{O}_7\text{N}_4$  (Smp.  $173^\circ$ ). In alkoh. Lsg. gibt das Benzalanil- $\beta$ -naphtol mit Phenylhydrazin wahrscheinlich ein Phenylhydrazon (Smp.  $160^\circ$ ).

Tr.

(Mario Betti. Allgemeine Kondensationsreaktion zwischen  $\beta$ -Naphtol, Aldehyd und Ammoniak<sup>1)</sup>). — Da  $\beta$ -Naphtol infolge der Gruppe  $-\text{CH}:\text{COH}$  mit aldehydischen Aldehydammoniakverbb. gegenüber sich analog wie Acetaldehyd verhält, so versuchte Vf. gemäß der Synthese von Hantzsch die Einw. von Aldehyd und Amin auf  $\beta$ -Naphtol zu Hydronaphtolen zu gelangen. Hierbei hätten 2 Moll. Naphtol, 1 Mol. Aldehyd und 1 Mol. Amin unter Abspaltung von 3 Moll.  $\text{H}_2\text{O}$  reagieren müssen. Es erfolgte jedoch in anderem Sinne, indem z. B. 1 Mol. Naphtol, 1 Mol. Benzaldehyd und 1 Mol. Amin unter Abspaltung von 2 Moll.  $\text{H}_2\text{O}$  reagierten:  $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{O} + 2\text{C}_6\text{H}_5\text{CHO} + \text{NH}_3 = \text{C}_{24}\text{H}_{19}\text{ON} + 2\text{H}_2\text{O}$ . Die Substanzen, welche man bei einer derartigen Rk. erhält, besitzen einen hohen Smp. und können ohne Zers. mit 25%iger alkoh.  $\text{KOH}$  verseift werden, während Erhitzen mit  $\text{HCl}$  den Aldehyd abspaltet. Phenol, welches  $\text{COH}$ , aber nicht  $\text{CH}$  mit der charakteristischen Eigenschaft des Naphtolrings enthält, zeigt obige Rk. nicht, desgleichen nicht Malon- oder Phthalaldehyd, dessen  $\text{CH}_2$  analoge Eigenschaften wie der des Acetessigesters hat.  $\text{H}_2$  reagiert wie ein primäres Amin, sekundäre Amine geben diese Rk. nicht, Ketone können Aldehyde nicht ersetzen. Bei der genannten Rk. scheint  $\beta$ -Naphtol in der Chinonform zu reagieren (I) und liefert ein Chinazinderivat (II).



Aus  $\beta$ -Naphtol, Benzaldehyd und  $\text{NH}_3$  erhält man in alkohol. Verb.  $\text{C}_{24}\text{H}_{19}\text{ON}$ , weiße, lange Nadeln (aus A.), Smp.  $150^\circ$ . Lsg. wird durch wäss.  $\text{FeCl}_3$ -Lsg. nicht gefärbt, in Benzinsl. mit äth.  $\text{FeCl}_3$ -Lsg. eine rotviolette Färbung. Kochen mit 25% verändert die Substanz nur wenig, geschmolzenes  $\text{KOH}$  zersetzt  $\text{NH}_3$ -Entw. Längeres Erhitzen mit  $\text{HCl}$  gibt neben Benzaldehyd in weißen Nadeln kristallisierende Substanz, die noch näher untersucht werden muß. Beim Kochen mit Essigsäureanhydrid bildet sich ein Öl, Smp.  $188$  bis  $189^\circ$  schm. Acetylverb.,  $\text{C}_{26}\text{H}_{21}\text{O}_2\text{N}$ . Aus  $\beta$ -Naphtol, Benzaldehyd und Anilin erhält man die Verb.  $\text{C}_{30}\text{H}_{23}\text{ON}$ , weiße Nadeln (aus Amylalkohol), die bei  $160^\circ$  beginnen sich gelb zu färben, bei  $180^\circ$  gelb sind und bei  $200^\circ$  schm. Die Benzinslsg. gibt mit äth.  $\text{FeCl}_3$ -Lsg. eine Färbung, wird aber beim leichten Erwärmen rotviolett. Ein Acetylverb. konnte nicht dargestellt werden. Aus  $\beta$ -Naphtol, Furfural und  $\text{NH}_3$  entsteht die Verb.  $\text{C}_{20}\text{H}_{15}\text{O}_3\text{N}$ , weiße Nadeln, Smp.  $115^\circ$ . Aus Valeraldehyd und  $\text{NH}_3$  liefern die Verb.  $\text{C}_{20}\text{H}_{27}\text{ON}$ , lange, weiße Nadeln, Smp.  $92^\circ$ .

C. A. Bischoff. Studien über Verkettungen. XLVII. naphtolate und  $\alpha$ -Bromfettsäureester<sup>1)</sup>. — Vf. studierte den katalytischen Verlauf der Umsetzung von  $\alpha$ - und  $\beta$ -Naphtolnatrium mit Propionsäure-,  $\alpha$ -Brombuttersäure-,  $\alpha$ -Bromisobuttersäure- und Isovaleriansäure-Äthylester.  $\alpha$ -Napht- $\alpha$ -oxypropionsäure-Äthylester,  $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{OCH}(\text{CH}_3)\text{COOC}_2\text{H}_5$ , hellgelbes Öl, Sdp.<sub>22</sub>  $205^\circ$ , Smp.  $153^\circ$ .  $\alpha$ -Naphtoxypropionsäure, aus regelmäßig ausgebildeten fünf- und sechseckigen Blättchen bestehendes, weißes, kristallinisches Pulver, unl. in kaltem W., l. in sd. W., A., Ä., Chlf., Bzl., Smp.  $153^\circ$ .  $\alpha$ -oxybuttersäure-Äthylester,  $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{OCH}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{COOC}_2\text{H}_5$ , hellgelbes Öl, Sdp.<sub>6</sub>  $190$  bis  $194^\circ$ , D.<sub>4</sub><sup>18,6</sup>  $= 1,102$ .  $\alpha$ -Naphtoxybuttersäure, d. zentrische oder verzweigte Nadelaggregate, Smp.  $113$  bis  $114^\circ$ .  $\alpha$ -oxyisobuttersäure-Äthylester,  $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{OC}(\text{CH}_3)_2\text{COOC}_2\text{H}_5$ , gelbes Öl, Sdp.<sub>6</sub>  $190$  bis  $193^\circ$ .  $\alpha$ -Naphtoxyisobuttersäure, farblose, kl. Kristalle aus Ligroin und Chlf., Smp.  $130$  bis  $131^\circ$ .  $\alpha$ -Naphtoxyisovaleriansäure-Äthylester,  $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{OCH}(\text{i-C}_3\text{H}_7)\text{COOC}_2\text{H}_5$ , hellgelbes Öl, Sdp.<sub>10</sub>  $208^\circ$ .  $\alpha$ -Naphtoxyisovaleriansäure, etwas bräunliche Kristallwäzchen aus Ligroin, Smp.  $89,5$  bis  $90,5^\circ$ .  $\beta$ -Naphtoxypropionsäure-Äthylester, schöne, farblose, rhombische Kristalle, Smp.  $107$  bis  $108^\circ$ .  $\beta$ -Naphtoxypropionsäure, farblose, große, monokline oder trikline Tafeln, l. in A. und Ä. in der Kälte, in W., Chlf., Bzl., Ligroin erst in Smp.  $107$  bis  $108^\circ$ .  $\beta$ -Napht- $\alpha$ -oxybuttersäure-Äthylester, hellgelbes Öl, Sdp.<sub>12</sub>  $200$  bis  $203^\circ$ .  $\beta$ -Naphtoxybuttersäure, sternförmig in Nadeln, Smp.  $126,5^\circ$ .  $\beta$ -Napht- $\alpha$ -oxyisobuttersäure-Äthylester, Öl, Sdp.<sub>6</sub>  $195$  bis  $200^\circ$ .  $\beta$ -Naphtoxyisobuttersäure, farblose, pr. Tafeln aus Ä., l. in A., Ä., Chlf. und sd. Bzl., schwer in L.  $\text{CS}_2$ , Smp.  $123^\circ$ .  $\beta$ -Napht- $\alpha$ -oxyisovaleriansäure-Äthylester, hellgelbes Öl, Sdp.<sub>13</sub>  $212^\circ$ .  $\beta$ -Naphtoxyvaleriansäure, zarte, feine, zu Büscheln vereinigte Nadelchen aus Ä.-Ligroin, Smp.  $140^\circ$ .

William A. Davis. Ätherifikation von Abkömmlingen des  $\beta$ -Naphtols<sup>2)</sup>. — Die Ätherifikation der Abkömmlinge des  $\beta$ -

<sup>1)</sup> Ber. 33, 1386—1392. — <sup>2)</sup> Chem. Soc. J. 77, 33—45.

geht am besten durch Erhitzen derselben mit A. und  $\text{H}_2\text{SO}_4$  in einem Bade; das Maximum der Ätherbildung ist nach etwa 20 Stdn. erreicht.

Die Abkömmlinge des  $\beta$ -Naphtols werden nur zum geringen Ätherifiziert, während sich bei  $\beta$ -Naphtol selbst eine fast quantitative Ausbeute erreichen läßt. Die meisten Versuche wurden mit 2 Tln.  $\beta$ -Naphtol, 2 Tln. A. und 0,8 Tln.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ausgeführt, das Reaktionsgemisch mit verd.  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ -Lsg. schwach erwärmt, um es von unverändertem Naphtol zu befreien. — *3-Brom-2-methoxynaphtalin*,  $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{Br} \cdot \text{OCH}_3$ , entsteht aus 3-Brom-2-naphtol und Methylalkohol, wl. in A., besser in Äthylacetat, Chlf. und Aceton, kleine weiße Nadeln vom Smp.  $105^\circ$  in Eisessigsäure. — *1-Brom-2-methoxynaphtalin*,  $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{Br} \cdot \text{OCH}_3$ , erhalten aus 1-Brom-2-naphtol, 2,7 g Jodmethyl und 1,4 g KOH, dünne, farblose Blättchen vom Smp.  $82,5^\circ$  aus P.Ä. — *1-Chlor-2-methoxynaphtalin*,  $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{Cl} \cdot \text{OCH}_3$ , dünne, farblose Platten vom Smp.  $68^\circ$ . — *3-Brom-2-methoxynaphtalin*,  $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{Br}_2 \cdot \text{OCH}_3$ , Smp.  $100^\circ$ , kleine, farblose Blättchen. — *1-Chlor-3'-brom-2-methoxynaphtalin*,  $\text{C}_{10}\text{H}_6\text{ClBr}$ , dünne, farblose Blättchen vom Smp.  $92,5^\circ$  aus heißem A. — *3-Brom-2-äthoxynaphtalin*,  $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{Br} \cdot \text{OC}_2\text{H}_5$ , bildet sich bei der Bromierung von  $\beta$ -Äthoxynaphtalin in Eisessigsäure als farblose Blättchen vom Smp.  $66^\circ$ . Beim Erhitzen von 5 g 3-Brom-2-naphtol mit 5 g A. und  $\text{H}_2\text{SO}_4$  entsteht 3-Brom-2-äthoxynaphtalin,  $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{Br} \cdot \text{OC}_2\text{H}_5$ , Smp.  $80^\circ$ . — *Di-3'-brom-2-naphtyläther*,  $\text{C}_{20}\text{H}_{12}\text{OBr}_2$ , wird erhalten durch Kochen von 2 g 3'-Brom-2-naphtol mit 30 g 50%iger  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , kleine Platten vom Smp.  $169^\circ$  aus Eisessig. — *1-Chlor-2-äthoxynaphtalin*,  $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{Cl} \cdot \text{OC}_2\text{H}_5$ , erhalten beim Erhitzen von 2 g 1-Chlor-2-naphtol mit Äthylbromid, 1 g KOH und 12 g A., schöne, farblose Blättchen vom Smp.  $58^\circ$  aus A., ll. in Bzl., Chlf., Äthylacetat und Aceton. — *3-Brom-2-äthoxynaphtalin*,  $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{Br}_2 \cdot \text{OC}_2\text{H}_5$ , bildet sich am besten durch Bromierung von  $\beta$ -Äthoxynaphtalin. Schöne, glänzende Nadeln, Smp.  $14^\circ$ . Beim Erhitzen von 1-Chlor-3'-brom-2-naphtol mit Äthylbromid, NaOH und A. entstehen dünne, farblose, glänzende Blättchen vom Smp.  $77,5^\circ$ . — *1-Chlor-3'-brom-2-äthoxynaphtalin*,  $\text{C}_{10}\text{H}_6\text{ClBr} \cdot \text{OC}_2\text{H}_5$ , Smp.  $77,5^\circ$ . — *3-Brom-2-propoxynaphtalin*,  $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{Br} \cdot \text{OC}_3\text{H}_7$ , weiße, zusammenhängende Nadeln vom Smp.  $56^\circ$  aus A. Diese enthalten Kristallalkohol, der beim Stehen an der Luft verlieren, der Smp. steigt dann auf  $60,5^\circ$ . — *1-Brom-2-propoxynaphtalin*,  $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{Br} \cdot \text{OC}_3\text{H}_7$ , wird am besten durch Eintropfen einer Lsg. von Br in Eisessig in eine solche Propoxynaphtalin in Eisessig. Fast farblose kleine Flocken vom Smp.  $35$  bis  $36^\circ$  aus A. — *1,3'-Dibrom-2-propoxynaphtalin*,  $\text{C}_{10}\text{H}_5\text{Br}_2$ , Smp.  $78^\circ$ . — *1-Chlor-3'-brom-2-propoxynaphtalin*,  $\text{C}_{10}\text{H}_5\text{ClBr}$ , Smp.  $77$ , aus 1-Chlor-3'-brom-2-naphtol und Propylbromid, große, fast farblose, dünne Platten vom Smp.  $60,5^\circ$  aus A.

Se.

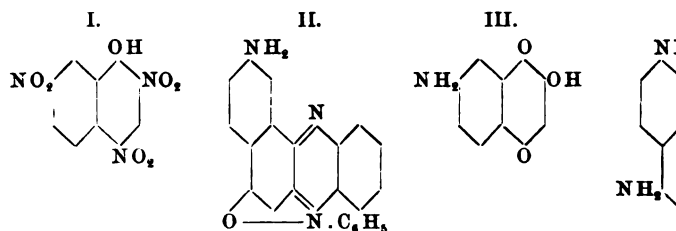
W. Müller u. Co. in Biebrich a. Rh. Verfahren zur Darstellung von Naphtoldisulfosäuren aus  $\alpha_1\alpha_4$ -Dinitronaphtalin- $\beta_2\beta_3$ -disulfosäure. [P. Nr. 113063] <sup>1)</sup>. — Bei Einw. von sehr verd. NaOH auf eine Lsg. von  $\alpha_4$ -dinitronaphtalin- $\beta_2\beta_3$ -disulfosäurem Na erhält man bloß eine  $\alpha_4$ -dinitronaphtoldisulfosäure, welche durch Ansäuern und Aussalzen mit HCl oder KCl in Form des kristallisierten, gelblich gefärbten Natriumsalzes erhalten wird.



oder K-Salzes ausfällt. Verwendet man hingegen konz. NaO stark konz. wäss. Lsg. der  $\alpha_1\alpha_4$ -Dinitro- $\beta_2\beta_3$ -disulfosäure, ausschließlich *Dinitrosodioxy-naphtalindisulfosäure*, welche durch von  $\text{CO}_2$  in Form des in metallglänzenden Kristallen kristallisierten Trinatriumsalzes gefällt wird. Bei dazwischen liegenden Konzentrationen fällt man beide Prodd.; die Trennung beider Säuren beruht auf der verschiedenen Löslichkeit ihrer basischen Na-Salze.

Julius Schmidt. Über die Einwirkung von salpetriger Säure auf  $\alpha$ - und  $\beta$ -Naphtol<sup>1)</sup>. — Gasförmige salpetrige Säure (aus  $\text{HNO}_3$ ) wirkt auf eine mit Eis gekühlte Lsg. von  $\alpha$ -Naphtol ein. Gelb durchscheinende Kristalle von *Dinitro- $\alpha$ -naphtol*<sup>2)</sup> ein. Gelb durchscheinende Kristalle aus heißem Chlf., Smp. 134 bis 135°. Ebenso entsteht aus  $\beta$ -Säure und  $\beta$ -Naphtol *Dinitro- $\beta$ -naphtol*<sup>3)</sup>, kugelige Kristalle aus Chlf., Smp. 195° unter Braunfärbung.

F. Kehrman und G. Steiner. Konstitution der Naphtopikrinsäure vom Schmelzpunkt 145°<sup>4)</sup>. — Es ist Vffn. gelungen, für *pikrinsäure* vom Smp. 145° festzustellen, daß  $\text{NO}_2$  in 7 und 8 steht, so daß dieser Säure die Formel I zukommt. Dies wird bewiesen, daß genannte Säure bei der Reduktion in Diaminonaphtolimid und dieses mit  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  in Aminooxynaphtochinon übergeht, aber, mit o-Aminodiphenylamin kondensiert, das Aminorosindulin. Dieses Rosindon erhält man aber auch aus 9-Aminophenyl-naphtolazonium, es muß daher der Formel II entsprechen, während Diaminooxynaphtochinon die Formel III zukommt. Ferner gibt Diaminonaphtochinon ein Diamino- $\beta$ -naphtochinon, das mit o-Aminodiphenylamin ein Aminorosindulin liefert, das auch bei Einw. von Acetylverb. des 9-Aminophenyl-naphtophenazoniums. Um das bei 145° schm. *Trinitro- $\alpha$ -naphtol* von der bei 145° schm. *Naphtopikrinsäure* zu trennen, benutzten Vff. das schwer l. in Wasser lösliche *Trinitro- $\alpha$ -naphtol* mit  $\text{SnCl}_2$  in  $\text{HCl}$  so erhält man *2,7-Diamino-1,4-naphtochinonimid*<sup>5)</sup>,  $\text{C}_{10}\text{H}_4(\text{O})\text{N}_2$ . Erhitzt man eine wäss. Suspension des Diaminoimids bis zur beendeter  $\text{NH}_3$ -Entw. zum Sieden, so gelangt man zu einer Mischung von *2,7-Diamino- $\alpha$ -naphtochinon* und *4,7-Diamino- $\beta$ -naphtochinon*, deren Trennung durch wiederholtes Ausziehen mit kalter 10%iger  $\text{NaOH}$ -Lösung gelingt. Hierbei bleibt das  $\alpha$ -Chinon ungelöst, während das  $\beta$ -Chinon als tautomeres Aminooxynaphtochinonimid in Lsg. geht.



<sup>1)</sup> Ber. 33, 3244—3246. — <sup>2)</sup> JB. f. 1869, S. 475; f. 1875  
<sup>3)</sup> JB. f. 1870, S. 562; f. 1884, S. 1016. — <sup>4)</sup> Ber. 33, 3285—3291. —  
 2423; vgl. JB. f. 1898, S. 1708.

reine  $\alpha$ -Chinon,  $C_{10}H_6N_2O_2$ , bildet violettstichig schokoladenbraune,  $\beta$ -Chinon schwarzblaue, kleine Prismen. Unter Einhaltung bestimmter Versuchsbedingungen gehen die beiden genannten Chinone bei Einw. von Alkalien oder verd. Säuren in 7-Amino-2-oxy-1,4-naphtochinon,  $C_{14}H_8O_2(NH_2)(OH)$ , über. Dasselbe bildet braunrote Kriställchen und geht mit Zers.-Prodd. verunreinigt, von denen es durch Lösen in  $NaHCO_3$  wieder ausfällen aus der Lsg. mit  $HCl$  befreit wird. Wird Diaminonaphtol, in  $HCl$ -haltigem W. gelöst, mit Phenyl-o-phenyldiaminchlorid gemischt, so erhält man nach dem Erhitzen und der Entfernung von o-Aminodiphenylamins das Chlorid des 9-Aminorosindulins (IV) in Form von violettbrauner, feiner Nadelchen. Das Monoacetylprod.,  $C_{24}H_{19}N_4OCl$ , ist ein braun schimmernde, dunkelrote Nadeln. Bichromat,  $(C_{24}H_{19}N_4O)_2$ , ein zinnrotes Pulver. Eine mit dem obigen Acetaminorosindulin identische Verb. erhielten Vff. auch ausgehend vom 9-Acetaminorosindulinaphtophenazoniumchlorid. 9-Aminorosindon (II) erhält man beim Erhitzen von 7-Amino-2-oxy-1,4-naphtochinon und o-Aminodiphenylamin mit 80%iger Essigsäure. Das mit Essigsäureanhydrid bereitete Acetaminorosindon,  $C_{24}H_{17}N_3O_2$ , bildet pfirsichblütrote Blättchen, Smp. 325 bis 335°. Die Identität der einesteils ausgehend von der bei 145° schm. Naphtopikrinsäure, andererseits ausgehend von 7-Acetaminorosindon erhaltenen Azoniumkörper und deren Verschiedenheit von anderen analogen Derivaten des 6-Acetamino- $\beta$ -naphtochinons beweisen für die Konstitution eines 2,4,7-Trinitro-1-naphtols.

Tr.

Badische Anilin- und Sodafabrik in Ludwigshafen a. Rh. Verfahren zur Darstellung der  $\alpha_1\alpha_4$ -Amidonaphtol- $\alpha_3$ -monosulfosäure. [D. R.-P. 12778]<sup>1)</sup>. — In den Chlornaphtylaminsulfosäuren wird bei gewisser Temperatur der Gruppe durch die Alkalischmelze  $Cl$  gegen  $OH$  ausgetauscht; hält man beispielsweise aus  $\alpha_1$ -Amido- $\alpha_4$ -chlornaphtalin- $\alpha_3$ -sulfosäure die  $\alpha_1\alpha_4$ -Amidonaphtol- $\alpha_3$ -monosulfosäure des Patents Nr. 62289. Oett.

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer u. Co. in Elberfeld. Verfahren zur Darstellung von  $\alpha_1\alpha_4$ -Amidonaphtol- $\beta_2\beta_3$ -disulfosäure. [D. R.-P. Nr. 113944]<sup>2)</sup>. — Durch Erhitzen von  $\alpha_1\alpha_4$ -dinitronaphtalin- $\beta_3$ -sulfosäurem Natrium mit Sulfitslgg. (z. B. Natriumsulfid im Druck) unter Umrühren auf 100 bis 150° scheidet sich das saure Natrium der  $\alpha_1\alpha_4$ -Amidonaphtol- $\beta_2\beta_3$ -disulfosäure aus. Oett.

Leopold Cassella u. Co. in Frankfurt a. M. Verfahren zur Darstellung einer Nitroamidonaphtolsulfosäure. [D. R.-P. Nr. 110369]<sup>3)</sup>. Nitriert man  $\beta_1\beta_2$ -Amidonaphtol- $\beta_3$ -sulfosäure in Lsg. von konz.  $HNO_3$  bei 0 bis 5°, so erhält man wahrscheinlich die  $\alpha_4$ -Nitro- $\beta_1\beta_2$ -amidonaphtol- $\beta_3$ -sulfosäure. Das neue Prod. kristallisiert in gelblichen Nadeln, ist ziemlich l. in W. Die Salze sind ll. und werden aus ihren Lsg. durch  $NaCl$  leicht abgeschieden. Die Diazoverb. ist rot gefärbt und ll. in W. Oett.

A. Eichengrün. Über Epicarpin<sup>4)</sup>. — Unter diesem Namen ist ein Naphtolderivat zu verstehen, das von Vff. und C. Thomae dargestelltes Naphtolderivat zu verstehen, das aus zwei Handelssorten von den Farbenfabriken Fr. Bayer u. Co. her-

<sup>1)</sup> Patentbl. 21, 1106. — <sup>2)</sup> Daselbst, S. 1349. — <sup>3)</sup> Daselbst, S. 665. — <sup>4)</sup> Pharm. Centr.-H. 41, 87—92.

gestellt wird und als Antiseptikum bei Hauterkrankungen Verwendung findet. Es kommt in Form wasserlöslicher Salze der  $\beta$ -Oxy-*oxy-m-toluylsäure*,  $C_{13}H_{14}O_4 = COOH(OH) \cdot C_6H_3 \cdot CH_2 \cdot C_{10}H_7$  Anwendung. Das reine Epicarpin bildet farblose Nadelchen 199°, es ist eine starke Säure,  $FeCl_3$  färbt die alkoh. Lsg. intens. mit konz.  $H_2SO_4$  erhitzt, entsteht eine rotbraune Lsg. mit grüner Fluoreszenz. Mit  $Chl.$  und  $KOH$  erhält man beim Erhitzen eine gelbliche, später gelbgrün werdende Färbung. Epicarpin ist schwer l. in  $W.$ , Bzl.,  $Chl.$ , Alkalisalze sind schwer l. In der Arbeit sind weitere Angaben über die therapeutische Verwendung dieses Prod. angeführt.

### Phenole mit 2 und mehr At. Sauerstoff.

E. Richard. Über einige Wismutphenolverbindungen<sup>1)</sup>. — und mehrwertigen Phenolen, bei denen die OH-Gruppen in Ortho- und para-Stellung befinden, reagiert  $BiOOH$  im Sinne folgender Gleichung:  $C_6H_4(OH)_2 + O : Bi.OH = C_6H_4O_2Bi.OH + H_2O$ . Zur Ausführung der Reaktion gießt man in eine Phenollsg. die Lsg. einer Bi-Verb. Gibt man zu der lauwarmen Lsg. von Brenzkatechin eine Lsg. von Wismutbrechweinstein, so erhält man eine citronengelbe, in  $W.$ ,  $A.$  und  $Chl.$  unl. Verb.  $BiOH$ , die durch  $H_2SO_4$  zers. wird,  $HNO_3$  wirkt auf dieselbe zerstörend. Durch  $H_2S$  und Alkalisulfide wird die Verb. gelblich gefärbt, verd.  $HCl$  löst sie. Homobrenzkatechin, Pyrogallol sowie Brenzkatechin analog.

Chemische Fabrik auf Aktien (vorm. E. Schering) in Berlin. Verwendung der Halogensubstitutionsprodukte des Hydrochinon, Brenzkatechins und Pyrogallols als photographische Entwickler. [D. 111798]<sup>2)</sup>. — Die im Titel erwähnten Halogensubstitutionsprodukte wirken schneller und mit reicherer Durcharbeitung der Mitteltöne entgegen der Muttersubstanzen.

C. A. Bischoff. Studien über Verkettungen. LII. Derivate des Brenzkatechins<sup>3)</sup>. — Vf. bestimmte quantitativ den Verlauf der Veresterung von Dinatriumbrenzkatechinat mit  $\alpha$ -Brompropionsäure,  $\alpha$ -Bromisobuttersäure- und  $\alpha$ -Bromisovaleriansäureestern. Brenzkatechino-bi- $\alpha$ -oxypropionsäure-Äthylester,  $C_6H_4[OOCOC_2H_5]_2$ , gelb gefärbtes Öl von zwiebelähnlichem Geruch, Sdp. 167 bis 168°.

Brenzkatechin- $\alpha$ -oxypropionsäurelacton,  $C_6H_4(-O-CH-CH_3)$ , Nebenprod. bei der Darst. des Esters, viereckige, farblose Tafeln, Schmp. 51 bis 51,5°, Sdp. 130 bis 140°. Bei der Veresterung des Esters erhält man ein Gemisch der beiden stereoisomeren Brenzkatechino-bi- $\alpha$ -oxypropionsäuren, welche durch fraktionierte Kristallisation aus  $W.$  getrennt wurden. Die eine bildet schwer l., gut auskristallisierende bei 167 bis 168° schm. Tafeln, die andere leichter l., büschelförmig kristallisierend.

<sup>1)</sup> J. Pharm. Chim. [6] 12, 145—148. — <sup>2)</sup> Patentbl. 21, 886. 33, 1668—1676.

nete, feine, bei 145,5 bis 146° schm. Nadelchen. *Brenzkatechino-bi-propionsäurediphenetidid*,  $C_{28}H_{32}N_2O_6$ , farblose, zarte Nadelchen aus Äther, schwer l. in sd. Ä., ll. in sd. Ä. und Bzl., Smp. 186 bis 187°. *Brenzkatechino-bi- $\alpha$ -oxypropionsäuremonophenetidid*,  $C_{20}H_{22}NO_6$ , große, ausgebildete Prismen aus sd. W., Smp. 169 bis 170°. *Brenzkatechino-xypionsäurephenetidid*,  $C_{17}H_{19}NO_4 \cdot 2H_2O$ , viereckige Tafeln aus Ä., große Prismen aus W., Smp. 163,5°. *Brenzkatechino-bi- $\alpha$ -oxyisobuttersäure-Äthylester*,  $C_6H_4[OCH(C_2H_5)COOC_2H_5]_2$ , hellgelbes Öl von starkem Geruch, Sdp.<sub>744</sub> 290 bis 330°, Sdp.<sub>13</sub> 195 bis 225°, liefert bei Verseifung nur eine ölige Säure. *Brenzkatechino-bi- $\alpha$ -oxybuttersäureanhydrid*,  $C_6H_4[-OCH(C_2H_5)CO-, -OCH(C_2H_5)CO-]O$ , durch Dest. der ölige Säure im Vakuum, Öl, Sdp.<sub>107</sub> 240 bis 250°. *Brenzkatechino-bi- $\alpha$ -oxybutyrolacton*,  $C_6H_4(-O-CH-C_2H_5, -O-CO)$ , Nebenprod. bei der Darst. des Esters, hellgelbes Öl, Sdp.<sub>6</sub> 120 bis 130°. *Brenzkatechino-bi- $\alpha$ -oxyisobuttersäure-Äthylester*,  $C_6H_4[OC(CH_3)_2COOC_2H_5]_2$ , hellgelbes Öl, Sdp.<sub>27</sub> 197°, gab bei der Verseifung nur eine ölige Säure, welche bei Dest. im Vakuum das *Brenzkatechino-bi- $\alpha$ -oxyisobuttersäureanhydrid*,  $C_6H_4[-OC(CH_3)_2CO-, OC(CH_3)_2CO-]O$ , lieferte, gut ausgebildete, dicke, sechseckige Tafeln aus Ä. und Ligroin, Smp. 188 bis 188,5°. *Brenzkatechino-bi- $\alpha$ -oxyisobutyrolacton*,  $C_6H_4[-O-C(CH_3)_2, -O-CO]$ , Nebenprod. bei der Darst. des Esters, wasserklare Kristalle aus Ligroin, Smp. 49,5 bis 50,5°, Sdp.<sub>7</sub> 110 bis 120°. *Brenzkatechino-bi- $\alpha$ -oxyisovaleriansäure-Äthylester*,  $C_6H_4[OCH(i-C_3H_7)COOC_2H_5]_2$ , gelbes Öl, Sdp.<sub>48</sub> 210 bis 215°. *Brenzkatechino-bi- $\alpha$ -oxyisovaleriansäureanhydrid*,  $C_6H_4[-OCH(C_3H_7)CO-, -OCH(C_3H_7)CO-]O$ , durch Dest. der bei der Verseifung des Esters anfallende ölige Säure im Vakuum, Öl, Sdp.<sub>20</sub> 230 bis 240°. *Brenzkatechino-bi- $\alpha$ -oxyisovalerolacton*,  $C_6H_4[-O-CH(C_3H_7), -O-CO]$ , Nebenprod. bei der Darst. des Esters, hellgelbes Öl, Sdp.<sub>763</sub> 250 bis 260°, Sdp.<sub>2</sub> 130°.

Wt.

L. W. Hillyer. Einwirkung von Pikrylchlorid auf Brenzkatechin (gegenwart von Alkalien<sup>1)</sup>). — Wird 1 Mol. Pikrylchlorid mit 1 Mol. Brenzkatechin und 2 Moll. Na in alkoh. Lsg. 6 Stdn. lang auf 60 bis 70° erhitzt, so bildet sich ein gelber körniger Niederschlag, der aus Bzl. in kleinen Kügelchen vom Smp. 192 bis 192,5° kristallisiert. Beim raschen Erhitzen zers. sich die Verb., beim langsamen kann sie sublimiert werden. Unl. in HCl, l. in konz.  $H_2SO_4$  und starken Alkalien. Formel:  $O_2C_6H_4(NO_2)_2$ , die Verb. ist demnach ein 1,3-Dinitro-o-diphenyl. Für die noch unbekannte Muttersubstanz dieses Derivates wird entsprechend dem Phenoxazin und Phenthiazin der Name Phenoxozon vorgeschlagen und das Derivat *Dinitrophenoxozon* genannt. Se.

Samoilow. Optische Eigenschaften des Guajacols<sup>2)</sup>. — Beim Sdp. 38°,  $C_6H_4(OH)(OCH_3)$ , beträgt der Winkel  $q:r = 57^\circ 38'$ , das Verhältniss ist  $a:c = 1:1,0194$ . Die Kristalle sind linksdrehend, konnte die Drehung derselben nicht ermittelt werden, da sie beim Erhitzen deformiert werden. Tr.

<sup>1)</sup> Amer. Chem. J. 23, 125—128. — <sup>2)</sup> Zeitschr. Krist. 32, 503.

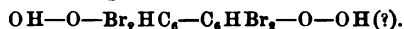
<sup>3)</sup> Ber. d. Chem. Ges. 1900.

C. A. Bischoff. Studien über Verkettungen. XLVIII. derivate<sup>1)</sup>. — Vf. bestimmte den quantitativen Verlauf der U. zwischen *Natriumguajacolat* und  $\alpha$ -Brompropionsäure-,  $\alpha$ -Bromisäure-,  $\alpha$ -Bromisobuttersäure- und  $\alpha$ -Bromisovaleriansäure-*Äthylester*,  $\text{CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4\text{OCH}(\text{CH}_3)\text{COOCH}_2\text{CH}_3$ , farblose Fl. von zwiebelähnlichem Geruch,  $\text{Sdp}_{746}$  272 bis 277°. *Guajacoxypionsäure*, Stäbchen und Nadelchen aus Ä.-Ligroin,  $\text{CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4\text{OCH}(\text{CH}_3)\text{CONHC}_6\text{H}_5$ , weiche farblose Nadelchen aus A., sl. in Chlf. und Aceton, ll. in Smp. 96,5°.  *$\alpha$ -Brompropionylphenetidid*,  $\text{BrCH}(\text{CH}_3)\text{CONHC}_6\text{H}_5$ , Nadeln aus Bzl., Smp. 135°. *Bromacetphenetidid*,  $\text{BrCH}_2\text{CONHC}_6\text{H}_5$ , zarte, farblose Nadelchen aus A.-Aceton, Smp. 171,5 bis 176°. *oxyacetphenetidid*,  $\text{CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4\text{OCH}_2\text{CONHC}_6\text{H}_5$ , ll. in Eisessig, schwer l. in Ä., sehr schwer l. in kaltem W., Smp. 103°. *Guajacoxypionsäure-Äthylester*,  $\text{CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4\text{OCH}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{COOC}_2\text{H}_5$ , Fl.,  $\text{Sdp}_{744}$  274 bis 276°.  *$\alpha$ -Guajacoxypionsäure*, farblose, z. vereinigte Nadelchen aus Ligroin, Smp. 75 bis 76°.  *$\alpha$ -Guajacoxypionsäure-Äthylester*,  $\text{CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4\text{OC}(\text{CH}_3)_2\text{COOC}_2\text{H}_5$ , farblose, 272 bis 273°.  *$\alpha$ -Guajacoxypionsäure*, ölige Fl.  *$\alpha$ -Guajacoxypionsäure-Äthylester*,  $\text{CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4\text{OCH}(\text{i-C}_3\text{H}_7)\text{COOC}_2\text{H}_5$ , fa.  $\text{Sdp}_{751}$  275 bis 285°.  *$\alpha$ -Guajacoxypionsäure*, farblose, st. gruppierte Nadelchen, Smp. 98 bis 98,5°. *Guajacoxymalonsäure-Äthylester*,  $\text{CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4\text{OCO}(\text{COOC}_2\text{H}_5)_2$  aus Guajacolnatrium u. malonsäure-Äthylester,  $\text{Sdp}_{13}$  205°.

H. Cousin. Einwirkung von Salpetersäure auf Trichlorguajacol. — Bei der Einw. von 10 ccm  $\text{HNO}_3$  auf eine Lsg. von 10 g guajacol in 50 g Essigsäure bilden sich orangerote Nadeln, Smp. 162°, unl. in W., in der Kälte wenig l. in A., Ä. und Essigsäure l.  $\text{OCH}_3\text{—O—Cl}_2\text{C}_6\text{—C}_6\text{HCl}_2\text{—O—OH}$  oder  $\text{OCH}_3\text{—O—HClC}_6\text{—C}_6\text{HCl}_2\text{—O—OH}$ .

gleichzeitiges Oxydations- und Kondensationsprod. des Trichlorguajacols. Der Körper löst sich in der Wärme leicht in Bzl. Aus d. Bzl. scheiden sich beim Abkühlen orangerote, prismatische Kristalle ab, Formel  $2\text{C}_{13}\text{H}_5\text{Cl}_5\text{O}_4 + \text{C}_6\text{H}_6$  ab, die beim Erwärmen auf 100° in Bzl. wieder abgeben. Beim Behandeln mit  $\text{SO}_2$  in alkoh. Lsg. die Verb. leicht red. unter Bildung farbloser, prismatischer Kristalle, Smp. 166° bis 167°, unl. in W., l. in A., Ä. und heißem Bzl.  $\text{OCH}_3\text{.OH.Cl}_3\text{C}_6\text{.C}_6\text{HCl}_2\text{.OH.OH}$  oder  $\text{OCH}_3\text{.OH.HCl}_2\text{C}_6\text{.C}_6\text{HCl}_2\text{.OH.OH}$ .

H. Cousin. Einwirkung von Salpetersäure auf Tribromguajacol. — Mit Tribromguajacol reagiert  $\text{HNO}_3$  ähnlich wie mit der Tribromguajacolsäure (verh. <sup>4)</sup>), es entsteht ein Körper von der Formel:



Orangerote Kristalle, Smp. 186 bis 188°, unl. in W., wl. in Ä. l. in Bzl., Chlf.,  $\text{CS}_2$ . Auf Zusatz von Natriumbisulfid zu der

<sup>1)</sup> Ber. 33, 1392—1397. — <sup>2)</sup> Compt. rend. 131, 53—55; J. Pharm. Chim. [6] 12, 97—100. — <sup>3)</sup> Compt. rend. 131, 901—903; J. Pharm. Chim. 520—524. — <sup>4)</sup> Compt. rend. 131, 53—55; vgl. vorstehendes Referat.



in Essigsäure bilden sich beim Umkristallisieren des Reaktions-  
aus kochendem Bzl. farblose prismatische Kristalle, Smp. 170 bis  
Formel:  $\text{OH} \cdot \text{OH} - \text{Br}_2 \cdot \text{HC}_6\text{H}_3 - \text{C}_6\text{H}_3\text{Br}_2 - \text{OH} \cdot \text{OH}$ . . . Se.

Hoffmann-La Roche u. Co. in Grenzach, Baden. Ver-  
zur Darstellung einer kristallisierten Guajacolsulfosäure. [D. R.-P.  
9789]<sup>1)</sup>. — Man erhält *Guajacolsulfosäure* durch langsames  
chen mol. Mengen geschmolzenen reinen Guajacols und konz.  
bei einer 70 bis 80° nicht überschreitenden Temperatur oder  
Eintragen von festem, gepulvertem oder geschmolzenem Guajacol  
Kälte in konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  und nachträgliches Erwärmen auf 70 bis  
Die reine Guajacolsulfosäure kristallisiert aus ihrer konz. wäss.  
der aus verd. A. in weißen Blättchen, welche bei 270° noch nicht  
Sie ist schwer l. in A., unl. in Ä., Bzl., Chlf., Aceton usw.  
 $\text{H}_2\text{SO}_4$  löst auch beim Erwärmen farblos. Der Geschmack der  
Säure ist nur schwach bitter und erinnert in keiner Weise an  
s Guajacols. Bei der Kalischmelze liefert sie einen Pyrogallol-  
äthyläther. Oett.

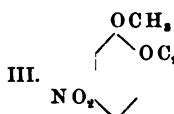
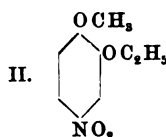
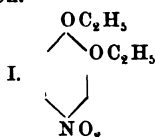
Ruhemann und H. E. Stapleton. Über die Verbindung von  
enol und Guajacol mit den Säureestern der Acetylenreihe<sup>2)</sup>. —  
enylstyren,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}(\text{SC}_6\text{H}_5) : \text{CH}_2$ , zerfällt beim Kochen mit verd.  
lsäuren in *Acetophenon* und *Thiophenol*, nicht in Thioacetophenon  
henol. Guajacol verbindet sich leicht mit Phenylpropionlsäure-  
Guajacolzimtsäure zerfällt beim Erhitzen quantitativ in  $\text{CO}_2$  und  
olstyren,  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C}(\text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4\text{OCH}_3) : \text{CH}_2$ , aus dem Mineralsäuren  
ol unter Bildung von Acetophenon regenerieren. Se.

Raymond Delange. Über Eugenol, Safrol und Propylbrenz-  
n<sup>3)</sup>. — Eugenol<sup>4)</sup> liefert bei der Methylierung Allylveratrol,  
beim Kochen mit alkoh. KOH Propenylveratrol, hieraus entsteht  
Kochen mit Na und absolutem A. Propylveratrol. Bei der Einw.  
J auf letzteres bildet sich *Propylbrenzkatechin*. Analog entsteht  
Verb. aus Safrol, das in Isosafrol übergeführt und dann verseift  
Hierbei bildet sich außer Propylmethylbrenzkatechin ein *Propyl-*  
 $\text{C}_3\text{H}_7 \cdot \text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})$ <sup>5)</sup>. Ersteres liefert mit  $\text{PCl}_5$  nach dem Kochen  
*Propylbrenzkatechin*,  $\text{C}_9\text{H}_{12}\text{O}_2$ , weißer, sich allmählich rotbraun  
der Körper, Smp. 60°, Sdp.<sub>30</sub> 175 bis 180°, wl. in W., ll. in A., Ä.,  
 $\text{CS}_2$ . Bläuliche Trübung mit  $\text{FeCl}_3$  in wäss. Lsg. Se.

skar Wisinger. Über einige Derivate des Brenzkatechins<sup>6)</sup>.  
Guajacol bereitete Vf. zunächst den Methyläthyläther des Brenz-  
ns, indem ersteres mit  $\text{C}_2\text{H}_5\text{J}$  und KOH in alkoh. Lsg. behandelt  
Der gewonnene Äther bildet eine farblose, stark lichtbrechende  
p. 213°. Zur Darst. des Diäthyläthers diente das Guäthol, das  
dem Guajacol behandelt wurde. *Mononitrobrenzkatechindiäthyl-*  
 $\text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ , erhält man beim Nitrieren von Brenzkatechin-  
äther mit 75%iger  $\text{HNO}_3$  in Eisessigsig., indem hierbei gewisse  
ungen einzuhalten sind. Das durch Eingießen in W. erhaltene

Patentbl. 21, 568. — <sup>2)</sup> Chem. News 82, 178. — <sup>3)</sup> Compt. rend. 130,  
0; J. Pharm. Chim. [6] 11, 264—268. — <sup>4)</sup> Compt. rend. 121, 721;  
895, S. 1677. — <sup>5)</sup> Ber. 23, 1162; JB. f. 1890, S. 1224. — <sup>6)</sup> Wien.  
Ber. 109, IIb, 808—821.

Rk.-Prod. liefert hellgelbe, bei 73 bis 75° schm. Nadeln (aus A.). Nitriert man analog den Methyläthyläther des Brenzkatechins, entstehen zwei stellungsisomere Nitroverb., die durch fr. Kristallisation getrennt werden.  $\beta$ -Mononitrobrenzkatechinäther,  $C_6H_3(NO_2)(OCH_3)OC_2H_5$ , lange, hellgelbe Nadeln, Sm. 102°. Die in der Hauptmenge entstehende  $\alpha$ -Nitroverb. bildet hellgelbe, bei 65 bis 67° schm. Nadeln. Mit Sn und HCl Nitroverb. red. und dann die gebildeten Amidoverbb. mit Essigsäureanhydrid acetyliert. Behufs Acetylierung wurden die Chlorhydraten mit Essigsäureanhydrid in der Wärme behandelt, der Rückstand wurde hierauf im Vakuum abdestilliert und der gelöste Rückstand nach Zusatz von wenig Ligroin zur Kristallisation gebracht. Diacetyl- $\alpha$ -Amidobrenzkatechinmethyläthyläther,  $C_{12}H_{15}(OC_2H_5)N(CH_3CO)_2$ , Smp. 117 bis 119°. Beim längeren Erhitzen mit W., am besten in Ggw. von  $CaCO_3$ , geht die Diacetylverb. über in 136 bis 138° schm. Monoacetylverb. über. Diacetyl- $\beta$ -amidobrenzkatechinmethyläthyläther, kleine, weiße Kristalle, Smp. 135 bis 137°. Mit W. und  $CaCO_3$  liefert die bei 142 bis 143° schm. Monoacetylverb. Der Diacetylamidobrenzkatechinäthyläther,  $C_6H_3(OC_2H_5)_2N$ , bildet große, bei 120 bis 121° schm. Blättchen, die entsprechende Monoacetylverb.,  $C_6H_3(OC_2H_5)_2NH.COCH_3$ , weiße, durchsichtige, bei 126° schm. Blättchen. Um die Stellung der  $NO_2$ -Gruppe in der  $\alpha$ -Nitroverb. aufzuklären, hat Vf. das Chlorhydrat der entsprechenden Nitroverb. ins Sulfat verwandelt, letzteres diazotiert und die Diazoverb. durch Eintropfenlassen in ein erwärmtes Gemisch von Natriumacetatsalz und konz.  $H_2SO_4$  zers. Hierbei resultierte eine bei 51 bis 52° schm. Verb.  $C_6H_3(OC_2H_5)_2OH$ , in welcher der noch unbek. Brenzkatechinäther vorliegt, was durch Überführung in ein Triäther bestätigt wurde. Die  $NO_2$ -Gruppe ist deshalb in m-Stellung eingenommen und dem Nitroprod. des Diäthers entspricht die Formel I, während die isomeren Nitroverb. des Methyläthyläthers die Formeln II und III entsprechen.



C. L. Speyers und C. R. Rosell. Lösungswärme von Resorcin in Äthylalkohol<sup>1)</sup>. — Resorcin löst sich in einem großen Überschuß A. unter Wärmeentbindung, dennoch steigt die Löslichkeit mit der Temperatur. Beim Lösen eines Körpers muß zwischen der Lösung der festen Substanz (I) und der Mischung des verflüssigten Körpers mit der übrigen Menge des Lösungsmittels (II) unterschieden werden. Vorgang I ist stets mit einer Steigerung der Energie im System verbunden, bei Vorgang II kann Energiegewinn oder Energieverlust eintreten. Die Lösungswärme ist gleich der Summe von Verdünnungswärme und Verdünnungswärme. — Bei einem bestimmten

<sup>1)</sup> Sill. Amer. J. [4] 10, 449—450.



tnis von Resorcin und A. darf keine Temperaturveränderung ein-  
 , die Verflüssigungswärme ist dann der Verdünnungswärme gleich.  
 ist der Fall beim Lösen von 6 g Resorcin in 100 g A. — In 37 an-  
 rten Einzelfällen wächst die Löslichkeit mit der Temperatur. Wenn  
 erdünnungswärme negativ ist, d. h. wenn beim Verdünnen einer  
 esättigten Lsg. Wärme frei wird, so muß die Schmelzwärme größer  
 e Verdünnungswärme sein. Se.

V. Merz und H. Strasser. Kurze Mitteilungen. c) Zur Dar-  
 ng des Resorcinmonomethylesters <sup>1)</sup>. — Nach Wallach und  
 en <sup>2)</sup> erhält man *Monomethylresorcin* <sup>3)</sup> durch zehnstündiges Er-  
 von 1 Mol. Resorcin, Methylalkohol und KHSO<sub>4</sub> auf 180°. Merz  
 Strasser prüften dies Verfahren eingehend experimentell und  
 die bei dieser Darst. des *Resorcinmonomethyläthers* gemachten  
 rungen mit. Die Gesamtausbeute betrug 35 Proz. vom Gewichte  
 angewandten Resorcins. Der Sdp. des erhaltenen Methylresorcins  
 zu 243,3 bis 244,3 (korr.) gefunden. Das benutzte Verfahren  
 ggleich die Ausbeute viel zu wünschen übrig läßt, doch das beste  
 us jetzt bekannten. Se.

C. A. Bischoff. Studien über Verkettungen. LIII. Derivate des  
 eins und Orcins <sup>4)</sup>. — Vf. stellte den quantitativen Verlauf der  
 zung von Resorcin- und Orcindinatrium mit  $\alpha$ -Brompropionsäure-  
 mbuttersäure-,  $\alpha$ -Bromisobuttersäure- und  $\alpha$ -Bromisovaleriansäure-  
 ester fest. *Resorcino-bi- $\alpha$ -oxypropionsäure-Äthylester*, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>[OCH  
 COOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>]<sub>2</sub>, schwefelgelb gefärbte, sirupdicke, teilweise erstarrende  
 dp<sub>13</sub> 202 bis 204°. Der erstarrende Teil des Esters kristallisierte  
 in farblosen Nadeln. Dieselben sind sl. in Bzl., Chlf., ll. in  
 in, schwer l. in Ä., Smp. 72,5°. Die aus diesem festen Ester er-  
 e *Resorcinbioxypropionsäure*, C<sub>12</sub>H<sub>14</sub>O<sub>6</sub> · 1½ H<sub>2</sub>O, kristallisierte aus  
 glänzenden, farblosen Nadeln, aus A. in kleinen, glänzenden  
 en, schwer l. in A., Ä., Bzl., Chlf., W. in der Kälte, Smp. 226°.   
 üssige Ester dagegen lieferte eine, ein amorphes, weißes, bei un-  
 r 220° schm. Pulver darstellende Säure. Hiernach scheinen zwei  
 isomere Ester vorzuliegen, welche zu zwei isomeren Säuren führen.  
*Resorcino-bi- $\alpha$ -oxybuttersäure-Äthylester*, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>[OCH(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)COOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>]<sub>2</sub>,  
 230 bis 240°. *Resorcinobioxybuttersäure*, C<sub>14</sub>H<sub>18</sub>O<sub>6</sub> · ½ H<sub>2</sub>O, ölig,  
 220 bis 230°. *Ca-Salz*, C<sub>14</sub>H<sub>16</sub>O<sub>6</sub>Ca · 3 H<sub>2</sub>O, pulverige Masse. *Re-*  
*orcino-bi- $\alpha$ -oxyisobuttersäure-Diäthylester*, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>[OC(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>COOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>]<sub>2</sub> (?),  
 205, dickes Öl, Sdp.<sub>4</sub> 208 bis 209°. *Resorcinobioxyisobuttersäure*,  
 C<sub>16</sub>O<sub>6</sub> · ½ H<sub>2</sub>O, farblose Kristalle aus A., ll. in A., Chlf., sd. Bzl., l. in  
 und Ä., schwer l. in kaltem W. und Bzl., unl. in Ligroin und CS<sub>2</sub>,  
 88 bis 90°. Daneben scheint sich noch eine isomere Säure zu bilden,  
 e aus Bzl. in farblosen, bei 107 bzw. 109 bis 110° schm. Nadelchen  
 allisiert. *Resorcino-bi- $\alpha$ -isovaleriansäure-Diäthylester*, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>[OCH  
 (CH<sub>3</sub>)COOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>]<sub>2</sub>, hellgelbes Öl, Sdp.<sub>20</sub> 200 bis 206°. *Resorcinobi-*  
*valeriansäure*, C<sub>20</sub>H<sub>30</sub>O<sub>6</sub>, ölig, Sdp.<sub>85</sub> 230 bis 240°. *Orcino-bi- $\alpha$ -*  
*oxypropionsäure-Diäthylester*, CH<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>[OCH(CH<sub>3</sub>)COOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>]<sub>2</sub>, gelb

<sup>1)</sup> J. pr. Chem. [2] 61, 109—113. — <sup>2)</sup> Ber. 16, 151; vgl. JB. f. 1883,  
 — <sup>3)</sup> Ber. 10, 868; vgl. JB. f. 1877, S. 564; Ber. 13, 2362; vgl. JB.  
 0, S. 651. — <sup>4)</sup> Ber. 33, 1676—1686.

gefärbtes, zwiebelähnlich riechendes Öl, Sdp.<sub>764</sub> 314 bis 317,5°. *oxypropionsäure*,  $C_{13}H_{16}O_6$ , kristallisiert nicht gut. *Orcino-bi- $\alpha$ -säure-Äthylester*,  $CH_3C_6H_5[OCH(C_2H_5)COOC_2H_5]_2$ , gelbes riechendes Öl, Sdp.<sub>763</sub> 330 bis 340°. *Orcinobioxybuttersäure*,  $C_{15}H_{20}O_6$ , *Orcino-bi- $\alpha$ -oxyisobuttersäure-Äthylester*,  $CH_3C_6H_5[OC(CH_3)_2COOC_2H_5]_2$  oder  $CH_3C_6H_5[OCH_2CH(CH_3)COOC_2H_5]_2$ , Sdp.<sub>761</sub> 280°. *Orcinobioxyisobuttersäure*,  $C_{15}H_{20}O_6$ , ölig. *Orcino-bi-oxyisovaleriansäure-Äthylester*,  $CH_3C_6H_5[OCH(i-C_3H_7)COOC_2H_5]_2$  oder  $CH_3C_6H_5[CH_2COOC_2H_5]_2$ , gelbes Öl, Sdp.<sub>764</sub> 310 bis 315°. *Orcinobioxyisobuttersäure*,  $C_{17}H_{24}O_6$ , hellgelbes Öl.

A. Eichengrün. Resaldol, ein neues Darmantiseptikum. Unter diesem Namen ist ein in W., verd. Säuren unl., in D. gegen langsam sich lösendes, völlig geschmackloses Pulver zu das von der Firma Fr. Bayer u. Co. als Mittel gegen Darmkrankheiten in den Handel gebracht wird. Es ist das Resaldol das aus einem Rk.-Prod. zwischen Chlormethylsalicylaldehyd und Resorcin spricht der Formel  $C_{20}H_{16}O_6$ , doch ist die chemische Konstitution nach obiger Rk. entstehenden Diresorcylylverb. noch nicht erkannt. Resaldol bildet ein hellbraunes Pulver, das sich über 200° zersetzt, es ist ll. in Aceton, Essigäther und A. Die rotbraune Substanz zeigt grüne Fluoreszenz, mit  $FeCl_3$  erhält man eine grünliche Färbung, konz.  $H_2SO_4$  und Ätzalkalien lösen es mit rotbrauner Farbe in Lösung, Spaltung der  $CH_3CO$ -Gruppen.

C. A. Bischoff. Studien über Verkettungen. LIV. Dehydrochinons<sup>2)</sup>. — Vf. bestimmte den quantitativen Verlauf der Umsetzung von Dinatriumhydrochinonat mit  $\alpha$ -Brompropionsäure,  $\alpha$ -Bromisobuttersäure- und  $\alpha$ -Bromisovaleriansäure-Äthylester. *Hydrochin-bi- $\alpha$ -oxypropionsäure-Diäthylester*,  $C_6H_4[COOC_2H_5]_2$ , existiert in zwei stereoisomeren Formen, farblos, prismatische Kristalle aus A., unl. in W. und kaltem Ligroin, kaltem A., l. in Ä., Bzl.,  $CS_2$ , Smp. 91 bis 91,5°, und farblosee Kristalle, Smp. 187 bis 190°. Die aus dem festen Ester gewonnene *Hydrochin-bi- $\alpha$ -oxypropionsäure*,  $C_{12}H_{14}O_6$ , bildet weiße, glänzende Schüppchen, unl. in W., Chlf., Ä., Bzl., Ligroin,  $CS_2$ , ll. in sd. A. und Aceton, Smp. 187 bis 189°. Die Säure aus dem öligen Ester kristallisiert aus A. in mikroskopischen Stäbchen oder Täfelchen, Smp. 220 bis 224°. *Hydrochin-bi- $\alpha$ -oxybuttersäure-Äthylester*,  $C_6H_4[OCH(C_2H_5)COOC_2H_5]_2$ , hellgelbes Öl, Sdp.<sub>10</sub> 210 bis 212° bzw. 212 bis 217°. Beide Ester gaben bei der Verseifung eine ölige und eine in gut auskristallisierende Säure, schwer l. in W., A., Ä., Bzl., Ligroin in der Kälte, Smp. 198 bis 199°. *Hydrochin-bi- $\alpha$ -oxyisobuttersäure-Äthylester*,  $C_6H_4[OC(CH_3)_2COOC_2H_5]_2$ , lange Nadeln aus A., Chlf., Bzl., Aceton,  $CS_2$  und sd. A., Smp. 81°. *Hydrochin-bi- $\alpha$ -oxyisobuttersäure*,  $C_{14}H_{18}O_6$ , lange, dünne, farblose Tafeln aus A., unl. in kaltem W.,  $CS_2$ , Chlf., Bzl., l. in kaltem Aceton und sd. A., Smp. 189°. *Hydrochin-bi- $\alpha$ -oxyisovaleriansäure-Äthylester*,  $C_6H_4[OC(CH_2CH_2CH_3)COOC_2H_5]_2$ , hellgelbes Öl, Sdp.<sub>20</sub> 210 bis 215°. *Hydrochin-bi- $\alpha$ -oxyisovaleriansäure*, farblose, drüsige verwachsene, gedrungene Kr.

<sup>1)</sup> Pharm. Centr.-H. 41, 223—227. — <sup>2)</sup> Ber. 33, 1686—1692.

örmigem Habitus aus Ä., unl. in W., Bzl., Ligroin, CS<sub>2</sub>, l. in Aceton, Chl., Smp. 209°. Daneben scheint noch eine stereoisomere Säure anderer Form zu existieren. Die Versuche ergaben, daß in bezug auf erfolgte Umsetzung die Parastellung des Hydrochinons am günstigsten wirkt. Dann folgen die Metakörper Resorcin und Orcin, die unter Raum Unterschiede zeigen. Die ungünstigsten Verhältnisse liegen bei der Orthoverb., dem Brenzkatechin, vor, wo auch der stärkste Abfall der Ester gegenüber den normalen Estern zutage tritt. Wt.

Ferdinand Henrich. Über das Nitrosorescin<sup>1)</sup>. — Im Hinblick auf die Mitteilung von Farmer und Hantzsch<sup>2)</sup>, daß die Umwandlung von Mononitrosorescins in die gelbe Modifikation genau bei einer Temperatur von 128° erfolge, und nicht bei ungefähr 110°, wie Vf.<sup>3)</sup> früher annehmen, teilte Vf. mit, daß der Umwandlungspunkt bei Anwendung von reiner Substanz zwischen 90 und 110°, bei Anwendung aber von unreinen Kristallen zwischen 126 und 129° liege, so daß durch das Erhitzen der Kristalle schon eine teilweise Umwandlung der roten in die gelbe Modifikation erfolgen muß. Bezüglich der verschiedenen Angaben von Farmer und von Farmer und Hantzsch über die Leitfähigkeit des Nitrosorescins nimmt Vf. an, daß Farmer und Hantzsch dieselbe irrtümlicherweise mit einer Lsg. des roten Nitrosorescins bestimmt hätten, und er dazu eine Lsg. der gelben Modifikation verwendet habe. Vf. erhält das  $\beta$ -Nitrosorescin in schönen, feurig rubinroten Kristallen, die man eine im sd. Wasserbade erhitzte wäss. Nitrosorescinaliumlösung mit  $\frac{2}{3}$  ihres Vol. 20%iger H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, welche vorher ebenfalls im Wasserbadtemperatur erhitzt ist, mischt und dann bei Zimmertemperatur erkalten läßt. Nach diesem Verfahren erhält man stets die reine, gelbe Modifikation. Wt.

Arthur William Crossley. Die Reaktion zwischen Mesityl- und Natriummethylmalonat<sup>4)</sup>. — Bei dieser Rk. entsteht Trimethyldihydroresorcyläthylester, C<sub>13</sub>H<sub>18</sub>O<sub>4</sub>, welcher aus einem Gemisch von Chl. und Ä. als mikrokristallinisches, bei 94° schmelzendes Pulver erhalten wird. Mit KOH erhält man hieraus das Trimethyldihydroresorcin,

$$\text{C} \begin{array}{l} \text{CH}(\text{CH}_3) \cdot \text{CO} \\ \text{CH}_2 \text{---} \text{CO} \end{array} \text{CH}_2$$
, Nadeln, Smp. 99,5 bis 100°. Äthyläther, Smp. 262°, schwach gelb gefärbtes Öl, Sdp.<sub>750</sub> 264 bis 265°. Ag-Verb., flockiger Niederschlag. Mit BrONa gibt obiges Resorcin eine Verbindung, C<sub>8</sub>H<sub>14</sub>O<sub>4</sub> (Smp. 88°), welche  $\alpha\beta\beta$ -Trimethylglutarsäure zu sein scheint. Ist diese Oxydation eine unvollkommene, so entstehen die Verbb. C<sub>8</sub>H<sub>10</sub>O<sub>4</sub>Br<sub>2</sub> (Smp. 112,5°) bzw. C<sub>8</sub>H<sub>10</sub>O<sub>4</sub>Br (Smp. 152°). Tr.

L. Merk in Darmstadt. Verfahren zur Darstellung monomolekularer Esterderivate des Eugenols und Isoeugenols. [D. R.-P. Nr. 109 445]<sup>5)</sup>. — Nach dem Verfahren des Patentes Nr. 103 581<sup>6)</sup> liefern Eugenol und Isoeugenol auch bei Anwendung von organischen Basen (Pyridin) Kondensationsmittel mit Essigsäure in der Kälte monomolekulare Esterderivate. Oett.

Ber. 33, 1433—1435. — <sup>1)</sup> Daselbst 32, 3108; JB. f. 1899, S. 1957 ff. Ber. 29, 989; Monatsh. Chem. 18, 160; JB. f. 1896, S. 1186; f. 1897, S. 1186. — <sup>2)</sup> Chem. News 81, 202. — <sup>3)</sup> Patentbl. 21, 567. — <sup>4)</sup> Daselbst 29, 989; vgl. JB. f. 1899, S. 1689.

Leopold Cassella u. Co. in Frankfurt a. M. Verfahren zur Darstellung von  $\alpha_1\alpha_4$ -Diamido- $\beta_1\beta_4$ -dioxynaphtalin. [D. R.-P. Nr. — Primäre Disazoderivate des  $\beta_1\beta_4$ -Dioxynaphtalins werden von Reduktionsmitteln unterworfen. Wählt man zweckmäßige Amidosäuren zur Kombination mit dem Dioxynaphtalin (z. B. Salicylsäure), so werden die verhältnismäßig ll. Salze des Diamidodioxynaphtalins bequem aus dem Rk.-Prod. erhalten. Das  $\alpha_1\alpha_4$ -Diamidodioxynaphtalin liefert auf Wolle mit Hilfe von Chrombeizen wasch-echte schwarze Färbungen von großer Intensität.

R. Pschorr und C. Sumuleanu. Synthese von Dimethylmorphol. [IV. Mitteilung über synthetische Verbindungen der Phenanthrenreihe<sup>2)</sup>]. — Durch Einw. von  $\nu$ -o-Nitrovanillinäther auf phenylelessigsäures Natrium entsteht ( $\alpha$ )-Phenyl-2-dimethoxyzimtsäure. Die Diazoverb. der ihr entsprechenden Aminosäure geht beim Behandeln mit 13%iger  $H_2SO_4$  unter Zusatz von Cu-Pulver<sup>3)</sup> in die 3,4-Dimethoxyphenanthren-9-carbonsäure über, welche bei der Dest. in  $CO_2$  und 3,4-Dimethoxyphenanthren zerfällt. Letzteres erwies sich als identisch mit dem von Vongerichten<sup>4)</sup> als 3,4-Dimethoxymorphol dargestellten Dimethylmorphol. Die Überführung von Dimethylmorphols in Morphol gelang durch Erhitzen desselben mit Wasser, welcher bei 0° mit HCl gesättigt war, auf 150°. Bei dem Veresteren der Methylgruppen durch rauchende HJ in Eisessigslg. abzuspalten, gelang es, 3-Oxyphenanthren erhalten. Die bei der Kondensation von Vanillin mit phenylelessigsäurem Natrium entstehende ( $\alpha$ )-Phenyl-3-methoxy-4-acetoxyzimtsäure wird über die Diazoverb. der entsprechenden Aminosäure in die 3-Oxy-4-methoxyphenanthren-9-carbonsäure übergeführt. Das aus dieser gewonnene 3-Oxy-4-methoxyphenanthren erwies sich als nicht identisch mit dem als Spaltungsprod. des Dimethylmorphimethins aus Codein erhaltenen Methylmorphol Vongerichten, welchem letzteren daher die Formel eines 3-Methoxy-4-phenoxyphenanthrens zukommt. Das synthetische 3-Oxy-4-methoxyphenanthren unterscheidet sich von diesem Isomethylmorphol benannt. ( $\alpha$ )-Phenyl-3,4-dimethoxyzimtsäure,  $C_6H_5[-CH=C(COOH)C_6H_5, -N(C_6H_5)_2, -OCH_3, -OCH_3]$  [1:2:3:4], schwach gelb gefärbte Nadeln oder Stäbchen, verd. A., ll. in Aceton, Eisessig und sd. A., schwer l. in Bzl., fast unl. in W., Smp. 225° (korr.). Pb-, Ag-, Cu- und Hg-salze sind amorph. Pt-Doppelsalz, gelblicher, kristallinischer Niederschlag. Hg-Doppelsalz, farbloser, kristallinischer Niederschlag. 2-Dimethoxystilben,  $C_6H_5[-C_2H_2.C_6H_5, -NO_2, -OCH_3, -OCH_3]$ , Nebenprod. bei der Darst. der Nitrodimethoxyphenylzimtsäure, gelbe, sechsseitige Blättchen, ll. in Ä., Aceton, schwer l. in L., unl. in W., Smp. 122 bis 123° (korr.). ( $\alpha$ )-Phenyl-2-amino-3,4-dimethoxyzimtsäure,  $C_6H_5[-CH=C(COOH)C_6H_5, -NH_2, -OCH_3, -OCH_3]$ , flache, gelbliche Prismen, ll. in Ä., Aceton, Chlf., sd. Bzl., unl. in W., unl. in Ligroin, Smp. 179° (korr.). Zugehöriges Carbo-

<sup>1)</sup> Patentbl. 21, 272. — <sup>2)</sup> Ber. 33, 1810—1823; siehe auch 496; 33, 162 und 176; JB. f. 1896, S. 1055 ff., sowie diesen JB., S. 1121. — <sup>3)</sup> Siehe Gattermann, Ber. 23, 1218; JB. f. 1890, S. 1121. — <sup>4)</sup> Ber. 33, 1824—1825; siehe die folgende Abhandlung.



$\text{NO}_3$ , durch Erwärmen der Aminosäure mit Essigsäureanhydrid, feine, flache, meist doppelseitig zugespitzte Nadeln aus Toluol, Smp. bis  $248^\circ$  (korr.). 3,4-Dimethoxyphenanthren-9-carbonsäure (Dimorphol-9-carbonsäure),  $\text{C}_{17}\text{H}_{14}\text{O}_4$ , feine, schwach gelb gefärbte n. ll. in Aceton und sd. Eisessig, wl. in Ä., Bzl., unl. in W., Ligroin, 227 bis  $228^\circ$  (korr.). Fe-Salz, kurze, feine, gelbliche Nadeln. Doppelsalz, kristallinischer Niederschlag. Cu-Salz, hellgrüner, schwerer Niederschlag. Hg-Doppelsalz, amorph. Pb-Salz, amorph. Dimethylmorphol (Dimethylmorphol),  $\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{O}_2$ , farblose, glänzende Kriställchen, ll. in den organischen Solventien, fast unl. in W., Sdp.<sub>112</sub> 298 bis  $303^\circ$ . Pikrat,  $\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{O}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{N}_3\text{O}_7$ , rubinrote Nadeln, Smp. 105 bis  $106^\circ$ . Dibromdimethyl-3,4-dioxyphenanthren (Dibromdimethylmorphol),  $\text{C}_{16}\text{H}_{12}\text{Br}_2\text{O}_2$ , Nadeln, ll. in Chlf., Aceton, Ä., schwer l. in A., Ligroin, unl. in W., Smp. 124 bis  $125^\circ$ . 3-Oxyphenanthren,  $\text{C}_{15}\text{H}_{11}\text{O}$ , büschelförmig gruppierte Nadeln aus P.Ä., Smp. 118 bis  $119^\circ$ . 3-Oxy-4-methoxyphenanthren (Isoacetylmethylmorphol),  $\text{C}_{17}\text{H}_{14}\text{O}_3$ , schuppenförmig gruppierte, flache Spieße aus wäss. alkoh. Lsg., Smp. 93 bis  $94^\circ$ . Wt.

E. Vongerichten. Über den Nachweis der Identität von Dimethylmorphol und 3,4-Dimethoxyphenanthren<sup>1)</sup>. — Vf. stellte das Dimethylmorphol aus Morphin dar durch Erhitzen von Acetylmethylmorphol mit Natrium in Ggw. von Na und Methylalkohol im geschlossenen Rohre. Nebenprod. entstand dabei ein bei  $264^\circ$  schm. Körper, welcher ein Dimethylmorphol entsprechendes Derivat eines Biphenanthryls zu sein scheint. Durch Vergleich des so erhaltenen Dimethylmorphols mit dem von Pschorr<sup>2)</sup> synthetisch dargestellten 3,4-Dimethoxyphenanthren wurde die Identität beider Körper festgestellt. Dimethylmorphol,  $\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{O}_2$ , flache Blättchen, Smp.  $44^\circ$ . Pikrat, rote Kristalle, Smp. 104 bis  $105^\circ$ . Dibromdimethylmorphol,  $\text{C}_{16}\text{H}_{12}\text{Br}_2\text{O}_2$ , flache Nadeln, Smp.  $125^\circ$ . Wt.

R. Pschorr und W. Buckow. Synthese von 2,3-Dimethoxyphenanthren. [VI. Mitteilung über synthetische Versuche in der Phenanthrenreihe<sup>3)</sup>. — Die ( $\alpha$ )-Phenyl-2-nitro-4,5-dimethoxyzimtsäure wird in die entsprechende Aminosäure und diese über die Diazoverb. in 3,4-Dimethoxyphenanthren-9-carbonsäure übergeführt, welche bei der Destillation im Vakuum in  $\text{CO}_2$  und 2,3-Dimethoxyphenanthren gespalten wird. 2-Nitro-4,5-dimethoxyzimtsäure,  $\text{C}_6\text{H}_5[-\text{CH}=\text{C}(\text{COOH})\text{C}_6\text{H}_4, -\text{OCH}_3, -\text{OCH}_3]$  [1:2:4:5], feine, verfilzte, gelbe Nadeln aus Ä., Aceton, A., Chlf., Toluol, schwer l. in Ä., Bzl., kaum l. in W., unl. in A. und Ligroin, Smp.  $219^\circ$  (korr.). Ag-Salz, Pb-Salz, Pt-Doppelsalz, feine, weiße Nadelchen. Cu-Salz, grüner, amorpher Niederschlag.

<sup>1)</sup> Ber. 33, 1824—1825. — <sup>2)</sup> Daselbst, S. 1810—1823; siehe die vorangehende Abhandlung. — <sup>3)</sup> Ber. 33, 1829—1832.

*Fe-Salz*, gelbbrauner, amorpher Niederschlag. ( $\alpha$ )-*Phenyl-2-dimethoxyzimtsäure*,  $C_6H_5[-CH=C(COOH)C_6H_5, -NH_2, OCH_3]$  durch Reduktion der Nitrosäure in ammoniakalischer Lsg. *sulfat*, gelbe, haarfeine Nadeln aus A., ll. in Aceton, A., Eisessig schwer l. in Bzl. und Ä., unl. in W., Ligroin, P. Ä., Smp. 20°. *Ag-Salz*, farbloser Niederschlag. *Pb-Salz*, gelber, amorpher Niederschlag. *Cu-Salz*, rotbraune, kugelförmig gruppierte Nadeln. *Pt-Salz*, farblose Nadeln. *HCl-Salz, Sulfat und Nitrat*, Nadeln. *2-Hydroxy-1-carbostyryl*,  $C_{17}H_{15}NO_3$ , durch Erhitzen der Aminoessigsäureanhydrid und etwas konz.  $H_2SO_4$ , farblose, lange, haarfeine Nadeln aus A., Smp. 261° (korr.). *2,3-Dimethoxyphenanthrensäure*,  $C_{17}H_{14}O_4$ , regelmäßig gruppierte Nadeln aus A., ll. in Eisessig, Toluol, Aceton, schwer l. in Bzl. und Ä., fast unl. in P. Ä., l. in W., Smp. 270° (korr.). *Ag-, Ba-, Pb- und Pt-Salz*, weiße, amorphe Niederschläge. *Fe-Salz*, rotbrauner, und *Cu-Salz*, grünlicher, amorpher Niederschlag. *2,3-Dimethoxyphenanthren*,  $C_{16}H_{14}O_2$ , unregelmäßig geformte Blättchen aus verd. A., unl. in W., l. in den organischen Flüssigkeiten, Smp. 131° (korr.). *Pikrat*,  $C_{16}H_{14}O_2 \cdot C_6H_5N_3O_7$ , lange, gelbe Nadeln aus A., Smp. 127 bis 128°. *2,3-Dimethoxydibromphenanthren*,  $C_{16}H_{12}Br_2O_2$ , vielfach verzweigte Nadeln aus Eisessig, Smp. 160° (korr.). *2,3-Dimethoxyphenanthrenchinon*,  $C_{16}H_{12}O_4$ , mittels  $CrO_3$ , dunkelrote Nadeln aus Eisessig, Smp. 304° (korr.). *2,3-Dimethoxydibromphenanthren*,  $C_{16}H_{12}Br_2O_2$ , braungelbe, nicht sehr gut ausgebildete Kristalle, Smp. 158°.

Marcel Delage. Über die Pyrogallolschwefelsäuren<sup>1)</sup>. 25 g reines Pyrogallol mit 15 ccm  $H_2SO_4$  (D. 1,84) gemischt und die Masse nach dem Festwerden in W. gelöst und in der Kälte mit  $CaCO_3$  gesättigt, so entsteht eine Lsg. der Verb.  $[C_6H_2(OH)_3SO_3]_2Ca$ . Bei der Kristallisation im Vakuum scheiden sich hieraus kleine Kristalle von der Formel  $[C_6H_2(OH)_3SO_3]_2Ca + 5H_2O$  ab; verdampft man die Lsg. bis zur Sirupkonsistenz und läßt bei 30 bis 35° auskristallisieren, so entsteht ein Gemisch von großen und kleinen Kristallen, von ersteren die Formel  $[C_6H_2(OH)_3SO_3]_2Ca + 4H_2O$  besitzen. Verbb. können durch Erhitzen auf 30 bis 35° ineinander übergeführt werden. Bei der Behandlung des Gemisches von  $H_2SO_4$  und mit  $BaCl_2$  entsteht das *Baryumsalz*,  $[C_6H_2(OH)_3SO_3]_2Ba$ . Wird die Mischung von  $H_2SO_4$  und Pyrogallol in der Wärme gesättigt, so bildet sich außer den beiden genannten Ca-Salzen ein drittes, das nicht in reinem Zustande erhalten werden konnte, wahrscheinlich Formel:  $(OH)_2C_6H_2 \begin{smallmatrix} O & -Ca- & O \\ & S O_3-Ca-S O_3 \end{smallmatrix} C_6H_2(OH)_2 + 2H_2O$ .

G. S. Traps. Die Reinigung des Phloroglucins<sup>2)</sup>. — Um die Reinheit des *glucin* des Handels von seinem Gehalt an *Diresorcin* zu bestimmen, behufs Bestimmung der Pentosane in Pflanzenstoffen, wird das *glucin* mit kaltem Wasser gewaschen und mit etwa 300 g HCl (spez. Gew. 1,06) unter Erwärmen in 100 ccm Wasser gelöst. Das käufliche Phloroglucin versetzt. Die Lsg. wird mit kaltem Wasser gewaschen und demselben spez. Gew. auf 1500 ccm aufgefüllt. Beim Stehen fällt sich fast das ganze *Diresorcin* aus.

<sup>1)</sup> Compt. rend. 131, 450—453. — <sup>2)</sup> Amer. Chem. J. 24, 270.

Felix Kaufler. Über den Einfluß der eintretenden Radikale auf die Isomerie des Phloroglucins<sup>1)</sup>. — Das *Phloroglucin* zeigt bekanntlich ein gewisses Rkk. das Verhalten eines Ketons, in anderen das eines Alkohols. Um dieses verschiedene Verhalten aufzuklären, hat Vf. die Wirkung von Halogenderivaten auf Phloroglucin in Ggw. von Alkali studiert. Er hat kontrollierte Vf. die Angabe von Skraup, wonach *Tribenzoylphloroglucin* bei der Verseifung die gesamte Benzoesäure, aber fast kein Phloroglucin geben soll. Vierstündiges Kochen mit alkoh. KOH und Erhitzen von CO<sub>2</sub> in die verd. Lsg. ergab jedoch quantitativ das *Phloroglucin* (Smp. 200°), dessen *Hydrat*, C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>O<sub>3</sub> + 2H<sub>2</sub>O, im geschlossenen Reagenzglas bei 113 bis 116° schm. Läßt man zu einer wäss. Lsg. von *Phloroglucin* in KOH unter guter Kühlung Chlorkohlensäureester zusetzen, so erhält man den *Phloroglucintriäthyltrikohlensäureester*, C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>, Öl, Sdp.<sub>19</sub> 245,5 bis 247°, wird in der Kälte fest, aber nicht kristallinisch. Einw. von CH<sub>3</sub>J auf die Lsg. von Phloroglucin in absolutem A. in Ggw. von 3 C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>ONa führte neben *Hexamethylphloroglucin*, C<sub>6</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>6</sub>O<sub>3</sub> (Smp. 77°), zu dem öligen Pentamethylphloroglucinäther. Das von Lang angenommene Trinatriumphloroglucin scheint fraglich zu sein. Bei vorgenannter Rk. ist die Menge des Alkalis ganz ohne Einfluß auf den Ort des Eintritts der Alkylgruppen. Einw. von Benzylchlorid (8 Moll.) auf die alkoh. Lsg. von 7 Moll. KOH und 1 Mol. Phloroglucin einwirken ließ, resultierte nach dem Abdunsten ein alkalilöslicher Teil, der aus *Phloroglucindibenzyläther*, C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>(OC<sub>7</sub>H<sub>7</sub>)<sub>2</sub>, lichtgelbes Pulver, Smp. 62 bis 64°, bestand, und ein alkalilöslicher Teil, der *Phloroglucintribenzyläther*, C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>(OC<sub>7</sub>H<sub>7</sub>)<sub>3</sub>, vom Smp. 141°. Gegen H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> und alkoh. KOH sind diese Benzyläther sehr beständig, HJ spaltet sie unter gleichzeitiger Verharzung. Die Benzylie von Dimethylphloroglucin führte zu *Dimethylphloroglucindibenzyläther*, C<sub>6</sub>H(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>OH(OC<sub>7</sub>H<sub>7</sub>)<sub>2</sub>, Smp. 60°, sowie zu dem öligen *Dimethylphloroglucintribenzyläther*, C<sub>6</sub>H(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(OC<sub>7</sub>H<sub>7</sub>)<sub>3</sub>. Bei Darst. der nach oben beschriebenen Propylderivate wurde die äth. Lsg. des Alkalischen wiederholt mit SO<sub>2</sub> und Alkali gewaschen und nach dem Destillieren des Ä. der Rückstand im Vakuum getrocknet und destilliert. Einw. von n-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>J führte zu einem pentaacetylphloroglucinhaltigen *propylphloroglucin*, Öl, Sdp.<sub>22</sub> 190 bis 217°, während die Einw. von n-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>J ein Öl (Sdp.<sub>15</sub> 180 bis 188°) lieferte, dessen Zus. in der Mitte zwischen einem Tri- und einem Tetrasubstitut liegt. Halogene reagieren mit dem Phloroglucin so, daß bei größer werdendem Substituenten und bei Verzweigung der C-Kette die Tendenz zur Bildung von Äthern mehr und mehr zurücktritt, um beim Benzylrest vollständig zu verschwinden. Sauerstoffhaltige Radikale reagieren aus demselben Grund in der Phenolform.

Tr.

H. Herzog und J. Pollak. Studien über die Halogenderivate des Phloroglucins. II. Zur Kenntnis der Bromderivate der homologen Phloroglucine von K. Rohm<sup>2)</sup>. — Nach Böhm soll das aus Filixsäure erhaltene Trimethylphloroglucin eine Tribromverb., C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>O<sub>3</sub>Br<sub>3</sub>, bilden, der genannte Autor annimmt, daß Br teilweise substituiert, teilweise addiert. Da diese Annahme ziemlich unwahrscheinlich, so

<sup>1)</sup> Wien. Akad. Ber. 109, II b, 767—780. — <sup>2)</sup> Dasselbst, S. 370—383.



haben Vff. die Einw. von Br auf die homologen Phloroglucine untersucht, daß bei der Bromierung von Mono- und Dimethylphloroglucin in Eisessig normale Br-Derivate der tertiären Form der Phloroglucine entstehen und daß beim Trimethylphloroglucin keine Addition stattfindet. *Monomethylphloroglucin*, in Eisessig mit der für eine Dibromierung erforderlichen Menge Br behandelt, gibt nach dem Eingießen in W. das *Dibrommonomethylphloroglucin*,  $C_6Br_2(CH_3)(OH)_3$ , 1 mit 3  $H_2O$  kristallisierende Nadeln (aus W.), Smp. 112 bis 113° Nadeln (aus Bzl.), Smp. 132 bis 134°. (Böhm gibt für die Verb. den Smp. 120 bis 125°, für die wasserfreie den Smp. 160°). *Triacetylverb. des Dibromderivats*,  $C_6Br_2CH_3(OC_2H_5O)_3$ , entsteht durch Kochen mit Essigsäureanhydrid, Kristalle (aus A.), Smp. 160 bis 162°. Alkalien spalten aus den genannten Br-Verbb. Br ab, doch erfolgt eine Abspaltung nicht quantitativ. Durch  $SnCl_2$  (in Essigsäurelösung) wird Bromprod. nicht red. Bei der Bromierung (1 Mol. Br) von *phloroglucin* entsteht ein Monobromprod., das bei Behandlung mit Essigsäureanhydrid und  $CH_3COONa$  das *Triacetylmonobromdimethylphloroglucin*,  $C_6Br(CH_3)_2(OC_2H_5O)_3$ , lieferte, Kristalle (aus A.), Verd. alkoh. KOH spaltet daraus Br ab. Wird das im Vakuum aus Kristallwasser befreite *Trimethylphloroglucin* in Eisessig mit Br behandelt, so resultiert eine in feinen, weißen Blättchen (aus A.) kristallisierende, bei 88° schm. Verb.  $C_6H_9Br_3O_3$ , in der *Tribromtrimethylphloroglucin* vorliegt. Bei der Reduktion gab diese Br-Verb. *Trimethylphloroglucin* zurück. Verd. Alkalien spalten alle 3 Br ab. In der Kälte wirkt Essigsäureanhydrid auf die Br-Verb. nicht ein, bei der Hitze wird die Verb. entbromt unter Bildung von *Triacetylphloroglucin*,  $C_6(CH_3)_3(OC_2H_5O)_3$ , Smp. 161 bis 162°. Bei der Bromierung von Br auf den *Monomethyläther des Trimethylphloroglucins* entsteht oben genannte, bei 88° schm. *Tribromtrimethylphloroglucin*.

J. Herzig und F. Aigner. Studien über die Alkyläther des Phloroglucins. I. Zur Kenntnis der Monoalkyläther des Phloroglucins. Red. man *Dinitroanisol* bei 50° in 33%iger HCl mit Sn, dann im Vakuum HCl ab und entzinnt den in W. aufgenommenen Rückstand mit  $H_2S$ , so erhält man nach dem Abdestillieren der Rk.-Fl. im Vakuum das *salzsaure Diamidoanisol*,  $C_6H_3(OCH_3)(NH_2)_2$ , eine weiße, kristallinische, an der Luft sich rötende Masse. Beim Erhitzen mit ausgekochtem W., das im  $CO_2$ -Strom erkaltet war, liefert es das Hydrat den *Phloroglucinmonomethyläther*,  $C_6H_3(OCH_3)(OH)_2$ , 1 mit 2  $H_2O$  kristallisierende Nadeln, Smp. 175°, Sdp.<sub>12</sub> 188 bis 189°. Wird dieser Ä. in Eisessig bromiert, so erhält man das *Tribromphloroglucinmonomethyläther*,  $C_6Br_3(OCH_3)(OH)_2$ , Nadeln, Smp. 123°. Gibt beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid und  $CH_3COONa$  die *Diacetylverb.*,  $C_6Br_3(OCH_3)(OCOCH_3)_2$ , 1 mit 2  $H_2O$  kristallisierende Nadeln, bei 112 bis 114° schm. Nadeln. KOH spaltet aus dem *Tribromphloroglucinmonomethyläther* das Br nur teilweise ab. *Dibenzoylphloroglucinmonomethyläther*,  $C_6H_3(OCH_3)(OCOC_6H_5)_2$ , aus dem Ä. durch  $C_6H_5COCl$  und NaOH erhalten, feine, farblose Nadeln (aus A.). *Diacetylphloroglucinmonomethyläther*,  $C_6H_3(OCH_3)(OCOCH_3)_2$ , 1 mit 2  $H_2O$  kristallisierende Nadeln, Smp. 74°. *Dinitrophenetol* (Kristalle aus Chlf.

<sup>1)</sup> Wien. Akad. Ber. 109, IIb, 327—339.

analog dem Dinitroanisol red., *salzsaures Diamidophenetol*,  $C_6H_3I_2(NH_2 \cdot HCl)_2$ , das bei der Hydrolyse den *Phloroglucinmonoäthyl-* $C_6H_3(OC_2H_5)(OH)_2$ , liefert, lichtgelbe, mit  $2 H_2O$  kristallisierende (aus W.), Smp. der  $H_2O$ -freien Verb. 84 bis  $86^\circ$ , Sdp.<sub>16</sub>  $220^\circ$ . Tr. Herzig und H. Kaserer. Studien über die Alkyläther der Phloroglucine. II. Über den Trimethyläther des Phloroglucins<sup>1)</sup>. — Die wichtige Tatsache, daß bei der Alkylierung der Phloroglucine nur die beiden ersten erhalten werden sollen, wenn man Alkohole und HCl einwirken lassen sowie das eigentümliche Verhalten bei der Neutralisation lassen den prinzipiellen Unterschied in der Reaktionsfähigkeit der dritten Gruppe gegen die beiden anderen erkennen. Da möglicherweise auch hier für die leichte Verseifbarkeit der dritten Alkoxygruppe zu suchen wäre, so haben Vff. den *Phloroglucintrimethyläther*  $C_6H_3(OH)(OC_2H_5)_2$  und HCl energisch behandelt, hierbei aber keine Veränderung konstatieren können. Weitere Versuche der Vff. lehrten nun, daß trotz der entgegengesetzten Angaben aus Phloroglucin mit  $CH_3OH$  (HCl) einen Trimethyläther erhalten kann, wenn man die methylierende Lsg. unter Einleiten von HCl zum Sieden erwärmt und das von HCl und HCl befreite Rk.-Prod. mit Wasserdampf destilliert. Der *Trimethyläther*,  $C_6H_3(OC_2H_5)_3$ , bildet weiße, bei 50 bis  $52^\circ$  schm., in Alkali lösliche Kristalle. Die Menge des gebildeten Triäthers ist von der Art des Ausgangsmaterials abhängig.

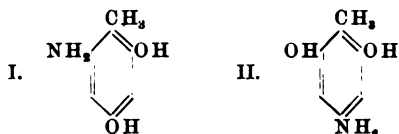
Tr.

Herzig und Franz Theuer. Studien über die Alkyläther der Phloroglucine. II. Zur Kenntnis der Äther des Monomethylphloroglucins<sup>2)</sup>. — Anschluß an die Alkylierungsversuche, welche Reisch<sup>3)</sup> bei den Alkylierungen des Mono-, Di- und Trimethylphloroglucins ausgeführt hat, untersuchen Vff. zunächst die Einw. von alkoh. KOH auf den *Dimethyläther des Phloroglucins* und wiederholten außerdem die Versuche von Reisch. Von 5%iger alkoh. KOH wurde der genannte Dimethyläther verseift. Als Dimethyläther mit  $CH_3J$  und Na methyliert wurde, erhielt man den *Trimethyläther des Phloroglucins*,  $C_6H_3(CH_3)(OC_2H_5)_2$ , farbloses, leicht bewegliches Öl von schwachem fruchtartigen Geruch, Smp. 140 bis  $142^\circ$ , erstarrt bei etwa  $-13^\circ$  zu einer weißen, kristallinischen Masse. Äthylierung des Dimethyläthers des Phloroglucins mit  $C_2H_5I$  lieferte den *Monoäthyläther des Phloroglucins*,  $C_6H_3(CH_3)(OC_2H_5)(OC_2H_5)_2$ , asbestartiges Gefüge aus kleinen, feinen, seidenglänzenden Nadeln, Smp.  $38^\circ$ , Sdp.<sub>16</sub> 149 bis  $151^\circ$ . Behandelt man den Dimethyläther in Eisessigsäure mit Br und verdunstet den Eisessig über  $CaCl_2$ , so erhält man die *Bromverb.*,  $C_6(OH)(CH_3)(OC_2H_5)_2Br_2$ , Kristalle, Smp. 73 bis  $74^\circ$ , beständig gegen alkoh. KOH. Als Vff. den Reisch bereiteten *Tetramethylphloroglucinmonomethyläther* (Smp. 100 bis  $102^\circ$  in Eisessigsäure) in Eisessigsäure bromierten, entstand *Dibromtetramethylphloroglucin*,  $C_6H_3(CH_3)_4Br_2$ , unter Entmethoxylierung. Die genannte Verb. bildet lange, dünne Nadeln, Smp.  $95^\circ$ , und ist identisch mit dem aus Tetramethylphloroglucin durch Einw. von Br bereiteten Prod. Kocht man Dibromtetramethylphloroglucin mit Essigsäureanhydrid, so gelangt man zu einer in flachen, glänzenden Nadeln kristallisierenden *Acetyl-*

<sup>1)</sup> Wien. Akad. Ber. 109, II b, 804—807. — <sup>2)</sup> Dasselbst, S. 781—794. — <sup>3)</sup> Math. Chem. 20, 488; vgl. JB. f. 1899, S. 1697.

verb.,  $C_6O_2(CH_3)_4(OCOCH_3)Br$ , vom Smp.  $135^\circ$ . Wird durch Darst. von Tetramethylphloroglucinmethyläther neben diesem Öl bromiert, so scheint *Monobromtrimethylphloroglucin*,  $C_6H_2O_2Br$ , Smp.  $129$  bis  $131^\circ$ , zu entstehen.

Arthur Friedl. Über Amidoderivate des Methylphloroglucins. — Vf. ließ  $NH_3$  und  $C_2H_5NH_2$  auf *Methylphloroglucin* einwirken, erhielt dabei Amidophenole, die ausgesprochene Analogie zeigen mit Phloramin und Bisäthylaminophenol. Als Vf. auf Methylphloroglucin bei  $0^\circ$  gesättigte  $NH_3$ -Lsg. in einem mit H gefüllten Rohre einwirken ließ, schieden sich aus der zunächst entstehenden Flüssigkeit längere rhomboëdrische oder prismatische Nadeln ab, die beim Umkristallisieren aus Essigäther gelbliche, rosettenförmige geordnete Blättchen vom Smp.  $149$  und  $150^\circ$  geben und als *Methylphloramin*,  $C_7H_9NO_2$ , bestehen. Zu demselben Rk.-Prod., nur durch Erhitzen gelangt man bei Anwendung von alkoh. statt wäss.  $NH_3$ .  $C_7H_9NO_2 \cdot HCl + H_2O$ , honiggelbe, monokline Nadeln (a:b:c = 1:0,8815,  $\alpha = 111^\circ 58'$ ). *Triacetylverb.*,  $C_{13}H_{15}NO_5$ , farblos, Smp.  $165$  bis  $166^\circ$ . Die Bildung dieser Triacetylverbindung beweist, daß in dem Methylphloramin ein Amidomethylresorcin enthalten ist, dem eine der beiden Formeln I oder II entspricht.

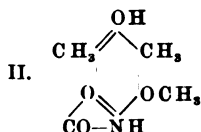
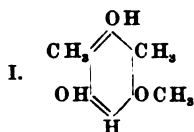


Einen experimentellen Entscheid hierfür zu erbringen, gelang nicht. Aus dem Methylphloroglucin konnte zum Unterschied vom Phloroglucin selbst in der Wärme nicht, durch Einw. von  $NH_3$  ein Diamin entstehen. Erhitzt man hingegen Methylphloroglucin mit  $33\%$  Äthylamin im Rohre auf  $130^\circ$ , so erhält man *Bisäthylaminokresol*, eine sehr luftempfindliche Base darstellt. Die Rk. gelingt nach längerer Einw. bei gewöhnlicher Temperatur. In diesem Falle scheidet sich nach mehreren Tagen ein kristallinisch erstarrendes Öl.  $C_{11}H_{20}N_2OCl_2$ , feine, bei  $226$  bis  $228^\circ$  schmelzende Nadeln. Löst sich in  $C_2H_5NH_2$ , das mit  $20$  ccm W. verd. ist, auf  $5$  g Methylphloroglucin einer H-atm. einwirken, so tritt erst Lsg., dann Abscheidung des *diäthylammoniumsulfates des Methylphloroglucins* ein. Das Rohprodukt schmilzt bei  $86$  bis  $87^\circ$  und ist zersetzlich.

Carl Bosse. Über den Stellungsnachweis im Monomethyl- und Dimethylphloroglucin<sup>1)</sup>. — Zur Aufklärung der Konstitution wurde derselbe mit Amylnitrit in die Isonitrosoverb. und die Isonitrososulfate und HCl in einen Amidokörper übergeführt. Letzterer wurde durch Oxydation mit  $FeCl_3$  ein Chinon, dessen Bildung ohne Entmethylierung erfolgte, so daß  $(OCH_3)$  in o-Stellung zu einem  $CH_3$  und in p-Stellung zum anderen sich befindet und dem Ä. demnach die Formel I zukommt. Das oben genannte Amidoprod. wurde ferner in ein Tetraamid übergeführt und durch Erhitzen mit Harnstoff in das Carbonylderivat (II) v

<sup>1)</sup> Wien. Akad. Ber. 109, IIb, 340—354. — <sup>2)</sup> Daselbst, S. 8.

chinon gibt mit  $\text{SnCl}_2$  das 1,4,5-Trioxy-3-methoxyxylo. Um die zu entscheiden, ob die Nitrosierung des Ä. ein Nitroso- oder Isoprod. liefert, wurde über das Na- das Ag-Salz bereitet und letzteres  $\text{CH}_3\text{J}$  in einen Methyläther verwandelt, der mit  $\text{SnCl}_2$  das 3-Methoxyoxy-4-amidoxylochlorhydrat lieferte. Letzteres wurde mit  $\text{FeCl}_3$  Methoxy-5-oxy-p-xylochinon oxydiert. 3-Methoxy-5-oxy-p-xylo-4-oxim,  $\text{C}_9\text{H}_{11}\text{O}_4\text{N}$ , erhält man, wenn Dimethylphloroglucinmonoäther (Smp.  $99^\circ$ , Sdp.<sub>20</sub>  $192^\circ$ ) in absolutem A. unter Eiskühlung koh. KOH und  $\text{NO}_2\text{C}_6\text{H}_{11}$  versetzt und das gebildete K-Salz mit zerlegt wird. Das Oxim bildet rötliche, verfilzte Nadelbüschel (d. W.), schm. bei  $166,5^\circ$  unter Entw. rotbrauner Dämpfe und mit salzsaurem  $\text{SnCl}_2$  in alkoh. Lsg. das 3-Methoxy-1,5-dioxyoxylochlorhydrat,  $\text{C}_9\text{H}_{14}\text{O}_5\text{NCl}$ , weiße, seideglänzende Nadeln.



Kochen mit Essigsäureanhydrid entsteht aus dem Chlorhydrat die Acetylverb.,  $\text{C}_{17}\text{H}_{21}\text{O}_7\text{N} = \text{C}_6(\text{CH}_3)_2(\text{OCH}_3)(\text{OCOCH}_3)_2\text{N}(\text{COCH}_3)_2$ , mattglänzende Blättchen, Smp.  $137^\circ$ . Mit  $\text{FeCl}_3$  liefert das Chlorhydrat das 3-Methoxy-5-oxy-p-xylochinon,  $\text{C}_9\text{H}_{10}\text{O}_4$ , orangef., faserige Nadeln, Smp.  $116,5^\circ$ . In salzsaurem Lsg. mit  $\text{SnCl}_2$  das Chinon 3-Methoxy-2,6-dimethylphentriol,  $\text{C}_9\text{H}_{12}\text{O}_4$ , farblose, Smp.  $125^\circ$ . Triacetylverb.,  $\text{C}_{15}\text{H}_{18}\text{O}_7$ , Smp.  $76^\circ$ . Schmilzt man Amidochlorhydrat mit Harnstoff, so resultiert 1-Oxy-3-methoxyxylo-4-amido-xylenol,  $\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{O}_4\text{N}$  (II), licht fleischrote Schuppen (d. W.), Smp.  $253$  bis  $254^\circ$ . Zur Ätherifizierung des Oxims wurde das Na- als auch das Ag-Salz desselben mit  $\text{CH}_3\text{J}$  behandelt. Dem Silbersalz,  $\text{C}_9\text{H}_{10}\text{O}_4\text{NAg}$ , entstand der Methyläther des Oxims,  $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}_4\text{N}$ , strohgelbe, feine Nadeln, Smp.  $140^\circ$ . Wendet man als Reaktionsmaterial das Na-Salz des Oxims an, so bildet sich neben diesem Methyläther ein aus Methylalkohol in weißen Täfelchen kristallisierendes, Smp.  $9,5^\circ$  schm. Methenylderivat,  $\text{C}_6(\text{CH}_3)_2(\text{OCH}_3)(\text{OH})\text{N}:\text{CHO}$ . Tr.

Herzig und M. Hauser. Studien über die Alkyläther der Phloroglucine. III. Zur Kenntnis der Äther des Dimethylphloroglucins<sup>1)</sup>. Dimethylphloroglucin und Monomethylphloroglucin geben mit A. und HCl Diäther. Bei höheren Homologen konnte bisher ein Diäther erhalten werden. Vff. zeigen nun, daß auch Dimethylphloroglucin bei energischer Alkylierung einen Diäther liefert, der mit Jodalkyl und Acetylalkyl in einen Triäther sich umwandeln läßt. Energische Alkylierung von Dimethylphloroglucin gibt neben Monoäther immer freies Phloroglucin. Behandelt man Dimethylphloroglucin in A. längere Zeit mit Acetylalkyl und erhitzt schließlich mehrere Stunden am Rückflußkühler, so tritt einleiten von HCl, so entsteht ein Gemisch von Mono- und Diäther, das man durch Wasserdampfdest. trennt, wobei der Diäther flüchtig ist. Der Diäther des Dimethylphloroglucins,  $\text{C}_6(\text{OH})(\text{OC}_2\text{H}_5)_2(\text{CH}_3)_2\text{H}$ ,

bildet weiße, blätterige Kristalle bzw. lange Nadeln, Smp. mit Wasserdampf nicht flüchtigen *Monoäthyläther* reinigt Vakuumdest., Sdp.<sub>30</sub> 230°, Sdp.<sub>18</sub> 193°, Sdp.<sub>13</sub> 185°, weißes Kr (aus Chlf.), Smp. 134°. Ein Oxim aus dem Diäther darzustellen nicht, mit  $C_2H_5J$  und KOH bildet er einen Triäther. Diese *äther des Dimethylphloroglucins* bildet aus Ä. prachtvolle, bei Kristalle. Bei der Äthylierung des Trimethylphloroglucins ein *Monoäthyläther des Trimethylphloroglucins*, weißes, bei 130° schmelzendes Pulver (aus Chlf.). Die Bromierung des Trimethylphloroglucinäthyläthers führt zu dem von Rohm<sup>1)</sup> beschriebenen, bei 130° schmelzenden Bromprod. des Trimethylphloroglucins.

Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer u. Co. in Elberfeld. zur Darstellung von Triacetylderivaten der Oxyhydrochinone [D. R.-P. Nr. 107 508]<sup>2)</sup>. — Die nach dem Verfahren des Patentes Nr. 107 508 darstellbaren Triacetate der Oxyhydrochinone werden auch durch Anwendung von Phosphorsäure statt konz.  $H_2SO_4$  erhalten.

Leopold Cassella u. Co. in Frankfurt a. M. — Verfahren zur Darstellung des  $\beta_1\beta_2\alpha_4$ -Trioxynaphtalins. [D. R.-P. Nr. 112 176]. Aus der  $\beta_1$ -Naphthol- $\beta_2\beta_3\alpha_4$ -trisulfosäure wird durch Verschmelzen mit Alkalien die  $\beta_1\beta_2\alpha_4$ -Trioxynaphtalin- $\beta_3$ -sulfosäure erhalten. Man nun diese Säure mit W. oder verd. Mineralsäuren, so dass für die Farbstoffindustrie sehr wertvolle  $\beta_1\beta_2\alpha_4$ -Trioxynaphtalin-Dasselbe schm. bei 164 bis 165°, ist ll. in W., all. in A. wäss. Lag. wird durch Soda bei Luftzutritt braun, durch FeCl<sub>3</sub> blau gefärbt. Durch Essigsäureanhydrid und Natriumacetat wird eine in schönen Nadeln kristallisierende Acetylverb., Smp. 120°. Unter geeigneten Bedingungen gelingt es, Azogruppen oder chromogene Gruppen in die Hälfte des Naphthalinkerns zu einführen, in welcher sich das  $\alpha$ -Hydroxyl befindet, während die andere Hälfte unberührt bleibt, wodurch die betreffenden Derivate die Eigenschaften haben, sich mit Beizen auf animalischer und vegetabilischer Färbung kommen echt zu fixieren.

Kalle u. Co. in Biebrich a. Rh. Verfahren zur Darstellung des  $\alpha_1\beta_2\beta_3$ -Trioxynaphtalins. [D. R.-P. Nr. 112 176]<sup>3)</sup>. — Die m-substituierten Naphthalinderivate werden in der Alkalischmelze sehr leicht zu Benzolderivaten aufgespalten. So erhält man aus m-Naphtalin o-Toluylsäure und aus dem Trisubstitutionsprod. des Naphtalins (beide Benzolkerne verteilt) mit zwei Substituenten in der m-Position Oxytoluylsäuren oder m-Kresol als deren Spaltungsprodd. So erhält man aus  $\alpha_1\beta_2\beta_3$ -Dioxynaphtalin- $\beta_3$ -sulfosäure mit Alkalien im offenen Gefäß bei Temperaturen unter 270°, so erhält man leicht das intermediäre  $\alpha_1\beta_2\beta_3$ -Trioxynaphtalin, welches weiter verschmolzen, glatt zu  $\alpha_1\beta_2\beta_3$ -Trioxynaphtalin existiert in zwei tautomeren Formen. Das direkt erhaltene, in kaltem W. ll. Prod., Smp. 95°, vermischt mit Diazoverbb. leicht zu Azofarbstoffen. Beim Umkristallisieren erhält man einen bedeutend schwerer in W. l., bei 250° noch nicht

<sup>1)</sup> Monatsh. Chem. 21, 498; vgl. diesen JB., S. 1116 f. — <sup>2)</sup> 186. — <sup>3)</sup> Dasselbst 20, 168; vgl. JB. f. 1899, S. 1692. — <sup>4)</sup> Paten- — <sup>5)</sup> Dasselbst, S. 986.



welcher sich auch schwieriger mit Diazoverbb. zu Azofarbstoffen  
gt. Oett.

Pschorr. Synthetische Versuche in der Phenanthrenreihe.  
von Pseudothebaol<sup>1)</sup>. — Vf. erhielt, ausgehend von dem  
nitroacetvanillin und der *o*-Methoxyphenylelessigsäure, eine mit dem  
isomere, von ihm als ( $\alpha$ )-Pseudothebaol bezeichnete Verb. Beide  
unterscheiden sich einmal durch ihre Smp. und diejenigen  
acetylverb. und ferner auch durch ihr Verhalten gegen Alkali.  
Methoxyphenyl-(*v*)-*o*-nitroacetvanillylacrylsäure,  $C_{18}H_{17}NO_8$ , durch  
von (*v*)-*o*-Nitroacetvanillin auf *o*-methoxyphenylelessigsaures Na in  
on Essigsäureanhydrid, schwach gelb gefärbte Prismen aus sd.  
ll. in A., Eisessig, Essigester, schwer l. in Chlf., Bzl., Ä., fast  
P.Ä., W., Smp. 217 bis 218° (korr.). ( $\alpha$ )-*o*-Methoxyphenyl-(*v*)-*o*-  
anillylacrylsäure,  $C_{17}H_{17}NO_5$ , durch Behandeln der Nitrosäure  
em aus Eisensulfat und konz.  $NH_3$  hergestellten Reduktions-  
n, gelbe, spröde, nicht kristallisierende Masse. Daneben bildet  
ch ein Phenylcarbostyrylderivat von der Formel  $C_{17}H_{15}NO_4$ , fast  
Prismen aus sd. Toluol, ll. in sd. A., l. in Ä., Toluol, fast unl.  
Smp. 255 bis 256° (korr.). ( $\alpha$ )-Pseudothebaolcarbonsäure,  $C_{14}H_6$   
 $_2(OH)(COOH)$  (1:5:6:10), fast farblose, meist sechseitige  
en aus verd. A., ll. in Aceton, sd. A. und Eisessig, sehr schwer  
, Ä., Chlf., unl. in Ligroin, Smp. 231° (korr.). Acetyl-( $\alpha$ )-pseudo-  
carbonsäure,  $C_{14}H_6(OCH_3)_2(OCOCH_3)(COOH)$  (1:5:6:10), flache  
n aus A., ll. in A., Eisessig, Aceton, schwer l. in Toluol, Chlf.,  
unl. in W., unl. in P.Ä., Smp. 220 bis 227° (korr.). Anhydrid,  
 $O_{11}$ , unregelmäßige Blättchen aus Eisessig, wl. in sd. Chlf., fast  
W., A., Ä., Bzl., Smp. 236 bis 238° (korr.). ( $\alpha$ )-Pseudothebaol,  
 $COCH_3)_2(OH)$  (1:5:6), durch Erhitzen der Carbonsäure mit Eis-  
auf 215 bis 225°, schwach rotbraun gefärbte, unregelmäßige  
en, ll. in sd. A., Eisessig, Toluol, Chlf., Ä., unl. in W., Smp. 164  
° (korr.), gibt beim Erwärmen mit Essigsäureanhydrid und konz.  
einen sehr schwer l., schwefelhaltigen, blauen Farbstoff von  
hnlichem Aussehen. Acetyl-( $\alpha$ )-pseudothebaol,  $C_{14}H_7(OCH_3)_2$   
 $H_3$ ), farblose, strahlige Prismen, ll. in sd. A., Ä., Toluol, Chlf.,  
W., Smp. 96 bis 97°. Trimethoxyphenanthren,  $C_{14}H_7(OCH_3)_3$ ,  
Einw. von Jodmethyl auf eine Lsg. von ( $\alpha$ )-Pseudothebaol in  
alkoh. KOH, farblose Blättchen, unl. in W., Smp. 135° (korr.).  
 $C_{17}H_{16}O_3 \cdot C_6H_5N_3O_7$ , glänzende, dunkelrote Nadeln, Smp. 126°  
Dibromtrimethoxyphenanthren,  $C_{14}H_5(OCH_3)_3Br_2$ , durch Einw.  
auf Trimethoxyphenanthren in Chlf.-Lsg., fast farblose Nadeln  
essig, ll. in Ä., Chlf., Toluol, A., unl. in W., Smp. 139 bis  
korr.). Wt.

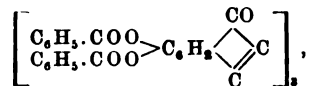
Carl Konya. Über Derivate des 2-Methyl-1,3,4,5-phenetrols<sup>2)</sup>.  
se Arbeit behandelt die Nitrosierung des Methylphloroglucin-  
hyläthers. Als Ausgangsmaterial diente das nach Weidel<sup>3)</sup> dar-  
e und esterifizierte Methylphloroglucin. Bei der Ätherifizierung  
en Mono- und Diäther, letzterer nur in geringer Menge. Durch

Ber. 33, 176—183. — <sup>2)</sup> Wien. Akad. Ber. 109, IIb, 316—326. —  
tsh. Chem. 19, 223; vgl. JB. f. 1898, S. 1737.

ber. f. Chemie für 1900.

Umkristallisieren aus Xylol trennt man das Äthergemisch. auf den *Methylphloroglucinmonomethyläther* in alkoh. Lsg. in  $\text{CH}_3\text{COOH}$  bei  $0^\circ$  eine wäss.  $\text{NO}_2\text{K}$ -Lsg. einwirken und beim längeren Stehen abgeschiedene Rk.-Prod. nach dem Trocknen im Vakuum durch wiederholtes Umkristallisieren aus Ä., so violette, blätterige Kristalle des bei  $194^\circ$  sich zers. *Nitrosomethylphloroglucinmonomethyläthers*,  $\text{C}_6\text{H}(\text{CH}_3)(\text{OCH}_3)(\text{OH})_2\text{NO}$ . In alkoh. salzsaurer  $\text{SnCl}_2$ -Lsg. red., liefert die Nitrosoverb. das *Chlorhydrat des 3-Methyl-3-oxy-5-methoxy-4-amidophenols*,  $\text{C}_6\text{H}(\text{CH}_3)(\text{OH})_2(\text{CONH}_2)$ . HCl, feine, weiße Nadeln. Beim Kochen mit Essigsäureanhydrid überführt das Chlorhydrat die *Tetraacetylverb.*,  $\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_3\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_4$ , so bei  $178^\circ$  schm. Kriställchen. Mit  $\text{FeCl}_3$  gibt das in W. gel. Chlorhydrat das *2-Methyl-3-oxy-5-methoxy-p-chinon*,  $\text{C}_6\text{H}(\text{CH}_3)(\text{OCH}_3)(\text{OH})$ , gelblichbraune, blätterige, glasglänzende Kristalle, die bei  $160^\circ$  aber schon über  $160^\circ$  sublimieren. Red. man das in W. s. Chinon mit der berechneten Menge  $\text{SnCl}_2$ , beseitigt Sn mittelst  $\text{HCl}$ , destilliert die wäss. Lsg. des entstandenen Hydrochinons unter Leitung von  $\text{CO}_2$  im Vakuum ab, so scheidet sich aus der konz. Lsg. das *2-Methyl-3-oxy-5-methoxyhydrochinon*,  $\text{C}_6\text{H}(\text{CH}_3)(\text{OCH}_3)(\text{OH})_2$ , in Form ab. Aus Ä. und Ligroin wiederholt umkristallisiert durchsichtige Kristallnadelchen. *Triacetylverb.*, weiße, längliche Nadeln. Smp.  $174^\circ$ .

Josef Landau. Über Tridioxybenzoylenbenzol<sup>1)</sup>. — Na-Salz des Dimethoxydiketohydrindencarbonsäureesters,  $(\text{CO})_2\text{CNa}.\text{COOC}_2\text{H}_5$ , mit rauchender HCl auf  $150^\circ$  erhitzt, unter intermediärer Bildung von Anhydrobisdimethoxydiketohydrinden ein die Beizen katechubraun färbender Farbstoff,  $(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_3)_2$ , organischen Lösungsmitteln sehr schwer l. schwarzes, körniges Pulver als ein Abkömmling des Tribenzoylenbenzols anzusehen, letzteres aus Anhydrobisdiketohydrinden unter gleichen Bedingungen entsteht. Die Benzoylverb. des Farbstoffes bildet sich aus demselben durch Erhitzen mit Benzoylchlorid auf  $150^\circ$ , grüne Flocken, ll. in Bzl., sehr schwer l. in anderen Lösungsmitteln. Es liegt das *benzoyldidioxybenzoylenbenzol*,  $\text{C}_{23}\text{H}_{12}\text{O}_6$ , vor:



welches beim Stehenlassen mit verd. Alkalien unter Rotfärbung in *dioxybenzoylenbenzol* verseift wird.

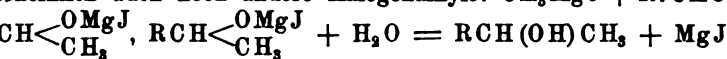
## Alkohole.

V. Grignard. Über einige neue metallorganische Verbindungen des Magnesiums und ihre Verwendung zur Synthese von Alkoholen und Kohlenwasserstoffen<sup>2)</sup>. — Während Mg durch  $\text{CH}_3\text{J}$  nur sehr langsam angegriffen wird, erfolgt in Ggw. von wasserfreiem Ä. die

<sup>1)</sup> Ber. 33, 2440—2442. — <sup>2)</sup> Compt. rend. 130, 1322—1324.



daß man kühlen muß. Läßt man nun zu dieser äth. Lsg., die auf 1  $\text{CH}_3\text{J}$  enthält, 1 Mol. Aldehyd oder Keton fließen, so tritt die Rk. ein, und man erhält, wenn man die gebildete Verb. mit anvertem W. zers., einen sekundären oder tertiären A. Alkylbromide jodide bis mit 5 C-Atomen, sowie Benzylbromid geben diese Rk., scheinlich auch noch andere Halogenalkyle:  $\text{CH}_3\text{MgJ} + \text{R} \cdot \text{CHO}$



Vf. hat mittels dieser Methode eine Reihe von bekannten und sekundären, sowie tertiären Alkoholen bereitet. Von den noch beschriebenen sind folgende dargestellt worden. *Phenylisobutylol*,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}(\text{OH})\text{C}_4\text{H}_9$ , aus Benzaldehyd und Isobutylbromid erhalten, farblose, schwach riechende, viscose Fl. Sdp.<sub>760</sub> 122°. *Dimethylcarbinol*,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}(\text{OH})(\text{CH}_3)_2$ , aus Acetophenon und  $\text{CH}_3\text{MgJ}$  erhalten, farblose, wenig bewegliche Fl. von angenehmem Geruch, Sdp.<sub>10</sub> 95°. *Dimethylbenzylcarbinol*,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2 \cdot \text{C}(\text{OH})(\text{CH}_3)_2$ , aus Aceton und  $\text{CH}_3\text{MgBr}$ , farblose, schwach riechende, viscose Fl., Sdp.<sub>10</sub> 105°. Wendet man Aldehyde oder Ketone an, bei denen eine alte Bindung in der Nähe der funktionierenden Gruppe ist, so erhält man einen unbeständigen A., der selbst beim Destillieren im Vakuum spaltet. So erhielt Vf. aus Mesityloxyd und  $\text{CH}_3\text{MgJ}$  das *Dimethyl-2, 4-pentadien-2, 4*,  $\text{CH}_3 \cdot \text{C}(\text{CH}_3) : \text{CH} \cdot \text{C}(\text{CH}_3) : \text{CH}_3$ , vom Sdp.<sub>760</sub> 93°. Tr.

H. v. Soden und W. Rojahn. Über die Auffindung eines aromatischen Alkohols im deutschen Rosenöl<sup>1)</sup>. — Vf. haben den *Phenylalkohol*,  $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O} = \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2\text{OH}$ , aus dem Rückstandswasser des deutschen Rosenöldest., sowie aus dem deutschen Rosenwasser isoliert und denselben im deutschen Rosenöl nachgewiesen. Letzteres enthält nur Bruchteile von Prozenten, das Rosenwasser hingegen verhältnismäßig größere Quantitäten. Der isolierte *Phenyläthylalkohol* sd. 8,5 bis 219°, D.<sup>16</sup> 1,024. *Acetal*, Sdp. 232°, D.<sup>15</sup> 1,038. Die Oxydation des A. mit  $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  und  $\text{H}_2\text{SO}_4$  gab neben geringen Mengen von Essigsäure, Benzoesäure, Phenyllessigsäure, Benzaldehyd Spuren von Acetaldehyd, sowie vorwiegend den *Phenyllessigsäureester des Phenylalkohols*,  $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{O}_2$ , schöne, lange Nadeln, Smp. 28°, Sdp. 330° bei geringer Zers. Vf. haben schließlich den Phenyläthylalkohol noch durch Reduktion aus Phenylacetaldehyd dargestellt und konnten die Identität beider Prodd. nachweisen. Tr.

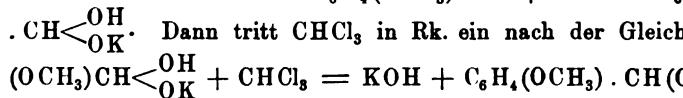
Heinrich Walbaum. Über das Vorkommen von Phenyläthylalkohol in Rosenblüten<sup>2)</sup>. — Vf. hat getrocknete Rosenblätter, die vom Staub befreit waren, mit Ä. extrahiert und das Extrakt, welches eine grüne, grüne Masse bildete, mit Wasserdampf destilliert. Aus dem Destillat trübte W. wurde durch Kohobation und Ausschütteln mit Ä. ein saures Öl erhalten und aus diesem durch fraktionierte Dest. der *Phenyläthylalkohol* gewonnen. Derselbe bildet ein farbloses, angenehm riechendes Öl, Sdp.<sub>11</sub> 99 bis 101°, Sdp.<sub>743</sub> 221 bis 222°. Die Oxidation des genannten A. führte mit  $\text{KMnO}_4$  zu Benzoesäure, wäh-

Ber. 33, 1720—1724. — <sup>2)</sup> Dasselbst, S. 2299—2302.

rend Oxydation mit  $\text{CrO}_3$  den Phenylacetaldehyd und Phenyl lieferte. *Phenylurethan des Phenyläthylalkohols*, aus dem A. und prismatische, bei 79 bis 80° schm. Kristalle. Vf. hat den Phenyläthylalkohol auch synthetisch dargestellt und erwies sich derselbe seinen Eigenschaften mit obigem Prod. identisch. Außer dem Phenyläthylalkohol enthielt das aus den trockenen Rosenblättern erhaltene Öl noch eine wie *Octylaldehyd* riechende, mit  $\text{NaHSO}_3$  r. Fraktion (Sdp.<sub>11</sub> 70 bis 95°). Auch das aus frischen Rosenblättern mittels P.Ä. extrahierte Öl enthielt reichliche Mengen Phenyläthylalkohol.

H. v. Soden und W. Rojahn. Über das Vorkommen des Phenyläthylalkohols in Rosenölen<sup>1)</sup>. — Im Anschluß an ihre erste Mitteilung bemerken Vf., daß der *Phenyläthylalkohol* sich in dem aus Rosenblättern mit Wasserdampf destillierten Öle nur in geringer Menge nachweisen läßt, finde, weil er infolge seiner Wasserlöslichkeit fast vollständig in der destillierten W. übergeht. Nach Schätzung dürfte das Öl erhebl. als 30 Proz. dieses Alkohols enthalten. Vf. wahren sich ferner vor, daß sie und Stephan gegenüber die Priorität bezüglich der Auffindung des Phenyläthylalkohols im Rosenöl. Im Anschluß hieran wird die Untersuchung französischer Handelsprodd. beschrieben, der sog. *Rosenpöl* von Tombarel frères, die durch Maceration frischer Rosen in Alkohol und Fett gewonnen wird, und eines als „*Rose pure*“ bezeichneten Produktes von L. Pillot aus frischen Rosenblättern durch Extraktion mit Alkohol als flüchtigen Lösungsmittel bereitet wird. In beiden Präparaten lassen sich reichliche Mengen Phenyläthylalkohol nachweisen, auch das aus türkischen (garische) Rosenöl enthielt kleine Mengen dieses Alkohols.

S. Lebedew. Untersuchung des Trichlormethyl-ortho-phenylcarbinols<sup>2)</sup>. — Die Arbeit bildet ein Glied in einer Reihe von Untersuchungen, die die Gewinnung und das Studium der  $\alpha$ -Trichlorcarbinole und ihrer Verwandlung in  $\alpha$ -Dichloräthylcarbinole zu Zwecken haben. o-Methoxybenzaldehyd wurde zu einem öligen Gemenge von fein pulverisiertem KOH, trockenem Ä., Chlf. und geblühtem CaO hinzugesetzt. Zuerst wird der Kolbeninhalt in dem die Rk. stattfindet:  $\text{C}_6\text{H}_4(\text{OCH}_3)\text{CHO} + \text{KOH} = \text{C}_6\text{H}_4(\text{OCH}_3)\text{CH}(\text{OK})\text{OH}$ . Dann tritt  $\text{CHCl}_3$  in Rk. ein nach der Gleichung:



Der Kolbeninhalt wird dann wieder flüssiger. Das erhaltene Produkt ist *ortho-methyl-o-methoxyphenylcarbinol*,  $\text{C}_9\text{H}_9\text{O}_2\text{Cl}_3$ , Sdp.<sub>12</sub> 174,  $d_4^{20}$  1,41, flüssiger, goldgelber Sirup, ll. in Ä., schwer l. in Ligroin. Später als der Vf. in Form von Kriställchen, Smp. 53°. Beim Behandeln mit Acetylchlorid entsteht aus ihm der *Essigester des Trichlormethyl-o-methoxyphenylcarbinols*,  $\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{O}_3\text{Cl}_3$ , prachtvoll ausgebildete, prismatische Kristalle, Smp. 58°. Nun hat Jocitsch<sup>3)</sup> gezeigt, daß der Einw. von Zn-Feilspänen auf die alkoh. Lsgg. des  $\alpha$ -Trichlor-

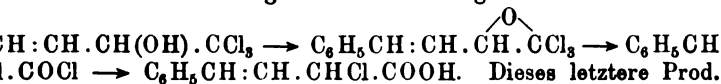
<sup>1)</sup> Ber. 33, 3063—3065. — <sup>2)</sup> Dasselbst, S. 1720; vgl. vorstehende.

<sup>3)</sup> J. russ. phys.-chem. Ges. 32, 197—207. — <sup>4)</sup> Dasselbst 30, 921. JB. f. 1898, S. 911.

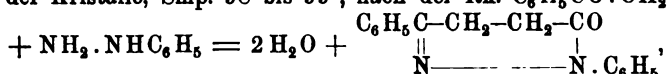
esters as-Dichloräthylen entstehen nach der Rk.  $\text{CH(R)}(\text{CCl}_3)\text{O}$   
 $\text{H}_3 + \text{Zn} = \text{ZnCl}(\text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3) + \text{R} \cdot \text{CH} : \text{CCl}_3$ . Die Dichlor-  
 ene werden dabei teilweise zu Monochloräthylen und Äthylen red.  
 handelte auf diese Weise den Trichlormethyl-o-methoxyphenylcar-  
 cetylester und erhielt das *o-Methoxydichlorstyrol*,  $\text{CH}_3\text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4$   
 $\cdot \text{CCl}_3$ , farblose Fl. von angenehmem Geruch, Sdp.<sub>13</sub> 123 bis 125°,  
 2899, D.<sub>0</sub><sup>21</sup> 1,2701. Aus dem Destillationsrückstande wurde noch  
 erb., Smp. 108°, isoliert, die, nach der Bestimmung des Mol.-Gew.  
 der Schmelzpunktsdepression, als *Dichlormethyl-o-methoxyphenyl-*  
*oleessigester*,  $\text{H} \cdot \text{CO}(\text{CHCl}_2)(\text{C}_6\text{H}_4\text{OCH}_3) \cdot \text{COCH}_3$ , anzusprechen ist.  
 rmt man das o-Methoxydichlorstyrol während 6 Stdn. auf dem  
 rbade mit alkoh. KOH, so erhält man nach der Entfernung eines  
 welches sich dabei bildet, Kristalle vom Smp. 123°, ll. in heißem  
 die sich als *o-Methoxyphenylessigsäure* erwiesen haben. Es fand  
 die Rk. statt:  $\text{CCl}_3 \cdot \text{CH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4\text{OCH}_3 + 2 \text{KOH} = \text{CH}_3\text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4$   
 $\cdot \text{COOH} + 2 \text{KCl}$ .

Lw.

a. Drboglaw. Synthese des Trichlormethylstyrylcarbinols und  
 Umwandlung bei der Einwirkung einer 5%igen wässerigen Lö-  
 von KOH<sup>1)</sup>. — Setzt man Zimtaldehyd zu einem mit Schneewasser  
 lten Gemenge von Ä., Chlf., gepulvertem KOH und gebranntem  
 um die Verharzung zu vermeiden, muß man den Zimtaldehyd auf  
 l zusetzen, nur 1 Stde. schütteln und dann sofort weiter ver-  
 en), so finden folgende Rkk. statt:  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH} : \text{CH} \cdot \text{CHO} + \text{KOH}$   
 $\text{H}_5\text{CH} : \text{CH} \cdot \text{CH} < \begin{smallmatrix} \text{OH} \\ \text{OK} \end{smallmatrix} ; \text{C}_6\text{H}_5\text{CH} : \text{CH} \cdot \text{CH} < \begin{smallmatrix} \text{OH} \\ \text{OK} \end{smallmatrix} + \text{CHCl}_3 = \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}$   
 $\text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CCl}_3 + \text{KOH}$ . D. h. es bildet sich *Trichlormethylstyryl-*  
*ol*, büschelartig verwachsene kleine Nadeln, Smp. 67°, ll. in Ä.,  
 l. in W. Erwärmt man dieses Carbinol im zugeschmolzenen Rohr  
 80°, so entsteht *Benzoylpropionsäure*, Smp. 116 bis 117,5°. Ihre  
 g ist so zu erklären, daß meist Phenylloxycarbonsäure sich auch  
 der Rk. bildet:  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH} : \text{CH} \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CCl}_3 + 2 \text{H}_2\text{O} = \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}$   
 $\text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{COOH} + 3 \text{HCl}$ . Diese lagert sich dann unter dem  
 esse der HCl in  $\gamma$ -Ketonsäure um nach der Gleichung:  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}$   
 $\text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{COOH} \rightarrow \text{C}_6\text{H}_5\text{COCH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$ . Erhitzt man das  
 ol mit Acetylchlorid (4 Moll.) auf dem Wasserbade, so entsteht  
*Trichlormethylstyrylcarbinoleessigester*,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH} : \text{CH} \cdot \text{CH}(\text{O} \cdot \text{COCH}_3)$   
 dicke, gelbliche Fl., Sdp.<sub>20</sub> 160 bis 165°. — Nun hat Faworsky  
 e Einw. von wäss. KOH auf  $\alpha$ -Trichlorcarbinole folgende Reihen-  
 aufgestellt: zuerst bildet sich ein unbeständiges Oxyd, das sich in  
 nhydrid isomerisiert, welches sich weiter in  $\alpha$ -Chlorsäure ver-  
 lt. Diese kann nun bei weiterer Einw. von KOH entweder eine  
 säure oder eine ungesättigte Säure liefern, während Semjenow<sup>2)</sup>  
 tet, daß nur  $\alpha$ -Oxysäuren, aber keine Säuren der Acrylsäurereihe  
 en können. Das Trichlormethylstyrylcarbinol hätte also unter  
 Einflusse von KOH folgende Umwandlungen erleiden müssen:



hätte nun weiter entweder  $C_6H_5CH:C:CH.COOH$  oder, wenn man es so will, ausschließlich eine Oxyssäure,  $C_6H_5CH:CH.CH(OH).COOH$  liefern können, die sich nach den Beobachtungen von Friedel und Bartsch als Benzylpyrotraubensäure,  $C_6H_5CH_2.CH_2CO.COOH$ , hätte erweisen müssen. Als nun der Vf. das Trichlormethylstyrylcarbinol in einer 5%igen wäss. KOH-Lsg. übergießt und während zweier Wochen bei gewöhnlicher Temperatur stehen ließ, bildete sich Benzoylpropionsäure,  $C_6H_5CO.CH_2CH_2COOH$ , Smp. 116 bis 117,5°, die auch durch Analyse ihres *Calciumsalzes*,  $(C_{10}H_9O_3)_2Ca + 4H_2O$ , nachgewiesen wurde. Das wurde noch durch die Einw. von Phenylhydrazin beim Erhitzen während 6 Stdn. auf dem Wasserbade (die Substanzen müssen ganz rein sein, sonst kristallisiert das Prod. nicht aus) bestätigt, der Kristalle, Smp. 98 bis 99°, nach der Rk.  $C_6H_5CO.CH_2CH_2COOH$



Das erklärt sich, in Übereinstimmung mit der Ansicht von Friedel und Bartsch, durch folgende Rkk.:  $C_6H_5CH:CH.CHCl.COOH - HCl = C_6H_5CH:CH.COOH$ ;  $C_6H_5CH:C:CH.COOH + 2H_2O = C_6H_5CH(OH).CH_2.COOH = H_2O + C_6H_5CO.CH_2CH_2COOH$ , während Semjenow die Benzylpyrotraubensäure hätte bilden sollen. Die intermediäre Bildung der Phenylallencarbonsäure nachzuweisen, gelang dem Vf. nicht, das Trichlormethylstyrylcarbinol mit einer 5%igen Na-Alkohollsg. bei Kälte während 6 Tagen behandelt. Die Säure konnte nicht analysiert werden, da sie eine harzartige Masse darstellt, aus der Analyse des *Calciumsalzes*,  $C_{10}H_7AgO_3$ , aber kann man schließen, daß in der Tat die Phenylallencarbonsäure vorliegt. Bei Einw. von wäss. KOH auf diese Säure entsteht dann auch die Benzoylpropionsäure, Smp. 116 bis 117,5°, erhalten.

V. Auger. Über das Oxyd des Diphenylmethanols. Das Ätheroxyd des Diphenylmethanols,  $(C_6H_5)_2CH.O.CH(C_6H_5)_2$ , erhält Linnemann durch längeres Erhitzen des Benzhydrols erhalten. Andererseits haben Thörner und Zincke aus Benzopinacol die anderen Prodd. das Oxyd des Benzhydrols durch  $H_2O$ -Abspaltung erhalten.

halten, dem sie aber die Formel  $(C_6H_5)_2\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}-\text{C}(C_6H_5)_2$  zuschreiben, nun zu entscheiden, welche Formel diesem Ätheroxyd zukommt. Der Vf. zunächst die Versuche von Friedel und Bartsch wiederholen, welchen durch Einw. von sd. W. auf Diphenylbrommethan und dessen Oxyd erhalten worden war, und konstatierte ein bestimmtes Resultat. Als Vf. schließlich das genannte Bromid in Ligroin mit ZnO behandelte, gelangte er zu einer guten Ausbeute an Ätheroxyd. Wiederholung aber der Versuche von Thörner und Zincke, die die oben angeführte Formel aus der Tatsache ableiteten, daß das Oxyd quantitativ in  $\beta$ -Benzopinakolin,  $(C_6H_5)_3C.CO.OH$ , übergeht, wandelt, zeigte sich, daß genannte Autoren sich geirrt haben, somit gar kein Grund vorliegt, die von Linnemann, und von Friedel und Bartsch aufgestellte Formel zu verlassen.

<sup>1)</sup> Ann. Chem. 299, 28; JB. f. 1897, S. 2037. — <sup>2)</sup> Bull. soc. chim. Paris, 23, 336—338.



Georg Cohn. Notiz über das Tetramethyldiamidodiphenylmethan (ähnliche Substanzen<sup>1)</sup>). — Zur Darst. von *Tetramethyldiamidodiphenylmethan* erhitzt Vf. Dimethylanilin mit 40%iger Formaldehydls. 50%iger HCl einige Stunden auf dem Wasserbade und scheidet es dann durch  $NH_3$  ab. Die Säuremenge ist so zu bemessen, wie eben zur Lsg. des Dimethylanilins ausreicht. Die Ausbeute ist relativ. Überschüssige Säure oder Aldehyd erzeugen dickflüssige Kondensationsprodd. *Dimethylamidobenzylalkohol*, dessen Darst. bei weitem viel Mineralsäure zu erwarten war, konnte Vf. nicht erhalten. Formaldehyd konnte *Dimethyl-o-toluidin* nicht kondensiert werden. Es verlief jedoch die Kondensation beim *Diäthylanilin*. Formaldehyd reagierte mit *Methyldiphenylamin* sehr energisch und führt zu kompliziert zusammengesetzten Prodd., die verschieden sind, je nachdem mit oder ohne HCl arbeitet. Erhitzt man die Base mit Formaldehyd und Eisessig auf dem Wasserbade, so resultiert ein Öl, das in Eisessig unlösliches, gelblich weißes Pulver übergeht. Dieses Prod. ist in Eisessig unter Zusatz von etwas HCl l. und gibt eine solche Lsg. mit feinem  $K_2Cr_2O_7$  blau gefärbte Substanzen. Der reine Farbstoff ist ein tiefblaues, indigoähnliches Pulver.

Tr.

Trillat. Über das unsymmetrische Tetramethyldiamidodiphenylmethan. — Das *Tetramethyldiamidodiphenyläthan*,  $C_{18}H_{24}N_2 = CH_3 \cdot CH(N(CH_3)_2)_2$ , erhält man bei Einw. von Acetal,  $CH_3CH(OC_2H_5)_2$ , auf Dimethylanilin. Zu diesem Zwecke oxydierte Vf. mit W. verd. A. eine theoretischen Menge  $K_2Cr_2O_7$  und  $H_2SO_4$ , ließ die Mischung einige Stunden stehen und destillierte das aus Acetal,  $CH_3COH$ , und A. bestehende Gemisch ab. Erhitzt man jetzt dieses Gemisch mit Dimethylanilin mit  $H_2SO_4$  (1:5) in einer Druckflasche einige Tage bei niederer Temperatur, so erhält man nach dem Abtrennen der überschüssigen Base und mehrmaligem Umkristallisieren aus Ligroin das Tetramethyldiamidodiphenyläthan in weißer, bei 68° schm. Blätter, die an der Luft sich röten, in W. und l. in Ä., A., Chlf. und Ligroin sind. Die essigsäure Lsg. mit  $PbO_2$  eine schöne blaue Färbung.

Tr.

Trillat. Studium einiger Derivate der Leukobase  $C_{18}H_{24}N_2$ <sup>3)</sup>. — Man geht zu der mit einem Kältegemisch behandelten Lsg. der Base  $C_{18}H_{24}N_2$  in Eisessig  $PbO_2$  und zers. nach vollendeter Rk. die Base in  $Pb$ -Verb. mit NaOH, so erhält man das der genannten Base entsprechende *Carbinol*,  $C_{18}H_{24}ON_2 = CH_3 \cdot C(OH) \cdot [C_6H_4N(CH_3)_2]_2$ , in Säuren mit blauer Farbe sich lösende Masse. Dargestellt und beschrieben sind ferner folgende Derivate. *Platinsalz*,  $C_{18}H_{24}N_2 \cdot PtCl_4$ , orangefarbene Prismen, Smp. 210 bis 211° unter Zers.; *Hydrat*,  $C_{18}H_{24}N_2 \cdot 2HCl$ , weißes Kristallpulver, Smp. 225° unter Zers.; *Saures Sulfat*,  $C_{18}H_{24}N_2 \cdot 2H_2SO_4$ , hygroskopische Kristalle (aus W. p. 188 bis 189°. *Acetat*,  $C_{18}H_{24}N_2 \cdot 2C_2H_3O_2$ , lange Nadeln, die sich an der Luft rot färben. *Bromäthylat*,  $C_{18}H_{24}N_2 \cdot 2C_2H_5Br$ , weiße Nadeln, Smp. 224 bis 225°. *Jodäthylat*,  $C_{18}H_{24}N_2 \cdot 2C_2H_5J$ , schöne Nadeln, Smp. 228 bis 230°. Die analog dargestellten Brom-,

Chemikerzeit. 24, 564. — <sup>2)</sup> Bull. soc. chim. [3] 23, 18—20. — <sup>3)</sup> Das. 8. 20—24.

bzw. Jodmethylate bilden weiße, in A. und W. l. Verbb. Bei Br bzw. J auf die Lsg. der Base in Essigsäure wurden amorphe, beständige Verbb.,  $C_{18}H_{21}Br_3N_2$  und  $C_{18}H_{21}N_2J_3$ , erhalten. Bei nitroverb.,  $CH_3CH[C_6H_3(NO_2)N(CH_3)_2]_2$  (schwach gefärbte Kristalle, Smp. 195 bis 196°), erhält man bei Einw. von  $HNO_3$  die Leukobase in Ggw. von Essigsäure.

A. Trillat. Einwirkung von salpetriger Säure auf die Leukobase  $C_{18}H_{24}N_2$ <sup>1)</sup>. — Vf. ließ auf eine, auf —8° abgekühlte Leukobase in verd. HCl eine  $NOONa$ -Lsg. einwirken und erhielt bei zu einer in schönen gelben Nadeln kristallisierenden, bei 164° schm. Verb., welche als *p*-Nitrodimethylanilin,  $NO_2 \cdot C_6H_4N(CH_3)_2$ , erkannt wurde. Es ist infolgedessen das Mol. der Leukobase verdoppelt worden. Als Vf. in analoger Weise  $CH_3[C_6H_4N(CH_3)_2]_2$  traktierte, trat gleichfalls Aufspaltung dieser Base ein und als Rk-Produkt dasselbe *p*-Nitrodimethylanilin.

Joh. Rud. Geigy u. Co. in Basel. Verfahren zur Darstellung von Farbstoffen aus *o*-Chlormonoäthyl-(methyl-)*p*-amido-*m*-tolylaldehyd [D. R.-P. Nr. 106 722]<sup>2)</sup>. — Kondensiert man den nach Patent Nr. 106 722 dargestellten monoäthylierten bzw. monomethylierten *o*-Chlormonoäthyl-*p*-amido-*m*-tolylaldehyd mit alkylierten, zum Teil metasubstituierten Anilinen und oxydiert die entstandenen Leukobasen, so erhält man eine Reihe von äthylierten und zugleich zum Methankohlenstoffatom ortho-substituierten Farbstoffe der Triphenylmethanreihe. Der mit Dimethyloxyäthyl-*o*-Chlormonoäthyl-*p*-amido-*m*-tolylaldehyd erhaltene Farbstoff ist ein gelbgrün metallglänzende, in W. mit bläulioletter Farbe lösliche Base. Mit  $NH_3$  entfärbt langsam unter Fällung der Carbinolbase. Versetzt man die Lösung mit Dimethylanilin Diäthylanilin, so entsteht ein rötlich brauner Farbstoff, der etwas blauer färbt. Ähnliche Farbstoffe erhält man aus *m*-Chlordialkylanilin und statt des äthylierten Aldehyds *o*-Methyl-*p*-amido-*m*-tolylaldehyd.

The Clayton Aniline Co., Limited, in Clayton. Verfahren zur Darstellung echter Triphenylmethanfarbstoffe [D. R.-P. Nr. 108 317]<sup>3)</sup>. — *o*-Nitrobenzaldehyd, *o*-Nitro-*m*-Chlorbenzaldehyd, *o*-Nitrodichlorbenzaldehyd werden mit Methyl- oder Äthylaldehyd oder deren Sulfosäuren kondensiert und die Leukoverbb. oxydiert. Aus *o*-Nitrobenzaldehyd und Äthylbenzylanilinsulfosäurem erhält man einen gelben Farbstoff stellt ein dunkles, in W. mit blaugrüner Nuance lösliches Pulver mit Cu-Glanz vor. Er färbt Wolle und Seide in kräftig grüner Nuance und ist sehr widerstandsfähig gegen Seife und Alkalien. Die aus den anderen Aldehyden hergestellten Farbstoffe besitzen die gleichen Echtheitseigenschaften.

Aktiengesellschaft für Anilinfabrikation in Berlin. Verfahren zur Darstellung von Leukobasen der Triphenylmethanreihe [D. R.-P. Nr. 109 664]<sup>4)</sup>. — Durch Kondensation von Tetraalkylidenäthylen mit *o*-Toluidin bzw. dessen Alkylderivaten mittels  $H_2SO_4$  erhält man Leukobasen, welche durch Oxydation violette Farbstoffe liefern, während die unter Anwendung derselben K

<sup>1)</sup> Bull. soc. chim. [3] 23, 24—27. — <sup>2)</sup> Patentbl. 21, 61. — <sup>3)</sup> 20, 849; vgl. JB. f. 1899, S. 1886. — <sup>4)</sup> Patentbl. 21, 303. — <sup>5)</sup> Das

Verfahren des Patentes Nr. 96230<sup>1)</sup> hergestellten Kondensat bei der Oxydation grüne Farbstoffe geben. Nach einem Patent derselben Firma, unter demselben Titel, D. R.-P. 96230<sup>2)</sup>, können statt des o-Toluidins auch andere in der o-Stellung substituierte Amidoderivate der Benzolreihe zur Anwendung

Oett.

werke vorm. Meister, Lucius u. Brüning in Höchst a. M. zur Darstellung von Triphenylmethanderivaten. [D. R.-P. 106497<sup>3)</sup>. — Durch Einw. der Salze aromatischer Basen auf die Salze des Patentes Nr. 106497<sup>4)</sup> beschriebenen, aus primären Aminen und Benzylidenverb. entstehenden Basen erhält man die Diamidotriphenylmethanreihe,  $C_6H_5 \cdot CH < \begin{smallmatrix} C_6H_4NH_2 \\ NHC_6H_5 \end{smallmatrix}$

oder  $Ph = C_6H_5 \cdot CH < \begin{smallmatrix} C_6H_4NH_2 \\ AlphNH_2 \end{smallmatrix} + NH_2C_6H_5$ . Die auf diese Weise erhaltenen einfachen, gemischten und substituierten, zum Teil genannten Diamidotriphenylmethanbasen bilden ein wertvolles Material zur Darst. von Triphenylmethanfarbstoffen und Phenylacridin-

Oett.

Antzsch. Zur Kenntnis der Salze und Basen aus Triphenylmethanfarbstoffen<sup>5)</sup>. — Vf. beschreibt folgende Verb.: *Tribromhydrat des Hexamethylviolett*,  $OH \cdot C \cdot [C_6H_4N(CH_3)_2]_3 \cdot 3HBr$ , entsteht, wenn man die Ä.-Acetonlsg. der Carbinolbase bei etwa  $-15^\circ$  trocknen lässt; frisch bereitet ist das Salz farblos. *Tribromhydrat des Hexamethylviolett*,  $BrN(CH_3)_2 \cdot C_6H_4 : C : [C_6H_4N(CH_3)_2]_2 \cdot 2HBr$ , bereitet man aus der entsprechenden Salze analog, aber in Chlf.-Lsg., gelbrotes bis feuerrotes Salz. Leitfähigkeitsbestimmungen dieser beiden vorgenannten Salze zeigen, daß das Farbstoffsalz infolge stärkerer Hydrolyse viel stärker leitend ist als das Carbinolsalz. Das Carbinoltribromhydrat verhält sich elektrisch wie ein normales Triamidotriphenylmethansalz. Das Tribromhydrat wird hingegen fast völlig gespalten in normal lösliches nicht hydrolysiertes Monobromhydrat und 2 Moll. HBr. Vf. hat die normalen Triamidobasen in diesem Falle gewissermaßen erhalten, die Farbbasen mit KOH. Nicht so scharf ausgeprägt wie das Hexamethylviolett sind die Gegensätze zwischen Carbinol- und Carbinolbasen im Pararosanilin. An die *echten Farbammoniumbasen* und *echten Farbbasen* der aus Rosanilinfarbstoffen entstehenden Basen schließt sich die *Imid- oder Anhydridbasen*, die farbig und ätherl. sind, an. Durch Erhitzen, selbst  $CO_2$ , sofort die Farbstoffsalze regenerieren. Hieraus sieht man, daß die von Homolka aus Neufuchsin und KOH erhaltene Base wahrscheinlich die Zus.  $(NH_2 \cdot C_6H_2)_2 : C : C_6H_4 : NH$  hat, also die gleiche des echten Rosaliniumhydrats,  $(NH_2 \cdot C_6H_4)_2 : C : C_6H_4 : NH_2$  ist.

Tr.

Beziehung zwischen der chemischen Konstitution der Triphenylmethanfarbstoffe und den Absorptionsspektren ihrer wässrigen Lösungen<sup>6)</sup>. — Vf. hat eine große Anzahl künstlicher Farbstoffe

Patentbl. 19, 252; vgl. JB. f. 1898, S. 1762. — <sup>1)</sup> Patentbl. 21, 957. — <sup>2)</sup> Patentbl. 21, 957. — <sup>3)</sup> Dasselbst, S. 5; vgl. diesen JB., S. 1059. — <sup>4)</sup> Ber. d. Chem. Ges., 1898, 21, 1059. — <sup>5)</sup> Compt. rend. 131, 839—842.



spektroskopisch geprüft, konnte aber nur bei den Farbstoffen der Triphenylmethanreihe eine Beziehung zwischen den Bändern im Ultraviolett und der Konstitution ermitteln. Die Triphenylmethanfarbstoffe verhalten sich wie es der allgemeine Fall ist, wenigstens zwei tertiäre N-Atome, die in p-Stellung zum centralen C aufweisen, geben in wäss. Lsg. ein Absorptionsspektrum mit leuchtendem rotem Band. Enthält die Lsg. 1 g. in 1000 Liter W., so liegt bei einer Dicke von 6 mm die Absorption des Bandes in einer unveränderlichen Lage ( $\lambda = 6860$ ) für alle Farbstoffe, welche nicht mehr als zwei tertiäre N-Atome enthalten. Die Lage ist eine verschiedene ( $\lambda = 6660$ ), aber unveränderlich für die tertiären N-Atomen.

Charles Camichel. Bemerkungen zu der Arbeit von Lemoult über die Beziehungen zwischen chemischer Konstitution der Triphenylmethanfarbstoffe und den Absorptionsspektren ihrer wässrigen Lösungen. Vf. bemerkt zu der Mitteilung von Lemoult<sup>2)</sup>, daß er früher gemeinsam mit Bayrac an den verschiedenen Indophenol- und Indosulfon-Verbindungen die Tatsache beobachtet habe, daß, wenn man dem Mol.-Gew. die entsprechenden Mengen in demselben Vol. des Lösungsmittels (z. Bzl. usw.) auflöst, die verschiedenen Systeme solcher Lsgg. in einer unveränderlichen Lage aufweisen. Die Beobachtung von Lemoult bestätigt das früher vom Vf. aufgestellte Gesetz.

Otto Fischer. Notiz über die Ätherifizierung von Carbinolen durch Alkohole<sup>4)</sup>. — Bittermandelölgrün wird durch A. oder längeres Stehen seiner alkoh. Lsg. leicht ätherifiziert. Es hat nun das Verhalten anderer Alkohole auf Carbinolbasen gegenüber. Vf. erhielt z. B. den Methyläther der Malachitgrünbase,  $C_{24}H_{28}O$ , bei 150 bis 151° schm. Blättchen), als er eine konz. Lsg. d. Bases in Holzgeist stehen ließ. Der Äthyläther wird am besten erhalten, wenn man die Base mit A. unter Druck auf 110 bis 120° erhitzt. Man erhält Blättchen oder warzenartige Kristalle, Smp. 162°. Benzyläther, entsteht, wenn die Base mit Benzylalkohol auf 170° im Ölbad erhitzt wird. Weiße, seidenglänzende Nadelchen, die bei 195° erwärmt bei 198° schm. Verd. Säure spaltet den Benzylalkohol in Benzol und wieder ab.

G. v. Georgievics. Zur Kenntnis der gefärbten Rosanilin- und ihrer Färbungen<sup>5)</sup>. — Vf. hat früher<sup>6)</sup> eine gefärbte Rosanilinammoniumbase beschrieben, deren Existenz jedoch von H. V. Hantzsch und G. Osswald<sup>7)</sup> bestritten wurde. Vf. macht nun, nachdem durch die Mittheilung von A. Hantzsch und G. Osswald<sup>8)</sup> die Existenz der p-Rosanilinammoniumbase erwiesen ist, weitere Mittheilungen über seine gefärbte Base. Es handelt sich zunächst um die Löslichkeit dieser Base in Chlform. Beide Lsgg. reagieren, wenn man das Lackmuspapier in die Lsgg. legt, alkalisch. Leitet man  $CO_2$  in die orangegelbe ätherische Lsgg., so entsteht rotes Carbonat. Die fa-

<sup>1)</sup> Compt. rend. 131, 1001—1002. — <sup>2)</sup> Daselbst, S. 839; vgl. v. Fischer, Referat. — <sup>3)</sup> Compt. rend. 122, 193; vgl. JB. f. 1897, S. 211. — <sup>4)</sup> 3356—3357. — <sup>5)</sup> Wien. Akad. Ber. 109, IIb, 301—306. — <sup>6)</sup> Mon. 17, 4—12; vgl. JB. f. 1896, S. 1212. — <sup>7)</sup> Ber. 29, 1541 u. 2677. — <sup>8)</sup> 1896, S. 1213 u. 1214. — <sup>9)</sup> Ber. 33, 285; vgl. Kap. Theorie der Färbungen.

Carbinolbase ist im Gegensatz dazu durch  $\text{CO}_2$  nicht fällbar. Nach als in festem Zustande verändert sich die Ammonium-  
Lsg., indem sie den Charakter eines Salzes annimmt. Dies  
entsteht durch Isomerisierung die Carbinolbase, die sich  
Ammoniumbase zu einer salzartigen Verb. vereinigt. Die Rot-  
Carbinolbase beim Liegen, sowie die rote Färbung, welche  
Rosanilinlsg. auf Filtrierpapier hervorruft, wäre durch die  
in rosanilinsaurem Rosanilin zu erklären. Tr.

Weil. Zur Kenntniss der gefärbten Rosanilinbase (Er-  
— Die „rote Rosanilinbase“, welche v. Georgievics<sup>2)</sup>  
verd. Fuchsinlsg. und NaOH erhalten haben will, hatte Vf.  
menge von gewöhnlicher Rosanilinbase mit etwas Fuchsin  
dem Bestandteil erklärt. Da die Behauptung von seiten  
vics trotz des Einspruchs des Vfs. in der Literatur Auf-  
unden hat, so kommt Vf. nochmals auf diesen Gegenstand  
und zeigt durch entsprechende Versuche, daß die rote Farbe  
steht und fällt mit deren Fuchsingehalt. Tr.

Gewetz. Über die Zusammensetzung der Verbindungen,  
Fuchsin und Farbstoffen mit saurem Chromophor erhalten  
— Es handelt sich in dieser Arbeit um die Verbb. des Fuch-  
sauren Farbstoffen, deren saure Funktion des Chromophors  
Substitution von sauren Gruppen verstärkt ist und 2. durch  
t basischer Gruppen geschwächt ist. Zur Darst. solcher  
de eine gesättigte und titrierte wäss. Lsg. von reinem kri-  
Fuchsin, ( $\text{C}_{20}\text{H}_{20}\text{N}_3\text{Cl} + \text{H}_2\text{O}$ ), welche 4,095 g im Liter  
wendet. Zu einer solchen Lsg. wurde dann eine wäss. Lsg.  
Farbstoffes gegeben und probiert, welches Vol. dieser Lsg.  
adigen Fällung des Fuchsin nötig ist, ohne daß ein Über-  
saurem Farbstoff vorliegt. Der Niederschlag wurde dann gut  
und bei 50 bis 60° getrocknet. Die Zus. solcher Verbb. er-  
aus den zum Fällen angewandten Farbstoffmengen oder da-  
man, sofern der saure Farbstoff in saurem W. unl. ist, das  
t HCl-haltigem W. extrahiert. Saure Farbstoffe der ersten  
den folgende mit Fuchsin in Verb. gebracht: *o*-Mononitro-  
-Dinitrophenol, Pikrinsäure, Martiusgelb, Mononitroresorcin,  
oxim, Alizarin gelb, Phthalaine (Uranin, Eosin, Erythrosin),  
e, Chromviolett, Alizarin, Alizarinorange, Alizarinrot S. Von  
ffen der zweiten Klasse sind berücksichtigt: *Aurantia* (Hexa-  
ylamin), Chromblau, Amidoalizarin und Alizarinblau. Tr.

Gewetz. Über die Verbindungen von sauren Farbstoffen  
em Chromophor mit Fuchsin<sup>4)</sup>. — Es werden in dieser Arbeit  
Farbstoffe berücksichtigt, die aus dem basischen Fuchsin  
Farbstoffen entstehen, welche durch Eintritt von  $\text{SO}_3\text{H}$  den  
arakter erlangt haben, z. B. sulfonierte Azofarbstoffe, Ros-  
sine, Thiazol- und Azothiazolfarbstoffe. Über die Verbb.,  
hsin mit sulfonierten Azofarbstoffen liefern, ist schon an

33, 3141—3144. — <sup>2)</sup> Monatsh. Chem. 17, 4; vgl. JB. f. 1896,  
Bull. soc. chim. [3] 23, 618—627; Compt. rend. 130, 1770—1773.  
soc. chim. [3] 23, 771—784.

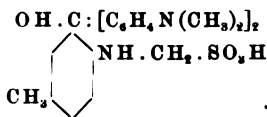
anderer Stelle<sup>1)</sup> berichtet worden. Der zweite Teil der Arbeit bezieht sich auf die Verbb., welche aus Fuchsin und sulfonierten Derivaten des phenylmethans entstehen. Aus diesen Versuchen ergibt sich, dass *Fuchsin* sich mit 1 Mol. *Alkaliblauf*, 2 Moll. *Fuchsin* sich mit 1 Mol. *Säureviolett 4 BN*, ferner 3 Moll. *Fuchsin* mit 1 Mol. *Säureorange 1* und 4 Moll. *Fuchsin* mit 1 Mol. *Sulfofuchsin* verbinden. Der dritte Teil behandelt Sulfonsäure- oder Carboxylderivate von Indigo, welche sich vom Chinonimid ableiten. *Gallanilindigo*, *Gallianilindigo*, *Naphtin* und *Rosindulin* verbinden sich mit je 1 Mol. *Fuchsin*. *Azocarmin* sich mit 2 Moll. *Fuchsin* verbindet. Von den sulfonierten Thiazolen und Azothiazolen verbinden sich 1 Mol. *Thioflavin* mit 1 Mol. *Primulin* mit je 1 Mol. *Fuchsin*, während 1 Mol. *Thioflavin* sowie 1 Mol. *Erika B* sich mit 2 Moll. *Fuchsin* vereinigen.

Seyewetz. Über die Zusammensetzung von Verbindungen aus *Fuchsin* und sulfonierten Azofarbstoffen<sup>2)</sup>. — Um den Einfluß zu ermitteln, welchen die Zahl der  $\text{SO}_3\text{H}$ -Gruppen ausübt, liess der Verf. *Fuchsin* Naphtylaminbraun,  $\text{NaSO}_3 \cdot \text{C}_{10}\text{H}_6\text{N}:\text{N}:\text{C}_{10}\text{H}_7$ , Ponceau 3,  $\text{N}:\text{N}:\text{C}_{10}\text{H}_4(\text{OH})(\text{SO}_3\text{Na})_2$  und festes Rot D,  $\text{NaSO}_3 \cdot \text{C}_{10}\text{H}_4(\text{OH})(\text{SO}_3\text{Na})_3$ , einwirken. Die genannten Farbstoffe verbinden sich mit 1, 2 und 3 Moll. *Fuchsin*, wenn nur so viel Alkali zugegen ist, als die  $\text{SO}_3\text{H}$ -Gruppen in  $\text{SO}_3\text{Na}$  übergeführt sind. Wird beim Naphtylaminbraun durch Alkali auch noch OH in ONa verwandelt, so erhält man eine zweite Verb. aus 1 Mol. Braun und 2 Moll. *Fuchsin*. Wird in der Verbindung Chrysoin, Orange I und II nur  $\text{SO}_3\text{H}$  in  $\text{SO}_3\text{Na}$  umgesetzt, so verbinden sich diese Farbstoffe mit *Fuchsin* Verbb. aus gleichen Moll. *Fuchsin*. Wird Alkali außer den  $\text{SO}_3\text{H}$  auch die OH-Gruppe angegriffen, so erhält man eine dritte Verb. aus 1 Mol. Farbstoff und 2 Moll. *Fuchsin*. Mit 2 Moll. *Fuchsin* verbinden sich ferner folgende 2 ( $\text{SO}_3\text{H}$ )-Gruppen enthaltende Farbstoffe: Ponceau, Chromotrop 2R, Chrombraun RR, festes Gelb A, Sulfobraun, Brillant-Crocein M, Kongorot, Diaminschwarz BO. Chrombraun verbindet sich mit 3 Moll. *Fuchsin*, es ist der einzige von diesen Farbstoffen, bei dem die  $\text{SO}_3\text{H}$ -Gruppen in einem anderen als dem sulfonierten Kern enthalten sind. Lässt man auf *Fuchsin* Naphtylaminbraun, Benzoorange R, Diaminschwarz BO, Ponceau 5R und Diaminblau in Ggw. von so viel Alkali einwirken, als nötig ist, den H der Sulfonsäuren zu ersetzen, so verbinden sich diese Farbstoffe ebenso viele Moll. *Fuchsin*, als sie  $\text{SO}_3\text{H}$ -Gruppen aufweisen, ausgenommen Benzoorange R., welches 1 Mol. *Fuchsin* bindet. Naphtylaminbraun und Benzoorange R geben außerdem eine zweite Verb., wenn man mit Alkaliüberschuß arbeitet.

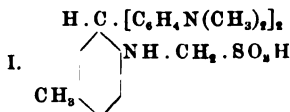
Maurice Prud'homme. Neue Farbstoffe mit sauren Gruppen. — Leukobasen oder Chromogene, welche  $\text{NH}_2$ -Gruppen enthalten, verbinden sich bei Behandlung mit einer Mischung von  $\text{HCOH}$  und  $\text{NaHSO}_3$  zu einer Lsg. dieser neuen Farbstoffe.  $\text{R} \cdot \text{NH}_2 + \text{CH}_2(\text{OH})(\text{SO}_3\text{H}) = \text{R} \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{SO}_3\text{H}$ . Bei *Fuchsin* löst man zur Darst. des neuen Farbstoffs das *Fuchsin* in  $\text{H}_2\text{SO}_4$ -haltigem W., gibt 40% ige Lsg. von  $\text{NaHSO}_3$  hinzu und erhitzt das Ganze 1 Std. oder lässt es 48 Stunden stehen. Die Fl. wird schön violett, wird durch A

<sup>1)</sup> Compt. rend. 131, 472—474; vgl. nachstehendes Referat. — <sup>2)</sup> rend. 131, 472—474. — <sup>3)</sup> Monit. scientif. [4] 14, I, 366—367.

aber entfärbt. NaCl gibt nur eine unvollkommene Fällung. Bei Reduktion mit Zn und HCl entfärbt sich die Fl. unter Bildung von Leukoverb. Der neue Farbstoff gehört zur Reihe der Aminderivate von Triphenylmethans und verhält sich wie ein alkyliertes und sulfoniertes Fuchsin. *Säurefuchsin* verhält sich analog, gibt aber mehr einen rotvioletten Farbstoff. *p-Nitrodiaminotriphenylmethan*. Löst man die Leukobase in HCl, behandelt die Lsg. mit HCOH und NaHSO<sub>3</sub>, oxydiert dann mittels PbO<sub>2</sub>, so resultiert ein grüner, Wollfärbender in der Bade färbender Farbstoff. *Lauths Violett* liefert mit HCOH und NaHSO<sub>3</sub> ein sulfoniertes Methylenblau, *Safranin* gibt bei analoger Behandlung einen rhodaminähnlichen, vergänglichen Farbstoff. *Nitroverblau* geben sehr lebhaft gelbe Farbstoffe bei gleicher Behandlung. Bei längerem Erhitzen mit Mineralsäuren zers. sich alle diese Farbstoffe unter SO<sub>2</sub>-Entw. Einen neuen, *alkalibeständigen blauen Farbstoff* (I) hat V. dar., als er *Tetramethyltriaminodiphenyltolylmethan* nach seiner Methode oxydierte und dann mit PbO<sub>2</sub> oxydierte. I. wird durch Erhitzen mit Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> gefällt, man hierauf Pb mit Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> und behandelt das Filtrat in der Siedehitze mit HCOH, so erhält man eine schöne, gegen Alkali unempfindliche blaue Färbung.



Maurice Prud'homme. Neuer blauer, alkalibeständiger Farbstoff von spezieller Konstitution<sup>1)</sup>. — Wenn der nicht amidierte Kern der Leukobase von Malachitgrün in o-Stellung zum Methankohlenstoff eine SO<sub>3</sub>H-Gruppe enthält, so besitzt der durch Oxydation dieser Leukobase entstehende Farbstoff eine besondere Widerstandsfähigkeit gegen Alkali. V. hat nun einen ähnlichen Farbstoff erhalten, als er vom *Tetramethyltriaminodiphenyltolylmethan* aus (das er aus Benzhydrol und p-Toluidin durch Erhitzen von HCl bereitete), in diesem Prod. I. durch NH<sub>4</sub>CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>H ersetzt und die Leukobase (I) mit PbO<sub>2</sub> in Essigsäure oxydierte. Das Pb wurde mit Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> gefällt und das Filtrat mit CO<sub>2</sub> bei Wärme behandelt. Die Farbstofflsg. ist schön blau und färbt in der Lsg. von NaHSO<sub>4</sub> Seide blau und Wollfärbung blaugrün.



The Vidal Fixed Aniline Dyes Limited und Louis Haas in England. Verfahren zur Herstellung von Triphenyl- und Diphenylnaphtylmethanfarbstoffen. [D. R.-P. Nr. 106721]<sup>2)</sup>. — Durch Kondensation von 1 Mol. eines tetraalkylierten Diamidobenzhydrols und 1 Mol. eines aromatischenamins in konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> bei 60 bis 70° entstehen unter Abspaltung von W. Leukoverbb., welche durch weiteres Erhitzen in der H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> auf 80 bis 90° in Farbstoffe umgewandelt werden. Die Farbstoffbildung aus der Hydrazinleukobase vollzieht sich unter NH<sub>3</sub>-Abspaltung. CH(R)<sub>2</sub>.C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>.NH.NH<sub>2</sub> gibt NH<sub>3</sub> + (R)<sub>2</sub>C.C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>:NH. In W. und Alkalien unl. Prod. wird durch Neutralisieren der mit verd. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-Lsg. ausgefällt. Die aus *Tetramethyl-* bzw. *Tetraäthyl-* *dobenzhydrol* und den Hydrazinen aus Anilin, Monomethylanilin, Diäthylanilin, Diphenylamin, p-Sulfanilsäure, α,α'-Naphthionsäure,

<sup>1)</sup> Bull. soc. chim. [3] 23, 457—458. — <sup>2)</sup> Patentbl. 21, 61.

$\alpha$ -Naphthylamindisulfosäure (Gemisch der Dahlschen  $\alpha$ -Naphthylsulfosäure II und III) erhaltenen Farbstoffe färben Wolle und violett bis blau. Nach einem weiteren Patent derselben „*Verfahren zur Darstellung von Triphenylmethanfarbstoffen*“ [D. R.-P. Nr. 111506] werden statt der erwähnten Hydrazine solche aus o-Toluidin, o-Toluidinsulfosäure, ( $\text{CH}_3:\text{NH}.\text{NH}_2:\text{SO}_3\text{H} = 1:2:4$  bzw.  $1:2:5$ ), p-Toluidinsulfosäure ( $\text{C}_6\text{H}_3:\text{NH}.\text{NH}_2:\text{SO}_3\text{H} = 1:4:2$  bzw.  $1:4:3$ ), Anilin mit Tetramethyl oder Tetraäthylamidobenzhydrolen dargestellt. Die aus den o-Hydrazinen erhaltenen Farbstoffe färben die Faser rötlichblau bis violett, die aus den p-Hydrazinen färben sie gelb.

Farbwerke vorm. Meister, Lucius u. Brüning in Hildesheim. Verfahren zur Darstellung von Säurefarbstoffen der Diphenylnaphtylmethanreihe. [D. R.-P. Nr. 108129]<sup>2)</sup>. — Licht- und waschechtigkeitsbegleitende Säurefarbstoffe der Diphenylnaphtylmethanreihe werden dadurch erhalten, daß Naphtalin und dessen Monosulfosäuren mit Alkyldiamidobenzhydrolen kondensiert und die erhaltenen Tetraalkyldiphenylnaphtylmethane bzw. deren Monosulfosäuren durch wasserlösliche sulfierende Agenzien in Polysulfosäuren übergeführt werden, welche mit  $\text{PbO}_2$  und  $\text{H}_2\text{SO}_4$  wertvolle Farbstoffe liefern. Nach einem weiteren Patent derselben Firma unter demselben Titel [D. R.-P. Nr. 111506]<sup>3)</sup> werden statt der Polysulfosäuren der Tetraalkyldiphenylnaphtylmethane die im Naphtalinkern gechlorten Derivate als Farbstoffkörper in Anwendung gebracht. Die neuen Farbstoffe bilden in saurem Bade glänzende, in W. mit grüner Farbe l., Wolle in saurem Bade grün färbende Pulver. Die Färbungen verhalten sich beim Waschen und gegen den Einfluß von Licht und Luft.

Farbwerke vorm. Meister, Lucius u. Brüning in Hildesheim. Verfahren zur Darstellung von Farbstoffen der Diphenylnaphtylmethanreihe. [D. R.-P. Nr. 110086]<sup>4)</sup>. — Naphtalindisulfosäuren 1,3, 1,5, 1,6, 2,6, 2,7 mit Tetraalkyldiamidobenzhydrolen leicht und quantitativ bei konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  bei  $100^\circ$  zu Leukodisulfosäuren kondensieren. Nach Oxydation in schwefelsaurer Lsg. mit  $\text{PbO}_2$ , Abfiltrieren und Erhitzen der Farbstofflsg. erhält man den Farbstoff als ein kupferfarbendes Pulver, sehr ll., Wolle in saurem Bade sehr gleichmäßig waschecht, in saurem Bade echt grün färbendes Pulver. Ausgeführt wurde das Verfahren zur Anwendung von Tetramethyl-(Tetraäthyl)diamidobenzhydrolen mit Naphtalindisulfosäuren 1,3, 1,5, 1,6, 2,6, 2,7. Die Äthylverbindungen sind gelber, die Methylverbindungen blauer. Alle Farbstoffe sind sehr widerstandsfähig gegen Licht und Alkalien und besitzen ein ausgezeichnetes Waschechtheitsvermögen.

Paul Müller. Über die Reduktion des Cholesterins im menschlichen Darmkanal<sup>5)</sup>. — Mit dem Namen A wird ein cholesterinartiges Prod. bezeichnet, welches ein Dihydrocholesterin darstellt und nach der Annahme von Bondzynski und W. S. Nicki aus dem Cholesterin aller Wahrscheinlichkeit nach im I

<sup>1)</sup> Patentbl. 21, 1609. — <sup>2)</sup> Daselbst, S. 277. — <sup>3)</sup> Daselbst, S. 581. — <sup>4)</sup> Daselbst, S. 581. — <sup>5)</sup> Zeitschr. physiol. Chem. 29, 129—135.



einen Reduktionsprozeß entsteht, der durch die Darmfäulnis bedingt ist. In Milchnoten, die teils von Säuglingen, teils von Erwachsenen verbraucht werden und bei denen infolge der Milchdiät die Eiweißfäulnis eintreten kann, konnte Vf. stets Cholesterin nachweisen, während Fleisch und Kot von gemischter Nahrung nur Koprosterin enthielt. Hier wird aber die von den genannten Autoren gemachte Annahme bestätigt.

Albert Verley in Courberio bei Paris. Verfahren zur Darstellung von nach Jasmin riechenden Stoffen. [D. R.-P. Nr. 109176] <sup>1)</sup>. — Einw. von Aldehyden (besonders Formaldehyd) auf *Phenylglycol* dessen Homologe bei Ggw. von  $H_2SO_4$  erhält man ölige, durch ihren Geruch ausgezeichnete Prodd. Die Substanzen besitzen wahrlich acetalartige Zus.; so entspricht das aus Phenylglycol und Formaldehyd erhaltene Prod. der Formel

$$\begin{array}{c} C_6H_5 \cdot CH - CH_2 \\ | \qquad \qquad | \\ O - CH_2 - O \end{array}$$

Bei längerem Kochen mit angesäuertem W. zerfallen die Prodd. in Phenylglycol und den entsprechenden Aldehyd.

*Oett.*

A. Kötze. Über Xylylsulfhydrate <sup>2)</sup>. — Aus den drei Xylylen-Isomeren stellte Vf. mit alkoh. KSH die folgenden Verbb. dar: *o*-Xylylen-sulfhydrat,  $C_8H_{10}S_2 = C_6H_4(CH_2SH)_2$ , weiße, geruchlose Kristalle, Smp. 46°, Sdp.<sub>20</sub> 160°, *m*-Xylylsulfhydrat,  $C_8H_{10}S_2$ , dünnflüssiges Öl mit schwach mercaptanartigem Geruch, Sdp.<sub>15</sub> 157°, *p*-Xylylsulfhydrat,  $C_8H_{10}S_2$ , weiße Kristalle, Smp. 46 bis 47°, Sdp.<sub>12</sub> 156°. Die Einw. von  $CH_3J_2$  auf die genannten Mercaptane in Ggw. von  $C_2H_5ONa$  führt zu den Verbb. *o*-Xylylenmethylenmercaptopal,  $C_8H_{10}S_2 = C_6H_4(SCH_2)_2$ , farblose, bei 152 bis 153° schmelzende Kristalle; *m*-Xylylenmethylenmercaptopal,  $C_8H_{10}S_2$ , weiß, amorph, Smp. 74 bis 75°; *p*-Xylylenmethylenmercaptopal,  $C_8H_{10}S_2$ , weiß, amorph, Smp. 152°. *Tr.*

## Säuren mit 2 At. Sauerstoff.

Francis Edward Matthews. Hexachloride von Benzonitril, Benzamid und Benzoessäure <sup>3)</sup>. — Wird Benzonitril, mit W. überschichtet, mit  $Cl_2$ -Gas gesättigt, das Gemisch im direkten Sonnenlichte stehen lassen, bis alles freie  $Cl$  verschwunden, und dieser Prozeß 4- bis 5mal wiederholt, so erhält man bei der Dest. des Prod. im Dampfstrom *Benzonitrilhexachlorid*. Durch Erhitzen mit starker  $H_2SO_4$  auf 170 bis 180° überführt es in *Benzamidhexachlorid*, welches beim Erhitzen mit verdünnter  $HNO_3$  in *Benzoessäurehexachlorid* übergeht. *Benzonitrilhexachlorid*,  $C_6H_5Cl_6 \cdot CN$ , rhombische Prismen aus Eisessig, all. in organischen Solventien, Smp. 157°, liefert beim Erhitzen über  $CaH_2$  Smp. Trichlorbenzonitril. *Benzamidhexachlorid*,  $C_6H_5Cl_6 \cdot CONH_2$ , farblose, fast unl. in kaltem W., Smp. 187 bis 188°, liefert beim Kochen mit alkoh.  $NaOH$  die Na-Salze der Trichlorbenzoessäuren. *Benzoessäurehexachlorid*,

<sup>1)</sup> Patentbl. 21, 523. — <sup>2)</sup> Ber. 33, 729—730. — <sup>3)</sup> Chem. Soc. J. 77, 1276.

$C_6H_5Cl_4 \cdot COOH$ , zers. sich beim Kochen mit W. unter B. Monochlorbenzoltetrachlorid.

Aktien-Gesellschaft für Teer- und Erdöl-Ind. in Berlin. Verfahren zur Gewinnung von Benzoëssäure aus kohlenteer. [D. R.-P. Nr. 109122]<sup>1)</sup>. — Die Leicht- und M. Steinkohlenteers werden nach Entfernung der vorhandenen (Auswaschen mit kalter verd. NaOH) mit einem Überschuß (D. 1,4) bis zur erfolgten Verseifung des Benzonitrils behandelte alkalischen Lsg. erhält man eine reine und vollständige Benzoëssäure.

P. Süß. Zur Prüfung von officineller Benzoëssäure gehalt<sup>2)</sup>. — Von Raikow<sup>3)</sup> ist ein einfaches Verfahren zur Bestimmung des Chlorgehalts von Benzoëssäure vorgeschlagen worden, welches besteht, daß man die Dämpfe der an einer Pt-Drahtöse in einer Flamme eingeführten Benzoëssäure mit dem auf einem Porzellandeckel befindlichen Verdunstungsrückstand einer Lsg. von Vanillin-Phloroglucin in Ä. in Berührung bringt. Bei Anwesenheit des Chlors tritt dann infolge der Bildung von Phloroglucinvanillin (gebildet durch Einw. der beim Verbrennen des Cl-haltigen Prod. gebildeten HCl) nach dem Cl-Gehalt eine rosa bis carminrote Färbung ein. — Mittels dieses Verfahrens eine Anzahl Proben Benzoëssäure untersucht und bleibt es nach diesen Untersuchungen noch fraglich, ob Silber bei der Sublimation chlorfreie Benzoëssäure liefert.

E. Rupp. Über den Chlornachweis in officineller Benzoëssäure. — Vf. bringt anstatt der zu diesem Nachweise von Süß empfohlenen Raikowschen Probe die bekannte Beilsteinsche Chlorprobe in Vorschlag.

Leone Pesci. Organische Quecksilberverbindungen der Benzoë- (Benzoesäure<sup>4)</sup>). — Vf. erhielt durch Zusammenschmelzen von Benzoesäure mit Quecksilberacetat das Anhydrid der im freien Zustande nicht existierende Oxymercuribenzoëssäure,  $HO-Hg-C_6H_4COOH$ , das Oxymercuribenzoëssäureanhydrid,  $O-Hg-C_6H_4-CO$ , amorphes, weißes Pulver, mikroskopische Würzchen, unl. in den gewöhnlichen Solventien, Mineralsäuren nur schwer zers., zers. sich beim Erhitzen ohne Zersetzung und liefert mit Basen Salze der Oxymercuribenzoëssäure und Alkalihalogeniden Salze der entsprechenden Halogenmercuribenzoëssäure. Salze der Oxymercuribenzoëssäure:  $NH_4$ -Salz,  $HOHgC_6H_4COONH_4$ , dem Anhydrid mit  $SO_3(NH_4)_2$ , feine, glänzende Nadeln.  $(HOHgC_6H_4COO)_2Ba$ , mit  $Ba(OH)_2$ , aus Nadeln bestehende Krystalle.  $Ca$ -Salz,  $(HOHgC_6H_4COO)_2Ca$ , weißes Pulver.  $Mg$ -Salz,  $(HOHgC_6H_4COO)_2Mg$ , weißes, leichtes, amorphes Pulver. Isoamylaminverb.,  $HOHgC_6H_4COONH(CH_2)_4CH_3$ , mittels Isoamylamincarbonats, aus farblosen, mikroskopischen Blättchen bestehende Würzchen. Benzylaminverb.,  $HOHgC_6H_4COONHCH_2C_6H_5$ , farblose, glänzende Täfelchen. Chlormercuribenzoëssäure,  $ClHgC_6H_4COOH$ , durch Fällen ihrer Salze in wäss. Lsg. mit

<sup>1)</sup> Patentbl. 21, 566. — <sup>2)</sup> Pharm. Centr.-H. 41, 449—451. — Chemikerzeit. 2, 121; vgl. JB. f. 1899, S. 1732. — <sup>3)</sup> Pharm. Centr.-H. 529—530. — <sup>4)</sup> Accad. dei Lincei Rend. [5] 9, I, 255—262.



kristallinisches Pulver, unter teilweiser Zers. etwas l. in Methyl- und Äthylalkohol. *Na-Salz*,  $\text{ClHgC}_6\text{H}_4\text{COONa}$  dem Anhydrid mit einer gesättigten wäss.  $\text{NaCl}$ -Lsg., lose, hexagonale Tafeln.  *$\text{NH}_4\text{Cl}$ -Doppelsalz des  $\text{NH}_4\text{H}_4\text{COONH}_4 \cdot 2\text{NH}_4\text{Cl}$* , mit  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , aus äußerst feinen feine kristallinische Masse. *Anilinverb.*,  $\text{ClHgC}_6\text{H}_4\text{COOH}$  ge, feine, farblose Nadeln. *Brommercuribenzoësäure*,  $\text{H}_2\text{O}$ , weißes, amorphes Pulver oder Nadeln aus Methyl-*K-Salz*,  $\text{BrHgC}_6\text{H}_4\text{COOK}$ , aus dem Anhydrid mit chen vereinigte Nadeln. *Na-Salz*,  $\text{BrHgC}_6\text{H}_4\text{COONa}$ , kleine Prismen. *Ba-Salz*,  $(\text{BrHgC}_6\text{H}_4\text{COO})_2\text{Ba} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ , bestehende Würzchen. *Jodmercuribenzoësäure*,  $\text{JHgC}_6\text{H}_4\text{COOH}$ , pulveriger, leicht veränderlicher Niederschlag. *K-Salz*,  $\text{K}$ , aus dem Anhydrid mit  $\text{JK}$ , farblose, glänzende Nadeln.  $\text{H}_4\text{COONa}$ , farblose Nadeln. *Ba-Salz*,  $(\text{JHgC}_6\text{H}_4\text{COO})_2$ , kopischen Nadeln bestehender weißer Niederschlag, wl.

Wt.

r und St. Tolloczko. Über die Geschwindigkeit der Benzoylchlorid und aliphatischen Alkoholen<sup>1)</sup>. — Vff. Versuche am Methyl-, Äthyl-, Propyl-, Isobutyl-, Isopropylalkohol die Gleichung  $\text{C}_6\text{H}_5\text{COCl} + \text{ROH} = \text{C}_6\text{H}_5\text{COOR} + \text{HCl}$  zugrunde und bestimmen für diese bei hinreichend großem  $\beta$  monomol. Rk. nach der Gleichung

$$K = \frac{1}{A} \log \frac{A}{A - x}$$

$K$ , die in Tabellen wiedergegeben sind. Aus denselben  $\beta$  die Geschwindigkeitskonstanten mit steigendem Mol- $\beta$  abnehmen und auch mit der Zeit stets kleiner werden, der Tatsache zu schließen ist, daß die durch obige Formel  $k$  von Nebenreaktionen begleitet ist, die den Verlauf gestalten, als er bei Annahme der monomol. Rk. sein

Bsch.

x. Umwandlung der Essigsäureester des Phenols, Thymols in die Benzoësäureester<sup>2)</sup>. — Vff. gelang die Umwandlung des *Essigsäureesters des Phenols* in den Benzoëster durch Einw. von Benzoylchlorid bei gewöhnlicher Temperatur in Ggw. von Zn-Pulver. Auf gleiche Weise wurden *Essigsäureester des p-Kresols* und *Thymols* in die entsprechenden Benzoëster übergeführt. Dagegen gelang diese Umwandlung des *Essigsäureesters des  $\beta$ -Naphthols* nicht.

Wt.

er und Victor Villiger. Benzoylwasserstoffsuperoxydation des Benzaldehyds an der Luft<sup>3)</sup>. — Vff. erw. von Na-Äthylat auf Benzoylsuperoxyd *Benzoylwasserstoffsäure*,  $\text{H}_5\text{C}_6\text{COO-O-OH}$ , farblose Kristallmasse, schwer l. in W. in den anderen Solventien, destilliert zum Teil unzers., zerfällt in Blättern, rötet Lackmus schwach, entfärbt Indigo-

Acad. des sciences de Cracovie 1899, S. 475—487; Ref. Chem. — <sup>2)</sup> Bull. soc. chim. [3] 23, 54—55. — <sup>3)</sup> Ber. 33, 1569—1585. — <sup>4)</sup> Ber. 33, 1569—1585. — <sup>5)</sup> Ber. 33, 1569—1585. — <sup>6)</sup> Ber. 33, 1569—1585. — <sup>7)</sup> Ber. 33, 1569—1585. — <sup>8)</sup> Ber. 33, 1569—1585. — <sup>9)</sup> Ber. 33, 1569—1585. — <sup>10)</sup> Ber. 33, 1569—1585. — <sup>11)</sup> Ber. 33, 1569—1585. — <sup>12)</sup> Ber. 33, 1569—1585. — <sup>13)</sup> Ber. 33, 1569—1585. — <sup>14)</sup> Ber. 33, 1569—1585. — <sup>15)</sup> Ber. 33, 1569—1585. — <sup>16)</sup> Ber. 33, 1569—1585. — <sup>17)</sup> Ber. 33, 1569—1585. — <sup>18)</sup> Ber. 33, 1569—1585. — <sup>19)</sup> Ber. 33, 1569—1585. — <sup>20)</sup> Ber. 33, 1569—1585. — <sup>21)</sup> Ber. 33, 1569—1585. — <sup>22)</sup> Ber. 33, 1569—1585. — <sup>23)</sup> Ber. 33, 1569—1585. — <sup>24)</sup> Ber. 33, 1569—1585. — <sup>25)</sup> Ber. 33, 1569—1585. — <sup>26)</sup> Ber. 33, 1569—1585. — <sup>27)</sup> Ber. 33, 1569—1585. — <sup>28)</sup> Ber. 33, 1569—1585. — <sup>29)</sup> Ber. 33, 1569—1585. — <sup>30)</sup> Ber. 33, 1569—1585. — <sup>31)</sup> Ber. 33, 1569—1585. — <sup>32)</sup> Ber. 33, 1569—1585. — <sup>33)</sup> Ber. 33, 1569—1585. — <sup>34)</sup> Ber. 33, 1569—1585. — <sup>35)</sup> Ber. 33, 1569—1585. — <sup>36)</sup> Ber. 33, 1569—1585. — <sup>37)</sup> Ber. 33, 1569—1585. — <sup>38)</sup> Ber. 33, 1569—1585. — <sup>39)</sup> Ber. 33, 1569—1585. — <sup>40)</sup> Ber. 33, 1569—1585. — <sup>41)</sup> Ber. 33, 1569—1585. — <sup>42)</sup> Ber. 33, 1569—1585. — <sup>43)</sup> Ber. 33, 1569—1585. — <sup>44)</sup> Ber. 33, 1569—1585. — <sup>45)</sup> Ber. 33, 1569—1585. — <sup>46)</sup> Ber. 33, 1569—1585. — <sup>47)</sup> Ber. 33, 1569—1585. — <sup>48)</sup> Ber. 33, 1569—1585. — <sup>49)</sup> Ber. 33, 1569—1585. — <sup>50)</sup> Ber. 33, 1569—1585. — <sup>51)</sup> Ber. 33, 1569—1585. — <sup>52)</sup> Ber. 33, 1569—1585. — <sup>53)</sup> Ber. 33, 1569—1585. — <sup>54)</sup> Ber. 33, 1569—1585. — <sup>55)</sup> Ber. 33, 1569—1585. — <sup>56)</sup> Ber. 33, 1569—1585. — <sup>57)</sup> Ber. 33, 1569—1585. — <sup>58)</sup> Ber. 33, 1569—1585. — <sup>59)</sup> Ber. 33, 1569—1585. — <sup>60)</sup> Ber. 33, 1569—1585. — <sup>61)</sup> Ber. 33, 1569—1585. — <sup>62)</sup> Ber. 33, 1569—1585. — <sup>63)</sup> Ber. 33, 1569—1585. — <sup>64)</sup> Ber. 33, 1569—1585. — <sup>65)</sup> Ber. 33, 1569—1585. — <sup>66)</sup> Ber. 33, 1569—1585. — <sup>67)</sup> Ber. 33, 1569—1585. — <sup>68)</sup> Ber. 33, 1569—1585. — <sup>69)</sup> Ber. 33, 1569—1585. — <sup>70)</sup> Ber. 33, 1569—1585. — <sup>71)</sup> Ber. 33, 1569—1585. — <sup>72)</sup> Ber. 33, 1569—1585. — <sup>73)</sup> Ber. 33, 1569—1585. — <sup>74)</sup> Ber. 33, 1569—1585. — <sup>75)</sup> Ber. 33, 1569—1585. — <sup>76)</sup> Ber. 33, 1569—1585. — <sup>77)</sup> Ber. 33, 1569—1585. — <sup>78)</sup> Ber. 33, 1569—1585. — <sup>79)</sup> Ber. 33, 1569—1585. — <sup>80)</sup> Ber. 33, 1569—1585. — <sup>81)</sup> Ber. 33, 1569—1585. — <sup>82)</sup> Ber. 33, 1569—1585. — <sup>83)</sup> Ber. 33, 1569—1585. — <sup>84)</sup> Ber. 33, 1569—1585. — <sup>85)</sup> Ber. 33, 1569—1585. — <sup>86)</sup> Ber. 33, 1569—1585. — <sup>87)</sup> Ber. 33, 1569—1585. — <sup>88)</sup> Ber. 33, 1569—1585. — <sup>89)</sup> Ber. 33, 1569—1585. — <sup>90)</sup> Ber. 33, 1569—1585. — <sup>91)</sup> Ber. 33, 1569—1585. — <sup>92)</sup> Ber. 33, 1569—1585. — <sup>93)</sup> Ber. 33, 1569—1585. — <sup>94)</sup> Ber. 33, 1569—1585. — <sup>95)</sup> Ber. 33, 1569—1585. — <sup>96)</sup> Ber. 33, 1569—1585. — <sup>97)</sup> Ber. 33, 1569—1585. — <sup>98)</sup> Ber. 33, 1569—1585. — <sup>99)</sup> Ber. 33, 1569—1585. — <sup>100)</sup> Ber. 33, 1569—1585. — <sup>101)</sup> Ber. 33, 1569—1585. — <sup>102)</sup> Ber. 33, 1569—1585. — <sup>103)</sup> Ber. 33, 1569—1585. — <sup>104)</sup> Ber. 33, 1569—1585. — <sup>105)</sup> Ber. 33, 1569—1585. — <sup>106)</sup> Ber. 33, 1569—1585. — <sup>107)</sup> Ber. 33, 1569—1585. — <sup>108)</sup> Ber. 33, 1569—1585. — <sup>109)</sup> Ber. 33, 1569—1585. — <sup>110)</sup> Ber. 33, 1569—1585. — <sup>111)</sup> Ber. 33, 1569—1585. — <sup>112)</sup> Ber. 33, 1569—1585. — <sup>113)</sup> Ber. 33, 1569—1585. — <sup>114)</sup> Ber. 33, 1569—1585. — <sup>115)</sup> Ber. 33, 1569—1585. — <sup>116)</sup> Ber. 33, 1569—1585. — <sup>117)</sup> Ber. 33, 1569—1585. — <sup>118)</sup> Ber. 33, 1569—1585. — <sup>119)</sup> Ber. 33, 1569—1585. — <sup>120)</sup> Ber. 33, 1569—1585. — <sup>121)</sup> Ber. 33, 1569—1585. — <sup>122)</sup> Ber. 33, 1569—1585. — <sup>123)</sup> Ber. 33, 1569—1585. — <sup>124)</sup> Ber. 33, 1569—1585. — <sup>125)</sup> Ber. 33, 1569—1585. — <sup>126)</sup> Ber. 33, 1569—1585. — <sup>127)</sup> Ber. 33, 1569—1585. — <sup>128)</sup> Ber. 33, 1569—1585. — <sup>129)</sup> Ber. 33, 1569—1585. — <sup>130)</sup> Ber. 33, 1569—1585. — <sup>131)</sup> Ber. 33, 1569—1585. — <sup>132)</sup> Ber. 33, 1569—1585. — <sup>133)</sup> Ber. 33, 1569—1585. — <sup>134)</sup> Ber. 33, 1569—1585. — <sup>135)</sup> Ber. 33, 1569—1585. — <sup>136)</sup> Ber. 33, 1569—1585. — <sup>137)</sup> Ber. 33, 1569—1585. — <sup>138)</sup> Ber. 33, 1569—1585. — <sup>139)</sup> Ber. 33, 1569—1585. — <sup>140)</sup> Ber. 33, 1569—1585. — <sup>141)</sup> Ber. 33, 1569—1585. — <sup>142)</sup> Ber. 33, 1569—1585. — <sup>143)</sup> Ber. 33, 1569—1585. — <sup>144)</sup> Ber. 33, 1569—1585. — <sup>145)</sup> Ber. 33, 1569—1585. — <sup>146)</sup> Ber. 33, 1569—1585. — <sup>147)</sup> Ber. 33, 1569—1585. — <sup>148)</sup> Ber. 33, 1569—1585. — <sup>149)</sup> Ber. 33, 1569—1585. — <sup>150)</sup> Ber. 33, 1569—1585. — <sup>151)</sup> Ber. 33, 1569—1585. — <sup>152)</sup> Ber. 33, 1569—1585. — <sup>153)</sup> Ber. 33, 1569—1585. — <sup>154)</sup> Ber. 33, 1569—1585. — <sup>155)</sup> Ber. 33, 1569—1585. — <sup>156)</sup> Ber. 33, 1569—1585. — <sup>157)</sup> Ber. 33, 1569—1585. — <sup>158)</sup> Ber. 33, 1569—1585. — <sup>159)</sup> Ber. 33, 1569—1585. — <sup>160)</sup> Ber. 33, 1569—1585. — <sup>161)</sup> Ber. 33, 1569—1585. — <sup>162)</sup> Ber. 33, 1569—1585. — <sup>163)</sup> Ber. 33, 1569—1585. — <sup>164)</sup> Ber. 33, 1569—1585. — <sup>165)</sup> Ber. 33, 1569—1585. — <sup>166)</sup> Ber. 33, 1569—1585. — <sup>167)</sup> Ber. 33, 1569—1585. — <sup>168)</sup> Ber. 33, 1569—1585. — <sup>169)</sup> Ber. 33, 1569—1585. — <sup>170)</sup> Ber. 33, 1569—1585. — <sup>171)</sup> Ber. 33, 1569—1585. — <sup>172)</sup> Ber. 33, 1569—1585. — <sup>173)</sup> Ber. 33, 1569—1585. — <sup>174)</sup> Ber. 33, 1569—1585. — <sup>175)</sup> Ber. 33, 1569—1585. — <sup>176)</sup> Ber. 33, 1569—1585. — <sup>177)</sup> Ber. 33, 1569—1585. — <sup>178)</sup> Ber. 33, 1569—1585. — <sup>179)</sup> Ber. 33, 1569—1585. — <sup>180)</sup> Ber. 33, 1569—1585. — <sup>181)</sup> Ber. 33, 1569—1585. — <sup>182)</sup> Ber. 33, 1569—1585. — <sup>183)</sup> Ber. 33, 1569—1585. — <sup>184)</sup> Ber. 33, 1569—1585. — <sup>185)</sup> Ber. 33, 1569—1585. — <sup>186)</sup> Ber. 33, 1569—1585. — <sup>187)</sup> Ber. 33, 1569—1585. — <sup>188)</sup> Ber. 33, 1569—1585. — <sup>189)</sup> Ber. 33, 1569—1585. — <sup>190)</sup> Ber. 33, 1569—1585. — <sup>191)</sup> Ber. 33, 1569—1585. — <sup>192)</sup> Ber. 33, 1569—1585. — <sup>193)</sup> Ber. 33, 1569—1585. — <sup>194)</sup> Ber. 33, 1569—1585. — <sup>195)</sup> Ber. 33, 1569—1585. — <sup>196)</sup> Ber. 33, 1569—1585. — <sup>197)</sup> Ber. 33, 1569—1585. — <sup>198)</sup> Ber. 33, 1569—1585. — <sup>199)</sup> Ber. 33, 1569—1585. — <sup>200)</sup> Ber. 33, 1569—1585. — <sup>201)</sup> Ber. 33, 1569—1585. — <sup>202)</sup> Ber. 33, 1569—1585. — <sup>203)</sup> Ber. 33, 1569—1585. — <sup>204)</sup> Ber. 33, 1569—1585. — <sup>205)</sup> Ber. 33, 1569—1585. — <sup>206)</sup> Ber. 33, 1569—1585. — <sup>207)</sup> Ber. 33, 1569—1585. — <sup>208)</sup> Ber. 33, 1569—1585. — <sup>209)</sup> Ber. 33, 1569—1585. — <sup>210)</sup> Ber. 33, 1569—1585. — <sup>211)</sup> Ber. 33, 1569—1585. — <sup>212)</sup> Ber. 33, 1569—1585. — <sup>213)</sup> Ber. 33, 1569—1585. — <sup>214)</sup> Ber. 33, 1569—1585. — <sup>215)</sup> Ber. 33, 1569—1585. — <sup>216)</sup> Ber. 33, 1569—1585. — <sup>217)</sup> Ber. 33, 1569—1585. — <sup>218)</sup> Ber. 33, 1569—1585. — <sup>219)</sup> Ber. 33, 1569—1585. — <sup>220)</sup> Ber. 33, 1569—1585. — <sup>221)</sup> Ber. 33, 1569—1585. — <sup>222)</sup> Ber. 33, 1569—1585. — <sup>223)</sup> Ber. 33, 1569—1585. — <sup>224)</sup> Ber. 33, 1569—1585. — <sup>225)</sup> Ber. 33, 1569—1585. — <sup>226)</sup> Ber. 33, 1569—1585. — <sup>227)</sup> Ber. 33, 1569—1585. — <sup>228)</sup> Ber. 33, 1569—1585. — <sup>229)</sup> Ber. 33, 1569—1585. — <sup>230)</sup> Ber. 33, 1569—1585. — <sup>231)</sup> Ber. 33, 1569—1585. — <sup>232)</sup> Ber. 33, 1569—1585. — <sup>233)</sup> Ber. 33, 1569—1585. — <sup>234)</sup> Ber. 33, 1569—1585. — <sup>235)</sup> Ber. 33, 1569—1585. — <sup>236)</sup> Ber. 33, 1569—1585. — <sup>237)</sup> Ber. 33, 1569—1585. — <sup>238)</sup> Ber. 33, 1569—1585. — <sup>239)</sup> Ber. 33, 1569—1585. — <sup>240)</sup> Ber. 33, 1569—1585. — <sup>241)</sup> Ber. 33, 1569—1585. — <sup>242)</sup> Ber. 33, 1569—1585. — <sup>243)</sup> Ber. 33, 1569—1585. — <sup>244)</sup> Ber. 33, 1569—1585. — <sup>245)</sup> Ber. 33, 1569—1585. — <sup>246)</sup> Ber. 33, 1569—1585. — <sup>247)</sup> Ber. 33, 1569—1585. — <sup>248)</sup> Ber. 33, 1569—1585. — <sup>249)</sup> Ber. 33, 1569—1585. — <sup>250)</sup> Ber. 33, 1569—1585. — <sup>251)</sup> Ber. 33, 1569—1585. — <sup>252)</sup> Ber. 33, 1569—1585. — <sup>253)</sup> Ber. 33, 1569—1585. — <sup>254)</sup> Ber. 33, 1569—1585. — <sup>255)</sup> Ber. 33, 1569—1585. — <sup>256)</sup> Ber. 33, 1569—1585. — <sup>257)</sup> Ber. 33, 1569—1585. — <sup>258)</sup> Ber. 33, 1569—1585. — <sup>259)</sup> Ber. 33, 1569—1585. — <sup>260)</sup> Ber. 33, 1569—1585. — <sup>261)</sup> Ber. 33, 1569—1585. — <sup>262)</sup> Ber. 33, 1569—1585. — <sup>263)</sup> Ber. 33, 1569—1585. — <sup>264)</sup> Ber. 33, 1569—1585. — <sup>265)</sup> Ber. 33, 1569—1585. — <sup>266)</sup> Ber. 33, 1569—1585. — <sup>267)</sup> Ber. 33, 1569—1585. — <sup>268)</sup> Ber. 33, 1569—1585. — <sup>269)</sup> Ber. 33, 1569—1585. — <sup>270)</sup> Ber. 33, 1569—1585. — <sup>271)</sup> Ber. 33, 1569—1585. — <sup>272)</sup> Ber. 33, 1569—1585. — <sup>273)</sup> Ber. 33, 1569—1585. — <sup>274)</sup> Ber. 33, 1569—1585. — <sup>275)</sup> Ber. 33, 1569—1585. — <sup>276)</sup> Ber. 33, 1569—1585. — <sup>277)</sup> Ber. 33, 1569—1585. — <sup>278)</sup> Ber. 33, 1569—1585. — <sup>279)</sup> Ber. 33, 1569—1585. — <sup>280)</sup> Ber. 33, 1569—1585. — <sup>281)</sup> Ber. 33, 1569—1585. — <sup>282)</sup> Ber. 33, 1569—1585. — <sup>283)</sup> Ber. 33, 1569—1585. — <sup>284)</sup> Ber. 33, 1569—1585. — <sup>285)</sup> Ber. 33, 1569—1585. — <sup>286)</sup> Ber. 33, 1569—1585. — <sup>287)</sup> Ber. 33, 1569—1585. — <sup>288)</sup> Ber. 33, 1569—1585. — <sup>289)</sup> Ber. 33, 1569—1585. — <sup>290)</sup> Ber. 33, 1569—1585. — <sup>291)</sup> Ber. 33, 1569—1585. — <sup>292)</sup> Ber. 33, 1569—1585. — <sup>293)</sup> Ber. 33, 1569—1585. — <sup>294)</sup> Ber. 33, 1569—1585. — <sup>295)</sup> Ber. 33, 1569—1585. — <sup>296)</sup> Ber. 33, 1569—1585. — <sup>297)</sup> Ber. 33, 1569—1585. — <sup>298)</sup> Ber. 33, 1569—1585. — <sup>299)</sup> Ber. 33, 1569—1585. — <sup>300)</sup> Ber. 33, 1569—1585. — <sup>301)</sup> Ber. 33, 1569—1585. — <sup>302)</sup> Ber. 33, 1569—1585. — <sup>303)</sup> Ber. 33, 1569—1585. — <sup>304)</sup> Ber. 33, 1569—1585. — <sup>305)</sup> Ber. 33, 1569—1585. — <sup>306)</sup> Ber. 33, 1569—1585. — <sup>307)</sup> Ber. 33, 1569—1585. — <sup>308)</sup> Ber. 33, 1569—1585. — <sup>309)</sup> Ber. 33, 1569—1585. — <sup>310)</sup> Ber. 33, 1569—1585. — <sup>311)</sup> Ber. 33, 1569—1585. — <sup>312)</sup> Ber. 33, 1569—1585. — <sup>313)</sup> Ber. 33, 1569—1585. — <sup>314)</sup> Ber. 33, 1569—1585. — <sup>315)</sup> Ber. 33, 1569—1585. — <sup>316)</sup> Ber. 33, 1569—1585. — <sup>317)</sup> Ber. 33, 1569—1585. — <sup>318)</sup> Ber. 33, 1569—1585. — <sup>319)</sup> Ber. 33, 1569—1585. — <sup>320)</sup> Ber. 33, 1569—1585. — <sup>321)</sup> Ber. 33, 1569—1585. — <sup>322)</sup> Ber. 33, 1569—1585. — <sup>323)</sup> Ber. 33, 1569—1585. — <sup>324)</sup> Ber. 33, 1569—1585. — <sup>325)</sup> Ber. 33, 1569—1585. — <sup>326)</sup> Ber. 33, 1569—1585. — <sup>327)</sup> Ber. 33, 1569—1585. — <sup>328)</sup> Ber. 33, 1569—1585. — <sup>329)</sup> Ber. 33, 1569—1585. — <sup>330)</sup> Ber. 33, 1569—1585. — <sup>331)</sup> Ber. 33, 1569—1585. — <sup>332)</sup> Ber. 33, 1569—1585. — <sup>333)</sup> Ber. 33, 1569—1585. — <sup>334)</sup> Ber. 33, 1569—1585. — <sup>335)</sup> Ber. 33, 1569—1585. — <sup>336)</sup> Ber. 33, 1569—1585. — <sup>337)</sup> Ber. 33, 1569—1585. — <sup>338)</sup> Ber. 33, 1569—1585. — <sup>339)</sup> Ber. 33, 1569—1585. — <sup>340)</sup> Ber. 33, 1569—1585. — <sup>341)</sup> Ber. 33, 1569—1585. — <sup>342)</sup> Ber. 33, 1569—1585. — <sup>343)</sup> Ber. 33, 1569—1585. — <sup>344)</sup> Ber. 33, 1569—1585. — <sup>345)</sup> Ber. 33, 1569—1585. — <sup>346)</sup> Ber. 33, 1569—1585. — <sup>347)</sup> Ber. 33, 1569—1585. — <sup>348)</sup> Ber. 33, 1569—1585. — <sup>349)</sup> Ber. 33, 1569—1585. — <sup>350)</sup> Ber. 33, 1569—1585. — <sup>351)</sup> Ber. 33, 1569—1585. — <sup>352)</sup> Ber. 33, 1569—1585. — <sup>353)</sup> Ber. 33, 1569—1585. — <sup>354)</sup> Ber. 33, 1569—1585. — <sup>355)</sup> Ber. 33, 1569—1585. — <sup>356)</sup> Ber. 33, 1569—1585. — <sup>357)</sup> Ber. 33, 1569—1585. — <sup>358)</sup> Ber. 33, 1569—1585. — <sup>359)</sup> Ber. 33, 1569—1585. — <sup>360)</sup> Ber. 33, 1569—1585. — <sup>361)</sup> Ber. 33, 1569—1585. — <sup>362)</sup> Ber. 33, 1569—1585. — <sup>363)</sup> Ber. 33, 1569—1585. — <sup>364)</sup> Ber. 33, 1569—1585. — <sup>365)</sup> Ber. 33, 1569—1585. — <sup>366)</sup> Ber. 33, 1569—1585. — <sup>367)</sup> Ber. 33, 1569—1585. — <sup>368)</sup> Ber. 33, 1569—1585. — <sup>369)</sup> Ber. 33, 1569—1585. — <sup>370)</sup> Ber. 33, 1569—1585. — <sup>371)</sup> Ber. 33, 1569—1585. — <sup>372)</sup> Ber. 33, 1569—1585. — <sup>373)</sup> Ber. 33, 1569—1585. — <sup>374)</sup> Ber. 33, 1569—1585. — <sup>375)</sup> Ber. 33, 1569—1585. — <sup>376)</sup> Ber. 33, 1569—1585. — <sup>377)</sup> Ber. 33, 1569—1585. — <sup>378)</sup> Ber. 33, 1569—1585. — <sup>379)</sup> Ber. 33, 1569—1585. — <sup>380)</sup> Ber. 33, 1569—1585. — <sup>381)</sup> Ber. 33, 1569—1585. — <sup>382)</sup> Ber. 33, 1569—1585. — <sup>383)</sup> Ber. 33, 1569—1585. — <sup>384)</sup> Ber. 33, 1569—1585. — <sup>385)</sup> Ber. 33, 1569—1585. — <sup>386)</sup> Ber. 33, 1569—1585. — <sup>387)</sup> Ber. 33, 1569—1585. — <sup>388)</sup> Ber. 33, 1569—1585. — <sup>389)</sup> Ber. 33, 1569—1585. — <sup>390)</sup> Ber. 33, 1569—1585. — <sup>391)</sup> Ber. 33, 1569—1585. — <sup>392)</sup> Ber. 33, 1569—1585. — <sup>393)</sup> Ber. 33, 1569—1585. — <sup>394)</sup> Ber. 33, 1569—1585. — <sup>395)</sup> Ber. 33, 1569—1585. — <sup>396)</sup> Ber. 33, 1569—1585. — <sup>397)</sup> Ber. 33, 1569—1585. — <sup>398)</sup> Ber. 33, 1569—1585. — <sup>399)</sup> Ber. 33, 1569—1585. — <sup>400)</sup> Ber. 33, 1569—1585. — <sup>401)</sup> Ber. 33, 1569—1585. — <sup>402)</sup> Ber. 33, 1569—1585. — <sup>403)</sup> Ber. 33, 1569—1585. — <sup>404)</sup> Ber. 33, 15

tinktur sehr schnell, gibt mit Anilinwasser Nitrosobenzol, ist ohne Smp. auf  $\text{CrO}_3$  und Titanschwefelsäure, wird aber durch  $\text{HMnO}_4$  Smp. 41 bis 43°. *n*-Na-Salz,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}_2\text{Na}$ , ll. in W., ist sehr un-  
*Saures Na-Salz*, durch Einleiten von  $\text{CO}_2$  in die konz. Lsg. d. blätterige, sehr unbeständige Kristalle. *Saures K-Salz*, lar-  
*Ba-Salz*,  $(\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_2)_2\text{Ba} \cdot \text{H}_2\text{O}$ , konzentrisch gruppierte, spitze Benzoylchlorid verwandelt das Benzoylwasserstoffsuperoxyd in  $\text{NaHCO}_3$  in Benzoylsuperoxyd; Essigsäureanhydrid führt es acetylsuperoxyd über. Im Anschluß hieran stellten Vf. für von Benzoësäure aus Benzaldehyd bei der Oxydation an der L Theorie auf: 1 Mol. Benzaldehyd verbindet sich mit 1 Mol. O wasserstoffsuperoxyd. Dieses letztere oxydiert ein zweites aldehyd zu Benzoësäure, indem es selbst zu Benzoësäure red. Resultat ist also, daß 2 Moll. Benzaldehyd und 1 Mol. O 2 M säure liefern oder mit anderen Worten, daß 1 Mol. Benzaldehyd verbraucht. Ist ein anderer Körper zugegen, der von dem wasserstoffsuperoxyd leichter oxydiert wird als Benzaldehyd Indigotinktur, so gibt jedes entstandene Mol. Benzoylwasserst oxyd die Hälfte des aufgenommenen O an den Indigo ab, indem zu Benzoësäure red. wird. Die Aufnahme von O ist in diesem doppelt so groß wie in dem ersteren, der aufgenommene O aber zur Hälfte auf den Benzaldehyd und zur Hälfte auf die Indigotinktur. Setzt man drittens dem Benzaldehyd einen Körper wie Essigsäureanhydrid, das gebildete Benzoylwasserstoffsuperoxyd in einen indifferenten Körper verwandelt, nämlich in Benzoylwasserst oxyd, so nimmt jedes Mol. Benzaldehyd 1 Mol. O auf, also auf soviel wie bei Anwendung von reinem Benzaldehyd. Den Vf. lieferte die Richtigkeit ihrer Theorie lieferten Vf. durch die quantitative Bestimmung des aufgenommenen O, ferner durch die vorübergehende Anwendung von Benzoylwasserstoffsuperoxyd bei der Oxydation des Benzaldehyds und endlich durch die Umwandlung eines Gemisches mol. Menge Benzoylwasserstoffsuperoxyd und Benzaldehyd bei gewöhnlicher Temperatur in reine Benzoësäure.

L. Vanino und E. Uhlfelder. Über organische Peroxyde teilung über organische Peroxyde<sup>1)</sup>. — Vf. beschreiben für sich ihnen dargestellte Peroxyde: *Monochloracetylperoxyd*,  $\text{CH}_3\text{CO}-\text{O}-\text{CO}-\text{CH}_2\text{Cl}$ , aus Monochloracetylchlorid mit  $\text{H}_2\text{O}_2$  in Ggw. von Natriumacetat, feine Nadeln, l. in allen organischen Solventen, Ausnahme von Gasolin, schm. bei 36° und zers. sich unter ohne Explosionerscheinung bei ungefähr 85°, explodiert durch oder Schlag, ebenso mit Al gemischt, mit  $\text{PbO}_2$ , S und  $\text{KClO}_4$  verpufft, es nur schwach beim Erhitzen auf dem Platinblech. *Trichloracetylperoxyd*, aus Trichloracetylchlorid mit  $\text{H}_2\text{O}_2$  in Ggw. von Natriumacetat, entstand nur in äußerst geringer Menge. *m*-Nitrobenzoylsuperoxyd,  $(\text{NO}_2)\text{C}_6\text{H}_4-\text{CO}-\text{O}-\text{O}-\text{CO}-\text{C}_6\text{H}_4(\text{NO}_2)$ , aus Benzoylsuperoxyd durch rauchender  $\text{HNO}_3$  und konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  oder aus *m*-Nitrobenzoylchlorid mit  $\text{H}_2\text{O}_2$  in alkalischer Lsg., Smp. 139°. *p*-Nitrobenzoylsuperoxyd, aus *p*-Nitrobenzoylchlorid mit  $\text{H}_2\text{O}_2$  in Ggw. von Pyridin, Smp. 151°.

<sup>1)</sup> Ber. 33, 1043—1051.



peroxyd,  $C_6H_4Br-CO-O-O-CO-C_6H_4Br$ , aus *o*-Brombenzoyl-  
mit  $H_2O_2$  in Ggw. von Pyridin, schöne, weiße, bei  $114^\circ$  ver-  
nadeln aus Essigester. *m*-Brombenzoylsuperoxyd, Smp.  $132^\circ$   
s. *p*-Brombenzoylsuperoxyd, verpufft bei  $152^\circ$ . Bei der Einw.  
on  $H_2O_2$  auf *o*-Jodbenzoylchlorid in Ggw. von Alkali entstand  
des erwarteten *o*-Jodbenzoylsuperoxyds eine mit der von  
y und V. Meyer<sup>1)</sup> beschriebenen isomere *Jodosobenzoësäure*,  
-COOH, feine, kleine Nadelchen aus W., Smp.  $228^\circ$ , gibt  
satz zu der ersteren Säure mit Essigsäureanhydrid keine

Wt.

et Reid. Die Hydrolyse von Säureamiden<sup>2)</sup>. — Im Anschluß  
Versuche<sup>3)</sup> hat Vf. die Verseifungsgeschwindigkeit gewisser  
e gegenüber HCl bzw.  $Ba(OH)_2$  geprüft. Berücksichtigt  
erbei folgende Verbb.: *Phenoxybenzamid* (Smp.  $130^\circ$ ), *o*-Di-  
lobenzamid, *p*-Methoxybenzamid, *p*-Äthoxybenzamid, *m*-Hydr-  
id, *m,p*-Jodbenzamid und *o*-Brombenzamid. Die erhaltenen  
demjenigen von Benzamid verglichen, zeigten, daß mit HCl  
in *m*- und *p*-Stellung substituiert sind, langsamer verseift  
Benzamid. *p*-Nitrobenzamid macht eine Ausnahme. Benz-  
o-Cl 33,3, o-OH 45,4, o-NO<sub>2</sub> 5,6, o-CH<sub>3</sub> 22,7, o-Br 17,7,  
1, o-NH<sub>2</sub> 17,8, o-J 11,0, o-OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub> 97,0, o-N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 12,0,  
p, p-Cl 208, m-NO<sub>2</sub> 204, p-NO<sub>2</sub> 245, p-OCH<sub>3</sub> 131, m-Br 218,  
n-NH<sub>2</sub> 185, p-NH<sub>2</sub> 198, p-OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub> 185, m-J 189, p-J 164,  
p-CH<sub>3</sub> 183. Für  $Ba(OH)_2$  wurden folgende Durchschnitts-  
geschwindigkeiten ermittelt: Benzamid 944, o-Cl 489, o-OH 60,  
o-Br 291, o-OCH<sub>3</sub> 528, o-N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 152, o-J 130, o-OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>  
H<sub>5</sub> 427, p-Cl 1800, m-NH<sub>2</sub> 885, p-NH<sub>2</sub> 178, m-Br 2820,  
m-CH<sub>3</sub> 752, p-CH<sub>3</sub> 623, m-J 2450, p-J 1590, m-OH 165,  
p, p-NO<sub>2</sub> 6300, p-OCH<sub>3</sub> 462. Diese Verseifungsgeschwindig-  
auch graphisch dargestellt.

Tr.

L. Wheeler. Untersuchungen über die Natriumsalze der  
Vf. suchte die relative Leichtigkeit festzustellen, mit welcher  
amide Na-Salze bilden, und durch Vergleich der Schnellig-  
licher unter gewissen Bedingungen metamere Amide der  
-C(=O, -H) und H-NH-C(=O-R) Salze bilden, zu be-  
eine stereochemische Interferenz sich in diesen Reihen  
acht. Es ergab sich, daß die Stärke der Säure nicht be-  
die Salzbildungsfähigkeit des entsprechenden Amids ist.  
sazität des Amids übt keinen bestimmenden Einfluß aus.  
hung, welche der beiden Hauptreihen, RNHCOH oder  
ir die Salzbildung günstiger ist, ergab, daß in den Salzen  
uerstoff gebunden ist. Die Reihenfolge, in welcher ver-  
ppen eine Verzögerung der Salzbildung bewirken, ist mit  
Stärke diese: -NO<sub>2</sub>, -J, -NH<sub>2</sub>, -CH<sub>3</sub>, -Cl, -OH, -OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>.  
Derivate der 2,4,6-Trimethylbenzoësäure sind ebenso wie  
orthosubstituierten Säuren sehr inaktiv in allen Rkk., bei

, 1354; JB. f. 1893, S. 1064 ff. — \*) Amer. Chem. J. 24,  
Daselbst 21, 284; vgl. JB. f. 1899, S. 1727. — \*) Amer. Chem.

welchen vermutlich eine Addition an die Ketogruppe stattgefunden hat, nun das 2, 4, 6-Trimethylbenzamid ebenso leicht ein Na-Salz bildet, das o-Toluamid, ohne daß bei dieser Rk. eine merkliche stereochemische Interferenz stattgefunden hat, sollte man annehmen, daß hier die Stereoisomerie eintrete und daß das Na an Stickstoff gebunden wäre. Wenn das Na an Sauerstoff gebunden, so müßte die Rk. in der Weise verlaufen, daß NaOH an die Ketogruppe addiert und darauf W. abgibt. Nun bildet aber sowohl dieses Amid, wie auch das 2, 4, 6-Tribrombenzamid, bei welchem die stereochemische Interferenz sehr stark ist, mit Alkali sehr leicht ein Additionsprod., wodurch es scheinlich wird, daß das Metall in den Na-Salzen der Amide an Stickstoff gebunden ist. Daß diese Alkaliadditionsprodd. die Elektrolyse von Alkalis an die Ketogruppe gebunden enthalten und nicht sauer sind, Mol.-Verbb. sind, folgt aus dem Verhalten des NaOH-Additionsprods. des Thioacetanilids gegen Benzoylchlorid, wobei sich Acetanilid und Thiobenzoesäure bilden. Dargestellt wurden die Na-Salze von Acetanilids, Acetanilids, Propionanilids, Benzamids, Methyl- und Ethylamids, Benzanilids, Benzoylbenzylamins, Oxindols, Phthalimidin, Oxamids, o-Formtoluids, o-Toluamids,  $\alpha$ -Formnaphtalids,  $\alpha$ -Naphthylamids, 2, 4, 6-Trimethylformanilids, 2, 4, 6-Trimethylbenzamid, d. Additionsprod. des 2, 4, 6-Trimethylbenzamid, sowie das K-Salz der NaOH-Additionsprod. des 2, 4, 6-Tribrombenzamid und das Additionsprod. des Thioacetanilids. Schließlich wurde noch die Reaktion von Dimethylamin auf das Säurechlorid des 2, 4, 6-Tribrom-Naphthylbenzamid,  $C_6H_2Br_3CON(CH_3)_2$ , erhalten, farblose Prismen, Schmp. 86°, bildet kein NaOH-Additionsprod.

Adolf Jolles. Beiträge zur Kenntnis der Hippursäure<sup>1)</sup>. — Der Glycocoll ester  $KMnO_4$  sofort entfärbt, ist das Glycocoll in saurer Lösung gegen  $KMnO_4$  äußerst widerstandsfähig. Der Grund hierfür

ist die ringförmige Struktur  $NH_2-CH_2-CO-O$  zu suchen. Ebenso ist die ringförmige Struktur besitzende Kreatinin gegen  $KMnO_4$  widerstandsfähig. Da das Glycocoll im tierischen Körper bei Abwesenheit von Benzoesäure vollständig zu Harnstoff oxydiert wird, ist anzunehmen, daß es hier in dem Augenblicke, wo es durch Spaltung entsteht, oxydiert wird. Vf. konnte nachweisen, daß Hippursäure bei gleichzeitiger Oxydation mit  $H_2SO_4$  und Oxydation mit  $KMnO_4$  Harnstoff liefert.

Adolf Jolles. Über die Oxydation der Hippursäure zu Harnstoff. — Vf. zeigte, daß die Hippursäure beim Kochen mit  $KMnO_4$  quantitativ zu Harnstoff oxydiert wird.

L. Rügheimer. Die Konstitution des Hippuroflavins<sup>2)</sup>. — Gegenüber der von Erlenmeyer jun.<sup>3)</sup> für das Hippuroflavin vorgestellten Formel an seiner für dasselbe früher<sup>4)</sup> angenommenen Formel, wobei er die Ansicht vertritt, daß das Imidchlorid,  $=NCHClCOOC_2H_5$ , die Muttersubstanz des Hippuroflavins ist.

Henry L. Wheeler und Treat B. Johnson. Über das Verhalten von Acylthioncarbaminsäureestern gegen Alkyljodide und Am

<sup>1)</sup> Pflügers Archiv 82, 553—558; Ref. Chem. Centr. 77, II.

<sup>2)</sup> Ber. 33, 2834—2837. — <sup>3)</sup> Ann. Chem. 312, 81—90. — <sup>4)</sup> Dasselb. JB. f. 1899, S. 1799. — <sup>5)</sup> Ann. Chem. 287, 50; JB. f. 1895, S. 24.



thiokohlensäureester, acyklische Benzoylpseudoharnstoffe und Harnstoffe<sup>1)</sup>. — Vff. untersuchten das Verhalten einiger Acetylthioncarbaminsäureester gegen Alkyljodide und organische Basen. Bei es ihnen gelang, eine Reihe von *Benzoylimidothiokohlensäureestern*,  $C_6H_5CO-N=C(-SR, -OR)$ , von *Acylpseudoharnstoffäthern*,  $C_6H_5CO-N=C(-NRR', -OR)$ , und von *Benzoylharnstoffen*,  $C_6H_5CONHCH_3$ , zu erhalten. Die *Acylthioncarbaminsäureester* wurden durch Erhitzen von Acylrhodaniden mit Alkoholen erhalten. Sie zeigten eine Neigung, sich bei Ggw. von Alkyljodiden umzulagern. Eine Umlagerung fand nur statt bei den Acetyl- und Benzoylmethylthioncarbaminsäureester die Thioncarbaminsäureester die Thioncarbaminsäureester. Während Wheeler und Barnes<sup>2)</sup> gezeigten, daß Thioncarbaminsäureester von mehr oder weniger positivem Charakter sind, während sie sich gegen organische Basen ganz indifferent verhalten. Vff., daß die negativen Benzoylthioncarbaminsäureester gerade umgekehrt verhalten. Dieselben reagieren mit  $NH_3$  zu primären oder sekundären organischen Base Additionsprodukten, wahrscheinlich nach der Formel  $C_6H_5CO-NH-C(-SH, -CH_3)$  konstituiert sind. Im weiteren untersuchten Vff. die Umlagerung von Alkyljodiden auf die Na- bzw. K-Salze der Benzoylthioncarbaminsäureester entstehenden *Benzoylimidothiokohlensäureester*, bisher nur einer bekannt war. Dieselben liefern beim Erhitzen mit organischen Basen *Acylpseudoharnstoffester*, die beim Erhitzen mit kalter, wäss. HCl die entsprechenden *Acylharnstoffe* geben. Hydrazin bilden die Acylthioncarbaminsäureester nicht die Pseudoharnstoffe bzw. Pseudosemicarbazidsäureester, sondern Verbb., und zwar *Alkylxytriazole*. *Acetylthioncarbaminsäureester*,  $CH_3CO-NHCS-OCH_3$ , Kristalle aus P.Ä., Smp. 79°; mit  $CH_3J$  in den *acetylthiolcarbaminsäuren Methylester*,  $CH_3CO-SCH_3$ , über, feine Nadeln, ll. in A. und sd. W., schwer l. in W., Smp. 145,5 bis 146°. *Acetylthioncarbaminsäure-Äthylester*,  $CH_3CO-NHCS-OC_2H_5$ , Prismen, ll. in A. und Bzl., schwer l. in W., Smp. 100 bis 101°, ließ sich nicht in die isomere Thiolverb. umlagern. *Benzoylthioncarbaminsäure-Methylester*,  $C_6H_5CO-NHCS-OCH_3$ , verd. A., Smp. 97°, wird mit  $CH_3J$  in den *Benzoylthiolcarbaminsäure-Methylester*,  $C_6H_5CO-NHCO-SCH_3$ , umgelagert, schöne, farblose Nadeln, Smp. 152 bis 153°. *Benzoylthioncarbaminsäure-Äthylester*,  $C_6H_5CO-NHCS-OC_2H_5$ , farblose Nadeln aus verd. A., Smp. 73°; mit  $C_2H_5J$  nicht um. *Benzoylcarbaminthioglycolat*,  $C_6H_5CONHCO-SCH_2COOH$ , aus Benzoylthioncarbaminsäure mit Chloressigsäure, farblose Nadeln aus verd. A., Smp. 169°; mit  $NH_3$  in alkoh. Lsg. *Benzoylharnstoff*,  $C_6H_5CONHCH_3$ , Tafeln, Smp. 214 bis 215°. *Dibenzoylthioncarbaminsäure*,  $C_6H_5CO)_2NCS-OCH_3$ , farblose Tafeln aus P.Ä., Smp. 81°; mit Phenylhydrazin *Benzoylphenylhydrazin*, Smp. 166 bis

Chem. J. 24, 189—221. — <sup>2)</sup> Dasselbst 22, 141; JB. f. 1899,

167°. *Thiolcarbaminsäure-Methylenester*,  $\text{H}_2\text{NCO}-\text{SCH}_2\text{S}-\text{CO}$   
Xanthogenamid mit Methylenjodid, kleine Kristalle, Smp. 168°.  
*Thiolcarbaminsäure-Äthylenester*, Smp. 231 bis 232°. *Thio-*  
*säure-Trimethylenester*,  $\text{H}_2\text{NCO}-\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{S}-\text{CONH}_2$ , aus  
amid mit Trimethylenbromid, Tafeln, sll. in A., schwer l. in  
177 bis 179°. *Benzoylpseudothylharnstoff*,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}-\text{N}=\text{C}(-\text{NH}_2)$   
aus Benzoylthioncarbaminsäure-Äthylester mit  $\text{NH}_3$ , lange, na  
Prismen, Smp. 74 bis 75°, wird durch verd.  $\text{HCl}$  in *Benzo-*  
Smp. 214 bis 215°, übergeführt. *Au-Doppelsalz*,  $[\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}-\text{N}=\text{C}(-\text{OCH}_2\text{H}_5)] \cdot \text{HCl} \cdot \text{AuCl}_3$ , feine, hellgelbe Nadeln, schwer l. in  
gegen 140°. *Benzoyldiisobutylthioharnstoff*,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CONHCS}$   
aus Benzoylthioncarbaminsäure-Äthylester mit Diisobutylami  
handeln des Prod. mit  $\text{HCl}$ , farblose Prismen, Smp. 130 bis  
*isobutylbenzamid*,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}-\text{N}(\text{C}_4\text{H}_9)_2$ , starke Prismen, Smp. 65°  
*diisoamylharnstoff* zu erhalten, gelang nicht. *Benzoylbenz-*  
 $\text{C}_6\text{H}_5\text{CONHCONHCH}_2\text{C}_6\text{H}_5$ , mit Benzylamin, abgeplattete  
Smp. 89°. *Benzoylphenylharnstoff*,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CONHCONHC}_6\text{H}_5$ ,  
Kristallmasse, Smp. 202 bis 203°. *Benzoyl-p-tolylharnstoff*,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CONHCH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$ , kleine Prismen, Smp. 80 bis 81°.  *$\alpha\beta$ -Benzo-*  
*harnstoff*,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CONHCONHC}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_2$ , mit 2,4-Dimethyla  
215 bis 217°. *Benzoyl-p-methoxyphenylharnstoff*,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}$   
 $\text{C}_6\text{H}_4\text{OCH}_3$ , mit p-Anisidin, farblose Prismen, Smp. 216 bis 218°.  
 *$\alpha$ -naphthylharnstoff*,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CONHCONHC}_{10}\text{H}_7$ , mit  $\alpha$ -Naphtyla  
lose Prismen, Smp. 165 bis 166°. *Benzoyl- $\beta$ -naphthalid*,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}$   
mit  $\beta$ -Naphtylamin, kleine Nadeln, Smp. 156°. *Dibenzoyl-*  
*harnstoff*,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CONHCONHC}_6\text{H}_4\text{NHCONHCOC}_6\text{H}_5$ , mit o  
diamin, rautenförmige Kristalle, Smp. 235°. *1,5-Diphenyl-3-*  
*azol*,  $\text{C}_{15}\text{H}_{13}\text{N}_3\text{O}$ , aus Benzoylthioncarbaminsäure-Methylester r  
hydrazin, farblose Nadeln aus verd. A., Smp. 85 bis 86°,  
Kochen in alkoh. Lsg. mit konz.  $\text{HCl}$  *1,5-Diphenyl-3-triazolon*.  
*5-methyl-3-äthoxytriazol*,  $\text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{N}_3\text{O}$ , aus Acetylthioncarb  
Äthylester mit Phenylhydrazin, lange, starke Prismen, Smp. 4  
*Benzoylimidothiokohlensäure-Diäthylester*,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CON}=\text{C}(-\text{SC}_2\text{H}_5)_2$   
farbloses Öl, Sdp.<sub>19</sub> 209 bis 212°. *Benzoylimidothiokohlensäure-*  
*ester*,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CON}=\text{C}(-\text{SCH}_3, -\text{OCH}_3)$ , Öl. *Benzoylimidok-*  
*Methylthioläthylester*,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CON}=\text{C}(-\text{SC}_2\text{H}_5, -\text{OCH}_3)$ , Öl, S  
*Benzoylimidokohlensäure-Methylthiolisopropylester*,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CON}=\text{C}(-\text{OCH}_3)$ , Öl, gibt mit  $\text{HCl}$  *Benzoylthiolcarbaminsäure-Isop-*  
 $\text{C}_6\text{H}_5\text{CONHCOSC}_3\text{H}_7$ , farblose Prismen, Smp. 136 bis 137°.  
*imidokohlensäure-Methylthiolisobutylester*,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CON}=\text{C}(-\text{SC}_4\text{H}_9)$   
Öl, gibt mit  $\text{HCl}$  *Benzoylthiolcarbaminsäure-Isobutylester*,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CONHCOSC}_4\text{H}_9$ , dünne Tafeln oder Schuppen, unl. in W., ll. in Bzl.  
bis 117°. *Benzoylimidokohlensäure-Methylthiolisoamylester*,  
 $=\text{C}(-\text{SC}_5\text{H}_{11}, -\text{OCH}_3)$ , Öl, gibt mit  $\text{HCl}$  nicht den erwart  
carbaminsäure-Ester, sondern den Benzoylthioncarbaminsäu  
ester vom Smp. 96°. *Benzoylpseudomethylharnstoff*,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}-\text{N}=\text{C}(-\text{OCH}_3)$ , aus Benzoylimidokohlensäure-Methylthiolisoprop  
alkoh.  $\text{NH}_3$ , Smp. 77°, gibt mit 20% iger  $\text{HCl}$  *Benzoylharn-*  
214°. *Benzoylpseudomethyläthylharnstoff*,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}-\text{N}=\text{C}(-\text{OCH}_3)$ , mit einer 33% igen Äthylaminlsg., Öl, gibt mit  $\text{HCl}$   $\alpha$



harnstoff,  $C_6H_5CONHCONHC_2H_5$ , lange, nadelförmige Prismen P. Ä., Smp.  $114^\circ$ . Benzoylpseudomethylisobutylharnstoff,  $C_6H_5CO(-NHC_4H_9, -OCH_3)$ , mit Isobutylamin, Öl, gibt mit HCl Benzoylthylharnstoff,  $C_6H_5CONHCONHC_4H_9$ , lange, feine Prismen, Smp. Benzoylpseudomethyl-diisoamylharnstoff,  $C_6H_5CO-N=C[-N(C_5H_{11})_2, H_3]$ , bildete sich nicht aus Benzoylimidothiolkohlenensäure-Methylester Diamylamin. Benzoylpseudomethylphenylharnstoff,  $C_6H_5CO-N=C(-HC_6H_5, -OCH_3)$ , mittels Anilins, nicht unzersetzt destillierendes Öl, mit HCl Benzoylphenylharnstoff vom Smp. 202 bis  $203^\circ$ . Benzoyl-äthylphenylharnstoff,  $C_6H_5CO-N=C(-NHC_6H_5, -OC_2H_5)$ , aus dem Diäthylester mit Anilin, hellgelbes Öl. Benzoylpseudomethyl-m-chlor-ylharnstoff,  $C_6H_5CO-N=C(-NHC_6H_4Cl, -OCH_3)$ , mittels m-Chlor-ams, gibt mit HCl Benzoyl-m-chlorphenylharnstoff,  $C_6H_5CONHCOC_6H_4Cl$ , Nadeln, Smp. ungefähr  $200^\circ$ . Benzoylpseudomethyl-m-nitro-ylharnstoff,  $C_6H_5CO-N=C[-NHC_6H_4(NO_2), -OCH_3]$ , mittels m-Nitro-ams, gibt mit HCl Benzoyl-m-nitrophenylharnstoff,  $C_6H_5CONHCOC_6H_4(NO_2)$ , feine, kurze Nadeln, unl. in W. und Chlf., schwer l. in Bzl., Smp. 231 bis  $232^\circ$ . Benzoylpseudomethylpseudocumylharn- $C_6H_5CO-N=C[-NHC_6H_2(CH_3)_3, -OCH_3]$ , mittels Pseudocumidins, mit HCl Benzoylpseudocumylharnstoff,  $C_6H_5CONHCOC_6H_2(CH_3)_3$ , sehr feine, lange Nadeln, Smp.  $207^\circ$ . Bei der Einw. endlich von Anilin auf Benzoylimidokohlenensäure-Methylthiolisobutylester wurde ein purpurrotes Öl erhalten, welches aber mit HCl kein festes Prod. te.

Wz.

H. v. Pechmann. Über die Spaltung des Benzenylmethylimid-<sup>1)</sup>. — Während das Benzenylphenylimidchlorid,  $C_6H_5-CCl=N$ , ohne Zers. flüchtig ist, fand Vf., daß das aliphatisch-substituierte Benzenylmethylimidchlorid <sup>2)</sup>,  $C_6H_5-CCl=N-CH_3$ , bei der Dest. nach der Zersetzung:  $C_6H_5-CCl=N-CH_3 = C_6H_5CN + CH_3Cl$  in Benzonitril und Methylchlorid zerfällt, wobei das erstere noch teilweise zu Kyanphenin polymerisiert wird. Hieraus folgt, daß aliphatisch substituierte Imide einer aromatischen Säure bei höherer Temperatur in Chloralkylbenzonitril zerfallen, welches teilweise polymerisiert wird, zer-

Wz.

Henry L. Wheeler. Über die Umlagerung von Imidoestern. II. Mitteilung <sup>3)</sup>. — Im Verfolg seiner Untersuchungen <sup>4)</sup> über die Umlagerung von Imidoestern fand Vf., daß die Imidoester von Pinner mit Methyläthyljodid auch bei gewöhnlicher Temperatur nur langsam reagieren. Bei Benzenylimidoestern entstehen neben dem Alkylamid stets Benzamid und Benzonitril. Isobutyljodid liefert als Hauptprod. Benzamid und Isobutyläthyljodid. Bei Methyl- und Äthyljodid verläuft dagegen die Hauptreaktion nach der Gleichung:  $C_6H_5-C(=NH, -OC_2H_5) + CH_3J = C_6H_5-C(-NHCH_3, -OC_2H_5) + C_2H_5J$ . Bei der Einw. von Äthyljodid auf Benzenylimidoäthylester wurde das erwartete Diäthylbenzamid nicht erhalten. Bei der Einw. von tertiären Alkyljodiden auf die acyclischen Imidoester finden 3 Hauptreakt.

1. Eine Verschiebung der Alkylgruppe vom Sauerstoff zum Stickstoff.
2. die Bildung von HJ, welcher mit unangegriffenem Imidoester

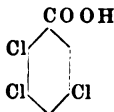
<sup>1)</sup> Ber. 33, 611—612. — <sup>2)</sup> Ber. 28, 2367; JB. f. 1895, S. 1593. — <sup>3)</sup> Ber. Chem. J. 23, 135—150. — <sup>4)</sup> Daselbst 21, 185; JB. f. 1899, S. 1603.





zoesäuren bei gewöhnlicher Temperatur bildeten sich NO, zoesäure und Methylnitrat (aus den Methylamiden) bzw. amin (aus den Dimethylamiden). Die Smp. der hier unterb. entsprechen durchweg den an analogen Verbb. beob. Derivate der *o*-Chlorbenzoesäure, Smp. 140°: *Chlorid*, Sdp.<sub>773</sub> 229 bis 230°. *Methylester*, Sdp.<sub>762,4</sub> 234 bis 235°. 141°. *Monomethylamid*, monokline Tafeln, Smp. 121,5°. , farblose Fl., Sdp.<sub>14</sub> 159°. 2-Chlor-5-nitrobenzoesäure, *Chlorid*, fester Körper, Sdp.<sub>11</sub> 157 bis 158°. *Methylester*, monokline Nadeln, Smp. 73°. *Amid*, farblose, monokline Nadeln, *Monomethylamid*, farblose, rhombische Nadeln, Smp. 174°. , monokline Kristalle, Smp. 124,5°. *Derivate der m*-Chlor-Smp. 158°: *Chlorid*, Sdp. 222°. *Methylester*, Smp. 21°, *Amid*, Smp. 134,5°. *Monomethylamid*, monokline Nadeln, *methylamid*, rhombische Tafeln, Smp. 61°. 3-Chlor-6-nitro-Smp. 138°. *Chlorid*, Sdp.<sub>17</sub> 167°. *Methylester*, große, mono-Smp. 48,5°. *Amid*, triklone Nadeln, Smp. 154°. *Monoeine*, kleine, weiße Nadeln, Smp. 134°. *Dimethylamid*, Smp. *ivate der p*-Chlorbenzoesäure, Smp. 236,5°: *Chlorid*, Sdp.<sub>18</sub> *hylester*, Smp. 43°. *Amid*, Smp. 179°. *Monomethylamid*, *klone Nadeln*, Smp. 161°. *Dimethylamid*, monokline Nadeln, *Chlor-3-nitrobenzoesäure*, Smp. 181,5°. *Chlorid*, Smp. 51°, *s* 170,5°. *Methylester*, weiße, monokline Nadeln, Smp. 83°. , monokline Nadeln, Smp. 156°. *Monomethylamid*, mono-Smp. 135,5°. *Dimethylamid*, große, tafelförmige, rhombische o. 113,5°. Wt.

Edward Matthews. Trichlorbenzoesäure<sup>1)</sup>. — Vf. erhielt der Einw. von alkoh. NaOH auf Benzonitrilhexachlorid Gemische von Trichlorbenzoesäuren durch fraktionierte der Ba-Salze eine neue *Trichlorbenzoesäure*, welcher er die Konstitution zuschreibt. Er stellte folgende elben dar: *Trichlorbenzoesäure*,  $C_6H_2Cl_3COOH$ , aus W., Smp. 163°. *Nitril*,  $C_6H_2Cl_3-CN$ , von Chinolin auf Benzonitrilhexachlorid, lange, nde Nadeln aus verd. A., Smp. 87°. *Ba-Salz*,  $(C_6H_2Cl_3COO)_2Ba \cdot 3H_2O$ . *Sr-Salz*,  $(C_6H_2Cl_3COO)_2Sr \cdot 3H_2O$ . *Ca-Salz*,  $(C_6H_2Cl_3COO)_2Ca \cdot 4H_2O$ . *Ag-Salz*,  $C_6H_2Cl_3COOAg$ . *Chlorid*, Smp. 36°. *Amid*,  $C_6H_2Cl_3CONH_2$ , kleine Nadeln, Smp. *Äthylester*,  $C_6H_2Cl_3COOC_2H_5$ , mit Wasserdampf flücht. Wt.



Co. in Biebrich a. Rh. Verfahren zur Darstellung einer *o*-chlorbenzoesäure. [D. R.-P. Nr. 106510]<sup>2)</sup>. — Durch *o*-Chlorbenzoesäure in schwefelsaurer Lsg. erhält man eine *chlorbenzoesäure* vom Smp. 199 bis 200°. Vorteilhaft wird bei mäßiger Temperatur, das zweite NO<sub>2</sub> bei einer Tem- 50° eingeführt. Das neue Prod. soll Verwendung finden ng von neuen Ausgangsmaterialien zur Darst. von Farb- Oett.

Walter J. Elliot. Einwirkung von Chloroform und o-Amidobenzoësäure<sup>1)</sup>. — Ähnlich wie auf m-Amidobenzoësäure Chlf. und KOH auch auf o-Amidobenzoësäure ein unter Bildung von Aldehydo-o-amidobenzoësäure, welche aber im freien Zustande erhalten werden konnte, sondern nur in Gestalt ihres Phenylhydrazone bzw. Semicarbazons. Phenylhydrazon der Aldehydo-o-amidobenzoësäure,  $\text{NH}_2\text{—C}_6\text{H}_5(\text{COOH})\text{—CH=N—NH—C}_6\text{H}_5$ , durch Einw. von Phenylhydrazin in essigsaurer Lsg. auf das Einw.-Prod. von Chlf. und KOH auf o-Amidobenzoësäure, kleine, gelbe Nadeln, unl. in W., ziemlich l. in A., Smp. 230°. Ba-Salz,  $(\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_2)_2\text{Ba}$ , gelber, kristallinischer Niederschlag. Ag-Salz,  $\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_2\text{Ag}$ , hellgelber Niederschlag. Semicarbazon der Aldehydo-o-amidobenzoësäure,  $\text{C}_9\text{H}_{10}\text{N}_4\text{O}_3$ , mit salzsaurer Salzsäure azid, grünlichgelbe, mikroskopische Kristalle, unl. in W., Smp. 246°.

L. Preuss und A. Binz. Darstellung von Anthranilsäure aus o-Nitrotoluol<sup>2)</sup>. — Vff. wiesen darauf hin, daß schon bei der Einw. von KOH in alkoh. Lsg. auf o-Nitrotoluol in der Kälte Anthranilsäure entsteht. Ohne Anwendung von A. als Lösungsmittel verläuft die Einw. auf o-Nitrotoluol äußerst stürmisch. Am zweckmäßigsten verläuft die Darst. der Anthranilsäure in der Weise, daß man 1 Tl. o-Nitrotoluol mit 1 Tl. KOH und  $\frac{1}{2}$  Tl. W. 5 Stdn. am Rückflußkühler umwandelt. Umwandlung des o-Nitrotoluols in Anthranilsäure unter der Einw. des KOH geht ohne Vermittelung des Luftsauerstoffs vor sich.

Badische Anilin- und Sodafabrik in Ludwigshafen. Verfahren zur Darstellung von Anthranilsäure aus o-Nitrotoluol [D.R.-P. Nr. 114839]<sup>3)</sup>. — Durch Behandlung von o-Nitrotoluol mit alkalischen Erden unter Zusatz von W. (unter Druck) oder A. (am Rückflußkühler) bis zum Verschwinden des o-Nitrotoluols erhält man Anthranilsäure. Zur Vervollständigung der Rk. behandelt man die Fl. mit  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ . Die Anthranilsäure wird in bekannter Weise isoliert.

Ernst Erdmann und Hugo Erdmann in Halle a. S. zur Darstellung eines Riechstoffs: Anthranilsäuremethylester [D.R.-P. Nr. 110386]<sup>4)</sup>. — Durch Einw. von Mineralsäuren auf die m- oder p-Methylester der Anthranilsäure in Lsg. von Anthranilsäure und Zerlegung des entstandenen Esters durch Soda erhält man den Methylester der Anthranilsäure. Isoliert in großen, flächenreichen Kristallen, Smp. 23,5°, Sdp.<sub>11</sub> 1,163; ll. in Mineralsäuren, A., Ä. und anderen organischen Lösungsmitteln, ziemlich schwer l. in W. Zufolge seines orangeblauen Geruchs soll das Prod. in der Parfümerie Verwendung finden.

Ernst Erdmann und Hugo Erdmann in Halle a. S. zur Darstellung von Anthranilsäuremethylester. [D.R.-P. Nr. 110386]. — Man läßt auf Acetantranilsäure als Ausgangsprod. Methylester einwirken, oder aber man behandelt das Silbersalz der Anthranilsäure mit Methylhalogen. Die Gewinnung des reinen Esters aus dem Rohprodukt geschieht in bekannter Weise.

<sup>1)</sup> Chem. Soc. J. 77, 213—216. — <sup>2)</sup> W. J. Elliot, Chem. Soc. J. 1900, 1513; JB. f. 1898, S. 1240. — <sup>3)</sup> Zeitschr. angew. Chem. 1900, 1513. — <sup>4)</sup> Patentbl. 21, 1475. — <sup>5)</sup> Daselbst, S. 665. — <sup>6)</sup> Daselbst, S. 665.



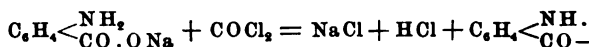
Walbaum. Über das Vorkommen von Methylantranil-  
 r im Mandarinenöl<sup>1)</sup>. — Vf. wies in dem Mandarinenöl,  
 hte von *Citrus madurensis* Loureiro, das Vorhandensein  
*anilsäure-Methylester* nach. Die durch Verseifen desselben  
 e erwies sich infolge ihrer Überführung in *Methylanilin*  
*midobenzoësäure*, welche die  $\text{CH}_3$ -Gruppe in der  $\text{NH}_2$ -  
 und wurde durch ihre Nitroso-, Acetyl- und Benzoyl-  
*antranilsäure* erkannt. *Methylantranilsäure-Methylester*,  
 ),  $(-\text{COOCH}_3)$ , Sdp.<sub>13</sub> 130 bis 131°, Smp. 18,5 bis 19,5°,  
*thylantranilsäure*<sup>2)</sup>,  $\text{C}_8\text{H}_9\text{NO}_2$ , weiße, prismatische, in  
 cierende Kristalle, Smp. 179°. *Methylanilin*, Sdp.<sub>75</sub> 192°,  
 Smp. 101°. Dinitromethylanilin, Smp. 175°. *Nitroso-*  
*säure*, Smp. 127°. *Acetylmethylantranilsäure*, Smp. 186°. *an-*  
*trilsäure*, Smp. 161 bis 162°. Wt.

and H. Hof. Über Chloryl- und Bromylphtalimid und  
 ang in Isatosäureanhydrid und Acetylantranil<sup>3)</sup>. — Bei  
 Na-Alkoholat auf Chloryl- und Bromylphtalimid erhält  
 r Konz. der Alkoholatlg. entweder einen neutralen Ester  
 anilsäure oder einen Harnstoff von der Formel  $\text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_6$ .  
 n mit weiterem Na in alkoh. Lsg. gehen die neutralen  
 oxantranilsäure in die sauren Ester über, welche sich  
 en mit den von G. Schmidt<sup>4)</sup> durch Einw. von Methyl-  
 ol auf Isatosäure neben Anthranilsäureestern dargestellten  
 n von Niementowski und Kozánski<sup>5)</sup> durch Einw.  
 säureester auf Anthranilsäureester erhaltenen Körper,  
 $(-\text{NHCOOC}_2\text{H}_5)$ . Durch Erhitzen mit Acetylchlorid wird  
 oxantranilsäure-Äthylester in Isatosäureanhydrid über-  
 ochen mit Essigsäureanhydrid liefert er Acetylantranil.  
 n Na-Alkoholaten geht das Isatosäureanhydrid zunächst  
 der Carboxantranilsäure über, welche dann schon durch  
 lsäureester übergeführt werden. *Bromylphtalimid*,  $\text{C}_6\text{H}_4$   
 NBr, durch Eintragen einer alkalischen Phtalimidlg. in  
 altes Gemisch von Br und W., schöne Nadeln aus Bzl.,  
 107°. *Chlorylphtalimid*,  $\text{C}_6\text{H}_4(-\text{CO}-, -\text{CO}-)\text{NCl}$ , durch  
 Cl-Gas in mit Eis gekühltes W., in welches man eine  
 imidlg. entropfen läßt, so daß Cl immer im Überschuß  
 farblose Nadeln aus Bzl., Smp. 183 bis 185°. *Carbox-*  
*Dimethylester*,  $\text{C}_6\text{H}_4(-\text{COOCH}_3, -\text{NHCOOCH}_3)$ , durch Einw.  
 lat auf Bromyl- bzw. Chlorylphtalimid; große, derbe Kri-  
 oin, ll. in Ä., A., Ligroin, Smp. 60 bis 61°, Sdp.<sub>12</sub> 165 bis  
*antranilsäure-Diäthylester*, harte, derbe Kristalle aus Bzl.  
 . in Ä., Bzl., Ligroin, Smp. 43 bis 44°, Sdp.<sub>10</sub> 174°. *Harn-*  
 $(-\text{OCH}_3)-\text{NH}-\text{CO}-\text{NH}-\text{CO}(\text{COOCH}_3)\text{C}_6\text{H}_4$ , ll. in Chlf.,  
 Toluol, unl. in Ä., Bzl., Ligroin, Smp. 142 bis 143°. *Saurer*  
*ilsäure-Äthylester*, feine Nadeln, Smp. 126° unter Zers.

hem. [2] 62, 135—140. — <sup>2)</sup> G. Fortmann, J. pr. Chem. [2]  
 1897, S. 2593. — <sup>3)</sup> Ber. 33, 21—29. — <sup>4)</sup> J. pr. Chem. [2]  
 36, 370; JB. f. 1884, S. 897; f. 1887, S. 2020. — <sup>5)</sup> Ber. 22,  
 39, S. 1669.

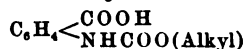
*Isatosäureanhydrid*, schöne, quadratische, nach Messungen dem monoklinen Kristallsystem angehörende Tafeln aus Acetonsäure durchsichtige, bei 240° sich zers. Kristalle aus A. *Acetylanthranilsäure-Methylester*, Smp. 79 bis 80°, Sdp.<sub>13</sub> 148 bis 149°. *Anthranilsäure-Amylester*, Sdp.<sub>13</sub><sup>14</sup> 169 bis 170°. *Anthranilsäure-Isobutylester*, farblose, 156 bis 157°.

Ernst Erdmann in Halle a. S. Verfahren zur Darstellung von Isatosäure. [D. R.-P. Nr. 110577]<sup>1)</sup>. — Durch Einw. von Anthranilsäure oder deren Salze bei 100° und darüber entsteht Isatosäure:



Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer u. Co. in Elberfeld. Verfahren zur Darstellung von Isatosäure. [D. R.-P. Nr. 110577]. — Durch Einw. von Acetylchlorid auf Carboxyalkylanthranilsäure erhält man in fast quantitativer Ausbeute die *Isatosäure*.

Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer u. Co. in Elberfeld. Verfahren zur Darstellung von Carboxyalkylanthranilsäuren. [D. R.-P. Nr. 110577]. — Man erhält die sauren *Carboxyanthranilsäurealkylester*:



in fast quantitativer Ausbeute durch Einw. von alkoh. Alkylat (durch Einw. von K- oder Na-Alkylat in verd. alkoh. Lösung substituierter Halogenverbindungen des Phthalimids entstehend) *anthranilsäuredialkylester*.

D. Vorlaender und E. Mummé. Über Anilidiessiganthranilsäure<sup>4)</sup>. — Die bei der Darst. der Phenylglycin-o-carboxyanthranilsäure, Chloressigsäure und Soda in geringer Menge Anilidiessig-o-carbonsäure (*Diessiganthranilsäure*) wird leicht von Chloressigsäure in neutraler Lsg. und auch beim Kochen Lsgg. von phenylglycincarbonsäurem und chloressigsäurem. Sie bildet einen neutralen *Trimethylester*, reagiert nicht mit FeCl<sub>3</sub> und gibt in alkoh. Lsg. mit FeCl<sub>3</sub> keine Färbung. Beim Einw. von Alkalilauge bildet sie ein Indoxylderivat, welches durch Einw. von salzsaurem Lsg. mit FeCl<sub>3</sub> in einen indigoartigen, Wolle im Grünblau färbenden Farbstoff übergeht. Durch Änderung der Bedingungen erhält man verschieden gefärbte Körper, von denen Wolle violett anfärbt. Der Trimethylester gibt bei der Einw. mit Na-Alkoholat einen bei 36° schmelzenden *Methylester der Indoxyldiessiganthranilsäure*, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>[-C(OH)=, -N(CH<sub>2</sub>COOH)-]C-COOCH<sub>3</sub>. *Anthranilsäure*, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>[-COOH, -N(-CH<sub>2</sub>COOH, -CH<sub>2</sub>COOH)-]C-COOH. Tafeln oder Blättchen aus W., Smp. ungefähr 212° unter Zersetzung. *Trimethylester*, C<sub>11</sub>H<sub>8</sub>NO<sub>6</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, Smp. 62°.

Alfred Einhorn in München. Verfahren zur Darstellung von Glycocollderivaten aromatischer Amido- und Amidooxyacidsäuren. [D. R.-P. Nr. 106502]<sup>5)</sup>. — Durch Einw. von NH<sub>3</sub> oder Am

<sup>1)</sup> Patentbl. 21, 759. — <sup>2)</sup> Daselbst, S. 1279. — <sup>3)</sup> Daselbst, S. 1279. — <sup>4)</sup> Ber. 33, 3182—3183. — <sup>5)</sup> Patentbl. 21, 155.



Chloracetylchlorid und Amido- oder Amidooxycarbonsäureester  
 undenen Chloracetylderivate erhält man *Glycocollderivate* der all-  
 g. Formel  $R \begin{smallmatrix} \text{NH.CO.CH}_2.\text{NX}_2 \\ \text{CO.O.R}' \end{smallmatrix}$  (R bedeutet ein aromatisches  
 Radikal, R' ein Alkyl). In der Patentschrift ist eine große Zahl der  
 Acetylderivate der Amido-(bzw. Amidooxy-)carbonsäureester und  
 daraus dargestellten Glycocollderivate beschrieben. Die neuen Prodd.  
 in W. mit neutraler Rk. l. Salze und eignen sich daher auch vor-  
 zugsweise für subcutane Injektion. — Nach einem weiteren Patent des-  
 selben unter demselben Titel [D. R.-P. Nr. 108871]<sup>1)</sup> kann man auch  
 aus Carbonsäuren selbst ausgehen und das schließlich erhaltene  
 Acetyl-esterifizieren.

Oett.

Chemische Anilin- und Sodafabrik in Ludwigshafen a. Rh.  
 Verfahren zur Darstellung von Phenylglycin-o-carbonsäure. [D. R.-P.  
 1067]<sup>2)</sup>. — Erhitzt man das Gemisch von Anthranilsäure, deren  
 Salze oder Estern mit Polyhydroxylverbind. der Fettreihe und Ätzkali  
 bis zur Bildung von Indigoleukokörpern [Patent Nr. 105569]<sup>3)</sup>,  
 so erhält man die Alkalisalze der *Phenylglycin-o-carbonsäure*. Die  
 Freisetzung der freien Amidosäure erfolgt im allgemeinen durch vor-  
 zugsweise Neutralisation der wäss., eventuell einzuengenden Lsg. Oett.

Farbwerke vorm. Meister, Lucius u. Brünig in Höchst a. M.  
 Verfahren zur Darstellung von neutralen Estern der Phenylglycin-o-  
 carbonsäure. [D. R.-P. Nr. 111911]<sup>4)</sup>. — Durch Einw. der Ester der  
 Essigsäure auf die Ester der Anthranilsäure mit oder ohne Zusatz  
 von kohlensauren oder essigsauren Alkalien werden neutrale  
 Ester der *Phenylglycin-o-carbonsäure* erhalten.

Oett.

Dr. Vorlaender und R. von Schilling. Isomere Estersäuren der  
 Phenylglycin-o-carbonsäure<sup>5)</sup>. — Vff. stellten isomere Methyl- und Äthyl-  
 estersäuren der *Phenylglycin-o-carbonsäure*,  $\text{C}_6\text{H}_4(-\text{COOH}, -\text{NHCH}_2\text{COOH})$ ,  
*Methylestersäure*,  $\text{C}_6\text{H}_4(-\text{COOH}, -\text{NHCH}_2\text{COOCH}_3)$ , durch 4- bis  
 6-stündiges Erhitzen mit Methylalkohol und konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , Smp. 160°.  
*Estersäure*,  $\text{C}_6\text{H}_4(-\text{COOH}, -\text{NHCH}_2\text{COOC}_2\text{H}_5)$ , Smp. 152°. *Methyl-  
 estersäure*,  $\text{C}_6\text{H}_4(-\text{COOCH}_3, -\text{NHCH}_2\text{COOH})$ , durch partielle Verseifung  
 der Methylestersäure oder durch Einw. von Chloressigsäure auf den An-  
 thranilsäure-Methylester, Smp. 182° nach vorhergehendem Sintern. *Äthyl-  
 estersäure*,  $\text{C}_6\text{H}_4(-\text{COOC}_2\text{H}_5, -\text{NHCH}_2\text{COOH})$ , schm. ebenso wie die  
 Methylestersäure bei 182° nach vorhergehendem Sintern.

Wt.

Dr. Vorlaender und H. Weissbrenner. Einwirkung von Am-  
 moniak und Anilin auf Phenylglycin-o-carbonsäure<sup>6)</sup>. — Bei der Einw.  
 von  $\text{NH}_3$  und Anilin auf *Phenylglycin-o-carbonsäure* reagiert hauptsäch-  
 lich das aliphatische Carboxyl bzw. Carboxalkyl. Das aromatische Carb-  
 oxyl wird zuweilen ganz oder teilweise abgespalten. *Amidäthylester*,  
 $\text{C}_6\text{H}_4(-\text{COOC}_2\text{H}_5, -\text{NHCH}_2\text{CONH}_2)$ , weiße Nadeln aus A., Smp. 180 bis  
 182°. *Diamid*,  $\text{C}_6\text{H}_4(-\text{CONH}_2, -\text{NHCH}_2\text{CONH}_2)$ , schmale Blättchen  
 aus A., Smp. 198 bis 200°. *Anilsäure*,  $\text{C}_6\text{H}_4(-\text{COOH}, -\text{NHCH}_2\text{CONHC}_6\text{H}_5)$ ,

Patentbl. 21, 522. — <sup>2)</sup> Daselbst, S. 823. — <sup>3)</sup> Daselbst 20, 881; vgl.  
 1899, S. 2197. — <sup>4)</sup> Patentbl. 21, 956. — <sup>5)</sup> Ber. 33, 553—554. —  
 1900, S. 555—556.

weiße Nadeln aus wäss. A., schm. unter Zers. gegen  $235^{\circ}$ .  
*ester*,  $C_6H_4(-COOCH_3, -NHCH_2CONHC_6H_5)$ , Smp. 140 bis  
*äthylester*,  $C_6H_4(-COOC_2H_5, -NHCH_2CONHC_6H_5)$ , Smp. 1  
*Indoxylsäureanilid*,  $C_6H_4(-NH, -COH=C-CO-NHC_6H_5)$ ,  
 densation der Anilester mit alkoholfreiem Na-Alkoholat, nah  
 Nadeln aus sd. A., sintert oberhalb  $210^{\circ}$  zusammen und z  
 raschem Erhitzen unter Indigobildung.

D. Vorlaender und H. Weissbrenner. Acetylierung  
 glycin-o-carbonsäure<sup>1)</sup>. — Während die direkte Acetylierung  
*glycin-o-carbonsäure* nicht gelang, erhielten Vff. beim  
 Phenylglycin-o-carbonsäure-Diäthylesters mit Essigsäurean  
 Acetylchlorid den *Acetdiäthylester*,  $C_6H_4[-COOC_2H_5, -$   
 $CH_2COOC_2H_5]$ , große, farblose Tafeln oder Prismen aus Ä  
 geht sehr leicht in Indoxyl bzw. Indigo über, läßt sich nicht  
 konz.  $H_2SO_4$  bei  $100^{\circ}$ , sowie auch von kalter, wäss. bzw.  
 kondensieren. *Acetphenylglycincarbonsäure*,  $C_6H_4[-COOH,$   
 $CH_2COOH]$ , weiße Kristalle aus W., Smp. ungefähr  $210^{\circ}$   
 verwandelt sich ebenso leicht wie der Ester beim Erhitzen  
 der  $H_2SO_4$  auf  $100^{\circ}$  in Indigosulfosäuren, läßt sich aber  
 verd. KOH kondensieren.

D. Vorlaender und W. Meusel. Über Ester der  
 glycin-o-carbonsäuren<sup>2)</sup>. — Vff. wiesen nach, daß die *Dia*  
*Acetphenylglycincarbonsäure* wahre Ester dieser Säure sind,  
 Indigobildung aus denselben auf der Kondensation dieser  
 zu Indoxylderivaten beruht. Sie fanden, daß bei der Darst.  
*esters der Acetphenylglycincarbonsäure* sowohl durch Esteris  
 Säure, als auch durch Acetylierung des Esters der Phenylg  
 säure und endlich durch Einw. von Jodäthyl auf das Ag-S  
 phenylglycincarbonsäure stets derselbe Ester entsteht. Fe  
 sie, daß die beiden *isomeren Monoäthylester der Acetphenylg*  
*säure*, der durch Halbverseifung des Diäthylesters entstehen  
 $130$  bis  $132^{\circ}$  und der durch Halbesterifizierung der Säure  
 vom Smp.  $86$  bis  $87^{\circ}$ , beim Kochen mit verd. Alkalilauge ni  
 übergehen, also die normale Konstitution als Ester der Acetp  
 carbonsäure besitzen. Schließlich wiesen Vff. darauf hin, d  
 der Acylphenylglycincarbonsäure und Indoxylderivate sich  
 konz., etwa  $60\%$ iger rauchender  $H_2SO_4$ , ziemlich sicher u  
 lassen, da die Verbb. der Phenylglycincarbonsäure beim  
 $H_2SO_4$  keine Indigosulfosäure geben.

Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer u. Co. in Elb  
 fahren zur Darstellung von Amidophenylglycinsulfosäuren  
 Homologen. [D. R.-P. Nr. 113941]<sup>3)</sup>. — Durch Erhitzen von  
 essigsäure mit m-Diaminsulfosäuren bzw. deren Salzen, event  
 von Natriumacetat in wäss. Lsg. auf Temperaturen von  
 erhält man die entsprechenden Glycine. Die bei der Darst  
 Lsgg. der *Amidophenylglycinsulfosäuren* können direkt zur  
 Farbstoffen verwendet werden.

<sup>1)</sup> Ber. 33, 556 — 557. — <sup>2)</sup> Dasselbst, S. 3183 — 3185. —  
 21, 1349.



che Fabrik vorm. Sandoz in Basel. Verfahren zur  
on Saccharin. [D. R.-P. Nr. 113720]<sup>1)</sup>. — Nimmt man  
des o-Toluolsulfamids in stark alkalischer Lsg. vor, so  
bernd die theoretische Menge von  $\text{KMnO}_4$  zur Bildung von  
enzoësäure. Diese Verb. kann nun in einfacher Weise in  
ergeführt werden, indem man die trockene Säure oder deren  
rsulfonsäure, schwacher, rauchender  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , Schwefelsäure-  
der konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  behandelt. Ott.

hon. Nachweis von Saccharin in Nahrungsmitteln<sup>2)</sup>. —  
Verfahren von Schmitt zum Nachweis von Saccharin in  
ise modifiziert: Mindestens 200 ccm Fl. werden nach dem  
 $\text{H}_3\text{PO}_4$  dreimal mit 35 bis 40 ccm eines Gemisches gleicher  
P.Ä. ausgeschüttelt, das erhaltene Extrakt mit W. ge-  
einer Platinschale eingedunstet und der Rückstand unter  
bis 6 Tropfen reiner NaOH vorsichtig zu ruhigem Schmelzen  
e Schmelze wird mit W. aufgenommen, mit  $\text{H}_2\text{SO}_4$  an-  
simal mit je 30 ccm Benzin ausgeschüttelt, das filtrierte  
einer Porzellanschale verdunstet und der Rückstand mit  
ar verd.  $\text{FeCl}_3$ -Lsg. (1:10000) versetzt. Bei Anwesenheit  
n entsteht die bekannte violette Färbung mit der aus dem  
ildeten Salicylsäure. Wt.

évans. Über den Nachweis von Saccharin in Nahrungs-  
Da das Verfahren von Truchon<sup>4)</sup> zum Nachweis von  
Nahrungsmitteln bei gewissen Substanzen, so z. B. bei  
durch gewisse in Ä. und P.Ä. l. Gerbstoffe und ebenso  
nchen Bieren und Weinen eine Rk. auf Salicylsäure gibt,  
harin gleichwohl nicht vorhanden ist, hat Vf. das Verfahren  
en abgeändert. Die zu prüfende Fl. wird mit einem Über-  
konz.  $\text{FeCl}_3$ -Lsg. versetzt, dann  $\text{CaCO}_3$  bis zur Neutralität  
en Alkalität zugegeben und das Filtrat dann in alter Weise  
den Fe-Niederschlag geht keine Spur von Saccharin über.  
altene Violettfärbung rührt ausschließlich von der aus dem  
standenen Salicylsäure her. Wt.

ler. Eine neue Methode zum Nachweise des Saccharins,  
re oder auch einer Mischung dieser beiden Körper<sup>6)</sup>. —  
nnachweis wird die Lsg. des genannten Stoffes in schwach  
W. tropfenweise unter Umschwenken mit einer p-Diazo-  
versetzt, bis die grüngelbe Farbe der Fl. verschwindet, man  
d versetzt die abgetrennte äth. Lsg. mit 10%iger NaOH.  
n wird dann die äth. Schicht grün gefärbt, die wäss. rot-  
man zur abgetrennten grünen Ä.-Lsg. 5 ccm konz.  $\text{NH}_3$   
, so wird letzteres blaugrün gefärbt und der Ä. entfärbt.  
n nach dieser Methode in einer Substanz geprüft werden,  
man es mit Ä. und prüfe dann den Ä.-Rückstand. Zum  
Salicylsäure fügt man zu der schwach alkalischen Lsg.

bl. 21, 1948. — \*) Ann. Chim. anal. appl. 5, 48—49; Ref. Chem.

1. — \*) Ann. Chim. anal. appl. 5, 131—133; Ref. Chem. Centr.

- \*) Siehe das vorangehende Referat. — \*) Pharm. Centr.-H.

p-Diazonitranilinlg., bis die rote Farbe eben verschwindet, und schüttelt dann die Ä.-Lsg. mit NaOH. Es tritt Rotfärbung auf, während der Ä. ungefärbt bleibt. Wird die Ä.-Lsg. mit  $\text{NH}_3$  geschüttelt, so färbt sich letzteres rot. W. Gemenge von Saccharin und Salicylsäure prüfen, so fügt man Ä.-Lsg. des Gemenges in schwach alkalischem W. so lange p-Diazonitranilinlg., bis die auftretende Rotfärbung verschwindet, schüttelt, trennt von der wäss. Schicht und fügt zur Ä.-Lsg. 10%ige Salicylsäure hinzu, so wird die Ä.-Lsg. grün, die wäss. Lsg. färbt sich rot. Man gibt  $\text{NH}_3$  hinzu, so nimmt letztere eine violette Farbe an, die Ä.-Lsg. wird farblos. Man gestattet daher zu entscheiden, ob Saccharin, Salicylsäure oder eine Menge beider Stoffe vorliegt. Im ersten Falle ist diese Lsg. im zweiten rot, im dritten violett. Die Körper müssen, wenn sie eintreten sollen, in möglichst reinem Zustande extrahiert werden. Schluß wird die Bereitung des oben genannten Reagens beschreiben.

Ed. Delle. Quantitative Bestimmung des Saccharins in Gemischen. — Vf. extrahiert die von A. befreite zu untersuchende Substanz (100 ccm), falls dieselbe frei von Salicylsäure ist, nach dem Verfahren mit  $\text{NH}_3\text{PO}_4$  mit Ä. oder mit einem Gemisch von Ä. und P. Das Extrakt ein, führt das Saccharin durch Schmelzen mit Salicylsäure, zers. dasselbe mit Essigsäure, extrahiert mit Benzol, wägt sie und erhält durch Multiplikation mit 0,77 das Saccharin. Die erhaltene Salicylsäure kann aber auch Rémond kolorimetrisch durch Vergleich mit Salicylsäurelösungen bekanntem Gehalt nach Zusatz von  $\text{FeCl}_3$  bestimmt werden.

G. Maselli. Über die Chlorderivate des Benzoylsulfonids. Vf. erhielt das schon von Jesurun<sup>3)</sup> beschriebene Monochlorid *Pseudosaccharins* durch Einleiten von Cl-Gas in eine wäss. Lsg. Dasselbe erwies sich als nicht so leicht zersetzlich, wie Jesurun<sup>3)</sup> angibt und wurde durch Umwandlung in den *Pseudosaccharin-Äthylchlorid* tifiziert. *Pseudosaccharinmonochlorid*,  $\text{C}_7\text{H}_4\text{SNClO}_2$ , weiße M. Chlf.,  $\text{CCl}_4$ , Bzl., leichter in Ligroin und Toluol, schm. gegen 190° sublimiert beim Erhitzen auf 190° in  $\text{CO}_2$ -atm. unter teilweiser Zers. in langen, nadelförmigen Kristallen. *Pseudosaccharin-Äthylester*, Smp. 225°.

C. Maselli. Synthese des Oxymethylbenzoylsulfonids. Mitteilung<sup>4)</sup>. — Vf. erhielt *Oxymethylbenzoylsulfonid*,  $\text{C}_8\text{H}_7\text{NO}_2$ , durch Erwärmen von Saccharin mit einer 10%igen Formaldehydlsg. Kristalle, l. in A., wl. in Ä., unl. in kaltem W., Chlf., Ligroin, schm. unter teilweiser Zers. bei 225°, gibt mit fuchsinfarbiger Säure keine Färbung, red. Nessler's Reagens und ammoniakalische Silbernitratlg., diese aber nur nach dem Versetzen mit KOH.

F. S. Hollis. Das symmetrische Chlorid der p-Nitro-o-sulfobenzoesäure<sup>5)</sup>. — Bei der Einw. von  $\text{PCl}_5$  auf das wasserfreie, saure p-Nitro-o-sulfobenzoesäure bilden sich sowohl das as-, w-

<sup>1)</sup> Rev. intern. falsif. 13, 131—132; Ref. Chem. Centr. 71, 1. — <sup>2)</sup> Gazz. chim. ital. 30, II, 529—539. — <sup>3)</sup> Ber. 26, 2286; S. 1281 f. — <sup>4)</sup> Gazz. chim. ital. 30, II, 31—35. — <sup>5)</sup> Amer. C. 233—255.

rid, und zwar das erstere, wenn man 2,5 Moll.  $\text{PCl}_5$  und 1 Mol. freies, saures K-Salz 5 Stdn. auf  $150^\circ$  erhitzt, das letztere, wenn 1 Moll.  $\text{PCl}_5$  und 1 Mol. wasserfreies, saures K-Salz anfangs auf  $150^\circ$  erhitzt und bei Beginn der Rk. nicht weiter erhitzt, sondern die Temperatur bei gewöhnlicher Temperatur zu Ende führt. Beim Behandeln mit  $\text{AlCl}_3$  geben beide Chloride ein und dasselbe *p*-Nitro-*o*-benzoylsulfchlorid, welches durch W., A., verd. oder konz.  $\text{HCl}$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  in *p*-Nitro-*o*-benzoylsulfosäure umgewandelt wird. Einw. von  $\text{PCl}_5$  auf ihr Na-Salz wird sie wieder in das Chlorid verwandelt. Bei der Einw. von konz.  $\text{NH}_3$  auf das Chlorid entsteht zuerst das Lactim der *p*-Nitro-*o*-benzoylsulfosäure und bei weiterer Einw. ein Körper von unbekannter Zus., der wahrscheinlich beim Zers. des zuerst gebildeten Lactims entstanden ist. Durch Erhitzen des Lactims mit konz.  $\text{HCl}$  im geschlossenen Rohre erhält man das  $\text{NH}_4$ -Salz der *p*-Nitro-*o*-benzoylsulfosäure. as-Chlorid der *p*-Nitro-*o*-sulfbenzoesäure, lange, monokline Prismen, Smp.  $57^\circ$  (unkorr.). *p*-Nitro-*o*-benzoylsulfchlorid, kleine, anscheinend monokline Kristalle mit öfödem Habitus oder körniges Pulver, Smp.  $177^\circ$  (unkorr.). Salze der *p*-Nitro-*o*-benzoylsulfosäure,  $\text{C}_6\text{H}_5(\text{NO}_2)(-\text{COC}_6\text{H}_4-\text{SO}_2\text{OH})$ : Na-Salz kristallisiert mit 3,  $3\frac{1}{2}$ , 6 oder 7 Moll.  $\text{H}_2\text{O}$ . Na-Salz,  $\text{NaSO}_3\text{Na} \cdot \text{H}_2\text{O}$ , feine, weiße, monokline Prismen. K-Salz, feine, nadelförmige, monokline Kristalle.  $\text{Mg}$ -Salz,  $(\text{C}_{13}\text{H}_8\text{NSO}_6)_2\text{Mg} \cdot 9\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ , tafelförmige, perlglänzende, monokline Kristalle.  $\text{Ca}$ -Salz,  $(\text{C}_{13}\text{H}_8\text{NSO}_6)_2\text{Ca} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ , perlmutterglänzende Tafeln.  $\text{Pb}$ -Salz,  $(\text{C}_{13}\text{H}_8\text{NSO}_6)_2\text{Pb} \cdot 5\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ , tafelförmige, monokline Kristalle.  $\text{NH}_4$ -Salz,  $(\text{NO}_2)\text{C}_6\text{H}_5(-\text{COC}_6\text{H}_4-\text{NH}_4)$ , gelbes, kristallinisches Pulver oder dicke, nadelförmige

le. Lactim,  $(\text{NO}_2)\text{C}_6\text{H}_5(-\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{SO}_2-\text{N})$ , hellgrünes, körniges Pulver, Smp.  $234^\circ$  (unkorr.). Körper von unbekannter Konstitution, rote, harthäutige Masse, Smp. oberhalb  $275^\circ$  (unkorr.). Wl.

Johann Walter in Genf. Verfahren zur Darstellung von Amidosulfonsäuren. [D. R.-P. Nr. 109487]<sup>1)</sup>. — Nitroalphylcarbonsäuren werden bei Behandlung mit Alkalisulfiten besonders leicht in Amidomonosulfosäuren und -disulfosäuren übergeführt. Oett.

Vilhelm Braren und Eduard Buchner. Über Pseudophenylure. [IV. Mitteilung]<sup>2)</sup>. — Im Verfolg der Untersuchung von Braren<sup>3)</sup> über die Pseudophenylelessigsäure suchten Vff. weitere Beiträge für das Vorliegen von C-Siebenringen in den Isophenylelessigsäuren, indem sie als Cykloheptatriencarbonsäuren aufgefaßt werden, zu erbringen. Sie gelang ihnen dies einmal, indem sie die  $\alpha$ -Isophenylelessigsäure in ein Bromid überführten, das bei der Reduktion mit Zn-Staub und  $\text{HCl}$  eine Bromcykloheptencarbonsäure gab, die bei der weiteren Reduktion mit Zn-Staub und Eisessig die  $\Delta^1$ -Cykloheptencarbonsäure (Suberen-säure) lieferte. Die  $\beta$ -Isophenylelessigsäure lieferte bei der Reduktion mit Zn-Amalgam in der Kälte ein bei  $18^\circ$  schmelzendes Tetrahydropseudonitrol, welches identisch erwies mit einer zweiten Cykloheptencarbonsäure, die

Patentbl. 21, 568. — <sup>2)</sup> Ber. 33, 684—691. — <sup>3)</sup> Daselbst 31, 2241—2247; 1898, S. 1805.

vermutlich die  $\Delta^2$ -Cykloheptencarbonsäure ist und von E. Willstaetter zuerst irrtümlich als  $\Gamma\alpha$ - $\Delta^2$ -1,4-Äthylcyklopentancarbonsäure beschrieben ist. Die oben erwähnte *Bromcykloheptencarbonsäure* geht durch Addition von zwei weiteren Br-Atomen in ein  $\alpha$ -Dibrom- $\Delta^2$ -Cykloheptencarbonsäure über, welches  $\text{KMnO}_4$  beständige *Tribromcykloheptencarbonsäure* überführt, mit dem früher beschriebenen Trihydrobromid identisch erwiesen. *heptencarbonsäure*,  $\text{C}_8\text{H}_{12}\text{O}_2$ , Smp. 18 bis 20°, Sdp.<sub>735</sub> 520° bis 530°, siedet sich beim Kochen mit alkoh. KOH in die  $\Delta^1$ -Säure um. *heptencarbonsäure*,  $(\text{C}_8\text{H}_{11}\text{O}_2)_2\text{Ca} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , farblose, sternförmig gruppierte Nadeln, Smp. 159°. *heptencarbonsäureamid*,  $\text{C}_8\text{H}_{13}\text{NO}$ , Smp. 159°. *heptencarbonsäure*,  $\text{C}_8\text{H}_{11}\text{Br}_2\text{O}_2$ , Smp. 161 bis 162°. Im Anhydrid wies E. Buchner nach, daß der Smp. des  $\Delta^1$ -Cykloheptencarbonsäureamids, wie er schon früher angegeben, bei 126° liegt und nicht bei 136°, wie Willstaetter <sup>1)</sup> ihn gefunden haben will.

L. Rügheimer und F. Fehlhaber. Über Homologe der Flavins <sup>2)</sup>. — Vff. fanden, daß die Ester aller Analogen der *Tolursäure*, die nicht wie die *Acetursäure* ein aliphatisches, sondern ein aromatisches Säureradikal enthalten, bei Behandlung mit  $\text{PCl}_5$  dem *Hippuroflavin* <sup>3)</sup> analoge Körper liefern. Die *Aminbasen* auf dieselben verläuft in gleicher Weise wie bei der Bildung des *Flavins*, nur werden bei der Einw. von Nitrobenzol auf diese *Flavine* um 2 H-Atome ärmeren Prodd. erhalten, wie sie bei dem *Flavin* entstehen. *p-Tolursäure-Äthylester* <sup>4)</sup>,  $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{CONHCH}_2\text{COOC}_2\text{H}_5$ , kleine, konzentrisch gruppierte Nadeln, sll. in A., Ä., Bzl., Chlf., schwer l. in W., unl. in E., bräunt sich bei 285°, ohne zu schm., Zers. 230°. *p-Toluroflavin (p-Dimethylhippuroflavin)*,  $\text{C}_{20}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_4$ , aus *p-Tolursäure-Äthylester* mit  $\text{PCl}_5$ , kleine, gelbe, sternförmig gruppierte Nadelchen, sll. in A., unl. in Ä., Bzl., Chlf., bräunt sich, ohne zu schm., Zers. 230°. *hydro-p-toluroflavindianilid*,  $\text{C}_{32}\text{H}_{28}\text{N}_4\text{O}_4$ , mit Anilin, farblose, glänzende Masse, unl. in den gebräuchlichen Solventien, gibt bei Behandlung mit Nitrobenzol *p-Toluroflavinmonoanilid*,  $\text{C}_{26}\text{H}_{21}\text{N}_3\text{O}_4$ , kleine, seidenglänzende Nadeln, kaum l. in Ä., ziemlich ll. in Bzl., unl. in A., Smp. 255 bis 257° unter teilweiser Zers. *Dihydro-p-toluroflavin*,  $\text{C}_{24}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}_4$ , gleicht in seinen Eigenschaften der *p-Toluroflavin*. *p-Toluroflavin-p-toluid*,  $\text{C}_{27}\text{H}_{23}\text{N}_3\text{O}_4$ , glänzende Nadeln aus A., schwer l. in A., leichter in Eisessig, unl. in W., alkoh., schm. noch nicht bei 270°. *o-Tolursäureester*,  $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_3(\text{COOH})\text{CONHCH}_2\text{COOC}_2\text{H}_5$ , Nadeln aus W., sll. in A., Ä., Bzl., Chlf., Smp. 55°. *o-Toluroflavin (o-Dimethylhippuroflavin)*,  $\text{C}_{20}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_4$ , nadelförmige Kristalle, sll. in A., Ä., Bzl., Chlf., fast unl. in kaltem W., Smp. 49°. *hydro-o-toluroflavin (Di-p-isopropylhippuroflavin)*,  $\text{C}_{24}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}_4$ , praezipitirt durch Nitrobenzol, glänzende, dünne Tafeln aus A. oder Eisessig, Smp. 230 bis 235°, Zers. 230°. *Dihydrocuminuroflavindianilid*,  $\text{C}_{36}\text{H}_{36}\text{N}_4\text{O}_4$ , kristallin.

<sup>1)</sup> Ber. 31, 2506; JB. f. 1898, S. 2235; siehe auch Ber. 31, 1899, S. 1724. — <sup>2)</sup> Ann. Chem. 312, 65–80. — <sup>3)</sup> Siehe L. Moeller, Ann. Chem. 287, 50; JB. f. 1895, S. 2470. — <sup>4)</sup> Siehe G. Moeller, Ann. Chem. 250, 376; JB. f. 1889, S. 2176.



*monoanilid*,  $C_{30}H_{29}N_3O_4$ , kleine, hellgelbe, seidenartig  
 leichen aus Amylalkohol, schwer l. in A., leichter in Eis-  
 och nicht bei  $290^\circ$ . *2,4,5-Trimethylhippursäure* (*Durylur-*  
 $C_6H_2CONHCH_2COOH$ , durch Einw. von Glycocoll auf  
 schlorid in Ggw. von NaOH, glänzende, große Tafeln oder  
 schelförmig angeordnete Nadeln aus W., ll. in sd. W. und  
 unl. in Ä., Bzl., Chlf.,  $CS_2$ , Smp.  $167^\circ$ . *Ca-Salz*,  $(C_{12}H_{14}NO_3)_2$   
 schelförmige Kristalle. *Ba-Salz*,  $(C_{12}H_{14}NO_3)_2Ba \cdot 4H_2O$ ,  
 zusammengesetzte, blattartige, mikroskopische Gebilde. *Zn-*  
 $(NO_3)_2Zn \cdot 2\frac{1}{2}H_2O$ , nadelförmige, zu Büscheln und Sternen  
 gerte Kristalle. *Äthylester*,  $(CH_3)_2C_6H_2CONHCH_2COOC_2H_5$ ,  
 ll. in A., Ä., Bzl., Chlf., Smp.  $96^\circ$ , liefert ebenfalls mit  
 uroflavin, aber nur in sehr geringer Menge. Wt.

e. Kondensation von Benzylcyanid mit Fumarsäureester<sup>1)</sup>.  
 bei der Kondensation von 2 Moll. *Benzylcyanid* mit 1 Mol.  
*er* in Ggw. von Na-Äthylat ein Lacton von der Formel  
 aus welchem ein Mono- und Di-Na-Salz, ein Methylester  
 dargestellt wurden. Als Nebenprod. wurde noch eine in  
 ausgebildeten, rautenförmigen Tafelchen kristallisierende  
 p. 105 bis  $115^\circ$  erhalten, deren Natur ebenfalls noch nicht  
*Lacton*  $C_{20}H_{14}N_2O_3$ , kurze, derbe Kristalle aus Essig-  
 l. in Ä. und P.Ä., Smp. 204 bis  $205^\circ$ . *Mono-Na-Salz*,  
 glänzende Blättchen oder wohlausgebildete, tafelförmige  
*Na-Salz*, Warzen aus W., büschelförmig angeordnete weiße  
 A., äußerst ll. in W. *Methylester*, konzentrisch gruppierte,  
 elchen, sehr schwer l. in Ä., Smp.  $156^\circ$ . *Oxim*, kurze,  
 trisch gruppierte, bei 179 bis  $180^\circ$  unter Gasentw. sich  
 us verd. A. Wt.

pes-Poratynski. Über die Polymerisation des p-Tolu-  
 tolin,  $(CH_3C_6H_4CN)_3$ <sup>2)</sup>. — Man erhält das trimol. *p-Tolu-*  
*Kyantolin*,  $(CH_3C_6H_4CN)_3$ , durch Erhitzen von p-Tolu-  
 chlchlorid,  $NH_4Cl$  und  $AlCl_3$  auf  $150^\circ$ , schöne, weiße, stark  
 delförmige Kristalle aus Bzl., unl. in W., wl. in A., ll. in  
 276 bis  $277^\circ$ . Durch Zn-Staub wird es in Eisessiglsg. in  
 n analoge *p-Toluilin*,  $C_{24}H_{22}N_2$ , übergeführt, kleine, weiße  
 W., Smp. 234 bis  $235^\circ$ . In Ggw. von alkoh. KOH oxydiert  
 den Luftsauerstoff unter starker Fluorescenz, gibt mit  
 t  $Cl_6$  Salze, ist *Tritolylglyoxalin*. Wt.

er. Zur Kenntnis der o- und p-Chlorphenylelessigsäure<sup>3)</sup>.  
 die *o-Chlorphenylelessigsäure* aus dem o-Toluidin durch  
 n o-Chlortoluol, o-Chlorbenzylchlorid, o-Chlorbenzylcyanid,  
 acetamid und *o-Chlorphenylelessigsäure*. Die *p-Chlorphenyl-*  
*rde* aus dem p-Toluidin durch Überführung in p-Chlor-  
 rbenzylchlorid, p-Chlorbenzylcyanid, p-Chlorphenylessig-  
 er und Verseifen desselben gewonnen. Von beiden Säuren  
 bisher noch unbekannte Derivate dargestellt. *o-Chlor-*

3, 966—971. — <sup>2)</sup> Bulletin de l'Académie des Sciences de  
 Ref. Chem. Centr. 71, II, 477. — <sup>3)</sup> J. pr. Chem. [2] 62,

*benzylcyanid*, farbloses Öl von schwachem Geruch, Sdp. 24°. *o-Chlorbenzylphenylamidin*,  $\text{Cl}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2-\text{C}(=\text{NH}, -\text{NHC}_6\text{H}_5)$ , Cyanid mit Anilin, schwach bräunliche Nadeln, Smp. 117°. *o-Chlorthioacetamid* (*Thioamid der o-Chlorphenylessigsäure*),  $\text{Cl}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2-\text{C}(=\text{NH}, -\text{SH})$ , aus dem Cyanid in einer Lsg. von alkoh.  $\text{NH}_4\text{SCN}$  in weißen Blättchen, Smp. 137°. *o-Chlorphenylacetamid*,  $\text{Cl}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2-\text{CONH}_2$ , aus dem Cyanid mit konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , weiße Blättchen, Smp. 137°. *o-Chlorphenylacetessigsäure*,  $\text{Cl}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2-\text{COOH}$ , aus dem Amid mit  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , schöne, lange, derbe, rein weiße Nadeln, Smp. 95°.  $\text{NH}_4\text{-Salz}$ ,  $\text{Cl}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2-\text{COONH}_4$ , weißes, kristallinisches Pulver. *o-Chlorphenylacetessigester*,  $\text{Cl}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2-\text{COOC}_2\text{H}_5$ , weiße Nadeln, unl. in W., ll. in A., Smp. 138,5°. *o-Chlorphenylacet-o-toluidid*,  $\text{Cl}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2-\text{CONHC}_6\text{H}_5$ , weiße Nadeln, unl. in W., ll. in A., Smp. 138,5°. *o-Chlorphenylacet-p-toluidid*,  $\text{Cl}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2-\text{CONHC}_6\text{H}_4$ , weiße Nadeln, Smp. 174°. *o-Chlorphenylacet-p-toluidid*,  $\text{Cl}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2-\text{CONHC}_6\text{H}_4$ , weiße Nadeln, Smp. 169,5°. *Phenylhydrazid der o-Chlorphenylessigsäure*,  $\text{Cl}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2-\text{CONHNHC}_6\text{H}_5$ , weiße Blättchen, Smp. 175°. *Äthylester*,  $\text{Cl}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2-\text{COOC}_2\text{H}_5$ , wasserhelle Fl., Sdp.<sub>23</sub> 134°. *Methylester*,  $\text{Cl}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2-\text{COOC}_2\text{H}_5$ , wasserhelle Fl., Sdp.<sub>23</sub> 125 bis 128°. *p-Chlorphenylessigsäure*, Smp. 100°. *p-Chlorphenylacetanilid*, fächerartig angeordnete, längliche, weiße Blättchen, Smp. 164,5°. *p-Chlorphenylacet-o-toluidid*, Smp. 179°. *p-Chlorphenylacet-p-toluidid*, weiße Nadeln aus Bzl., Smp. 189,5°. *p-Chlorphenylacetessigsäure*,  $\text{Cl}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2-\text{COOH}$ , weiße Nadeln aus Bzl., Smp. 166°. *Dinitro-p-chlorphenylessigsäure*,  $\text{Cl}-\text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)_2-\text{CH}_2-\text{COOH}$ , erhalten mittels rauchender  $\text{H}_2\text{SO}_4$  von 25 Proz.  $\text{HNO}_3$  gehalt und roter rauchender  $\text{HNO}_3$ , schwach gelbe Nadeln, Smp. 100°. Eine Mononitro-p-chlorphenylessigsäure wurde nicht erhalten. *p-chlorphenylessigester*,  $\text{Cl}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2-\text{COOC}_2\text{H}_5$ , aus der Na-Verb. des p-Chlorphenylacetessigesters mit Benzoylchlorid, weiße Nadeln, Smp. 97 bis 98°.

Nathan Moses. Über p-Cyanbenzylchlorid<sup>1)</sup>. — Vervollständigt eine Reihe von ihm dargestellter Abkömmlinge des p-Cyanbenzylchlorids. *p-Cyanbenzylrhodanid*,  $\text{CN}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2-\text{SCN}$ , mittels KSCN aus p-Cyanbenzylchlorid, seideglänzende Nadelchen aus 75%igem A., Smp. 85 bis 86°. Nach vierstündigen Erhitzen mit konz. HCl im geschlossenen Rohr. *p-Cyanbenzylsulfid-p-dicarbonsäure*,  $\text{S}(\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{COOH})_2$ , *p-Cyanbenzylsulfid-p-cyanbenzylsulfid*,  $\text{S}(\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CN})_2$ , mittels KSH, gelblich gefärbte Blättchen aus A., Smp. 114,5°. — *p-Cyanbenzaldehyd*, mittels  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ , langgestreckte Nadeln aus A., Smp. 100°, gibt beim Kochen mit Kaliumacetat und Essigsäure. *p-Cyanzimtsäure*,  $\text{CN}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}=\text{CH}-\text{COOH}$ , kurze, breite Nadeln aus A., Chlf., Bzl., Ligroin, Smp. 248 bis 249°. Wendet man Kaliumacetat an Stelle des Kaliumacetats an, so bildet sich *p-Aldehyd*. *p-Cyanhydrozimtsäure*,  $\text{CN}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{COOH}$ , durch Reduktion der p-Cyanzimtsäure mit 5%igem Na-Amalgam in alkalischer Lösung, sechsseitige Prismen aus W., Smp. 135 bis 136°, wird durch Erhitzen gegen 280° sich zers. Nadelchen. *Di-p-cyanbenzylacetessigester*,  $(\text{CN}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2-\text{COOC}_2\text{H}_5)_2$ , mittels Natracetessigesters, feine Nadeln aus A., Smp. 133 bis 134°. *Di-p-cyanbenzylcyanessigester*,  $(\text{CN}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2-\text{COOC}_2\text{H}_5)_2$ , mittels Natriumcyanessigesters, weiße, raue Kristallmasse, Smp. 110,5°, wird durch HCl bei 160° zu Di-

<sup>1)</sup> Ber. 33, 2623—2630.



essigsäure,  $(\text{HOOC}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2)_2\text{CHCOOH}$ , verseift bzw. gespalten, kleine, spießige Prismen aus Eisessig, Smp. 270 bis 271°. *Di-p-cyanmulonester*,  $(\text{CN}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2)_2\text{C}(\text{COOC}_2\text{H}_5)_2$ , mittels Natriummalon-Nadeln aus Eisessig, Smp. 194°, wird durch HCl zu der oben liegenden, bei 270 bis 271° schm. Tricarbonsäure verseift. *p-Cyanmethylmethan*,  $\text{CN}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_5$ , mit Bzl. in Ggw. von  $\text{AlCl}_3$  erhaltene, Prismen aus A., Smp. 50 bis 51°, wird durch alkoh. KOH zu *p-Methylmethan-p-carbonsäure*,  $\text{HOOC}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_5$ , verseift, graue Blättchen aus Eisessig, l. in A., Smp. 157 bis 158°. *p-Cyanmethylmethan*,  $\text{CH}_3-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CN}$ , mittels Toluols in Ggw. von  $\text{AlCl}_3$ , bräunliches, violett fluorescierendes Öl, Sdp.<sub>16</sub> 198 bis 199°, durch konz. HCl bei 150° zu *p-Tolylphenylmethancarbonsäure*,  $\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{COOH}$ , verseift, weiße, pilzförmig gruppierte Nadeln aus A., Smp. 134 bis 135°. *Di-p-dicyanbenzylamin*,  $(\text{CN}-\text{C}_6\text{H}_4)_2\text{NH}$ , mittels alkoh.  $\text{NH}_3$ , weiße, scharfkantige Säulen aus A., die Messungen von Tietze dem triklinen System angehören, Smp. 105 bis 106°, wird durch Kochen mit rauchender HCl in das *HCl-Salz der p-Tolylphenylmethancarbonsäure des Dibenzyamins*,  $\text{HCl} \cdot \text{NH}(\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{COOH})_2$ , überführt, sternförmig gruppierte, oberhalb 280° schm. Nadeln aus W. *p-Tolylphenylmethancarbonsäure des Dibenzyamins*,  $\text{HCl} \cdot \text{N}(\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CN})_2$ , Nebenprodukt der Darst. des Di-p-dicyanbenzylamins, lange, sternförmig gruppierte, oberhalb 270 bis 280° sich zers. Nadeln. *p-Cyantriphenylmethan*,  $\text{CN}-\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ , aus p-Cyanbenzylchlorid und Benzol in Ggw. von  $\text{AlCl}_3$ , große, gelbliche Prismen aus A., Smp. 100°.

Wt.

mit Fischer und A. Mouneyrat. Spaltung einiger racemischer Aminosäuren in die optisch-aktiven Komponenten. IV.<sup>1)</sup> — Wie schon oben<sup>2)</sup> angedeutet, gelingt es, das synthetische i-Benzoylphenylalanin in das Cinchoninsalz in die aktiven Komponenten zu spalten. Vff. haben aus der einen aktiven Benzoylverb. durch Abspaltung des Benzoyls das *d-Phenylalanin*, den optischen Antipoden des von E. Schulze<sup>3)</sup> erhaltenen l-Phenylalanins. Das *Benzoyl-l-phenylalanin* wurde nicht erhalten. Im weiteren erhielten Vff. noch aus der  $\alpha$ -Aminobuttersäure mittels des Morphin- bzw. Brucinsalzes die beiden aktiven Benzoylverb. sowie die entsprechenden aktiven Aminosäuren. *r-Benzoylphenylalanin*, durch Reduktion der Benzoylaminozimtsäure mit Na-Amalgam erhalten, nach Angaben von Erlenmeyer jun.<sup>4)</sup>, Smp. 187 bis 188°. *d-Benzoyl-d-phenylalanin*,  $\text{C}_{16}\text{H}_{15}\text{NO}_3$ , schöne, farblose Nadeln, Smp. 145 bis 146° (korr.),  $[\alpha]_D^{20} = -17,1^\circ$ . *d-Phenylalanin*,  $\text{C}_9\text{H}_9\text{NO}_2$ , schöne Nadeln aus W., Smp. 283 bis 284° (korr.),  $[\alpha]_D^{16} = +35,08^\circ$ . *Phenylalanin*,  $\text{C}_9\text{H}_9\text{NO}_2$ , schöne farblose Nadeln, ll. in sd. unl. in W., Ä., Ligroin, Smp. 180 bis 181° (korr.),  $[\alpha]_D^{20} = +61,27^\circ$ . *Aminobuttersäure*, durch Bromierung von Gärungsbuttersäure und Abspaltung der gebromten Säure mit wäss.  $\text{NH}_3$ , schm. im geschlossenen Rohr gegen 307° (korr.). *r-Benzoyl- $\alpha$ -aminobuttersäure*,  $\text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{NO}_3$ , Nadeln aus A., Chlf. und sd. Bzl., schwer l. in Ä., fast unl. in Ligroin, Smp. 146° (korr.). *r- $\alpha$ -Benzolsulfaminobuttersäure*,  $\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{NSO}_4$ , aus

Ber. 33, 2383—2393. — <sup>1)</sup> Ber. 32, 3646; JB. f. 1899, S. 1802. — <sup>2)</sup> Ber. 33, 2383—2393. — <sup>3)</sup> Ber. 32, 3646; JB. f. 1899, S. 1802. — <sup>4)</sup> Ann. Chem. 275, 18; JB. f. 1893, S. 1802.



der Aminosäure mit Benzolsulfochlorid in Ggw. von Alkal bis 149° (korr.). *d-Benzoyl- $\alpha$ -aminobuttersäure*,  $C_{11}H_{13}NO_3$ , r-Säure mittels des Morphinsalzes, Smp. 120 bis 121° ( $\alpha$ ) = + 30,7°. *d- $\alpha$ -Aminobuttersäure*,  $C_4H_7NO_2$ , sehr feine, farbenlos, schmelzen im geschlossenen Kapillarrohr unter Zers. gegen  $[\alpha]_D^{20} = + 8,0^\circ$ . *HCl-Salz*,  $C_4H_7NO_2 \cdot HCl$ , feine, farblose Kristalle in W.,  $[\alpha]_D^{20} = + 14,51^\circ$ . *l-Benzoyl- $\alpha$ -aminobuttersäure*, *Brucinsalz*, zeigt die gleiche Kristallform, Löslichkeit und Schmelzpunkt wie die d-Säure,  $[\alpha]_D^{20} = - 31,8^\circ$ . *l- $\alpha$ -Aminobuttersäure*,  $[\alpha]_D^{20} = - 14,34^\circ$ .

C. Liebermann und C. N. Riiber. Über die Siedepunkte einiger Allosäuren<sup>1)</sup>. — Vff. suchten festzustellen, ob leicht stereomer sich umlagernde und zers. Allosäuren, wie die der Allozimtsäurereihe sind, sich im absoluten Vakuum durch sublimieren Dest.-App.<sup>2)</sup> noch unverändert destillieren bzw. sublimieren. Ihre Sdpp. bzw. Sublimationspunkte sich ermitteln ließen. In der Reihe *Allozimtsäure*, *Cinnamylidenessigsäure* und *Allozimtsäure*, *Furfuracrylsäure* und *Allofurfuracrylsäure* angestellte Versuche ergaben, daß die Allosäuren, wie sie niedriger schmelzen, im absoluten Vakuum auch niedriger sd. bzw. sublimieren als die entsprechenden gleichnamige Säure. Halten die Allosäuren unter diesen Umständen auch die Sublimation gut aus, so erweisen sie sich doch auch etwas labiler als ihre Stereoisomeren. Eine von ihrem Lsg. nicht absolut befreite Probe von der bei 138° schmelzt. *Allozimtsäure* zerfiel bei der Sublimation zum Teil in  $CO_2$  und *butadien*,  $C_6H_5-CH=CH-CH=CH_2$ , farbloses, stark lichtbrechendes Öl, gibt mit Br das nicht ganz scharf bei 142° schmelzende *tetrabromid*,  $C_6H_5-CHBr-CHBr-CHBr-CH_2Br$ .

Kalle u. Co. in Biebrich a. Rh. Verfahren zur Darstellung von Zimtsäureestern von substituierten m-Kresolen. [D. R.-P. Nr. 198.940. — Im Verfahren des Hauptpatents<sup>4)</sup> wird m-Kresol durch solche Alkyl- oder Aryl-Gruppen ersetzt, in welchen ein Kernwasserstoff durch einen Alkyl- oder Arylrest substituiert ist. Dargestellt wurden so *Zimtsäureester* von *p-Methoxy-m-kresol* ( $CH_3:OH:OCH_3 = 1:3:3$ ) und des *p-Methoxy-m-kresols* ( $CH_3:OH:OCH_3 = 1:3:3$ ) erhaltenen neuen Prodd. sollen sich durch erhöhte bakterizide Wirkung auszeichnen.

E. Erlenmeyer jun. Über die Einwirkung von Benzylcyanid auf Zimtsäureester<sup>5)</sup>. — Bei der Einw. von Na-Äthylat auf ein Zimtsäureester und Benzylcyanid entstehen zum mindesten zwei Produkte: 1. Durch Addition von 1 Mol. Benzylcyanid an 1 Mol. Zimtsäureester die Verb.  $C_{19}H_{19}NO_3$  und 2. durch Addition von 1 Mol. Benzylcyanid an 2 Moll. Zimtsäureester und darauffolgenden Austritt von  $H_2O$  die Verb.  $C_{28}H_{28}NO_3$ . Die erstere Verb. entsteht allein, während die letztere ein Gemisch von Benzylcyanid und Zimtsäureester unter Erwärmen mäßig trockenes, fein gepulvertes Na-Äthylat einträgt. Setzt man

<sup>1)</sup> Ber. 33, 2400—2402. — <sup>2)</sup> Ber. 28, 2588; 29, 2240; 30, 52 f.; f. 1896, S. 13. — <sup>3)</sup> Patentbl. 21, 216. — <sup>4)</sup> Dasselbst. Referat S. 1159. — <sup>5)</sup> Ber. 33, 2006—2011.

das Na-Äthylat zu dem Gemisch auf einmal zu, so erhält man bei der Verb. und daneben noch ein zwischen 175 bis 180°, das kein einheitlicher Körper zu sein scheint. Verb. schöne, farblose Nadelchen aus 90%igem A., ll. in A., Ä., Smp. 99 bis 100°, wird in alkoh. Lsg. durch  $\text{FeCl}_3$  und durch alkoh.  $\text{NaOH}$  zu der Verb.  $\text{C}_{17}\text{H}_{15}\text{NO}_2$  verfilzte Nadelchen aus Bzl., Smp. 162 bis 163°. Dieselbe Cinnamylbenzylcyanid von Walther und Schickler<sup>1)</sup> stellt möglicherweise nicht die dem Ester zugrunde liegende Säure, sondern vielmehr das Imid der Diphenylglutar- $\text{C}_{28}\text{H}_{25}\text{NO}_3$ , schöne, farblose Nadeln aus absolutem A., Smp. 206 bis 207°, gibt in alkoh. Lsg. mit  $\text{FeCl}_3$  eine Färbung.

Wf.

1897. Über die Kondensation der  $\alpha$ -Bromallozimtsäure<sup>2)</sup>. Nachweis, daß die von Leuckart<sup>3)</sup> bei der Einwirkung auf  $\alpha$ -Bromallozimtsäure erhaltene Verb., welche er als Bromtruxon,  $(\text{C}_9\text{H}_5\text{BrO})_x$ , angesehen hat, in Wirklichkeit ein ihm gelang, sie durch Reduktion mit Zn-Staub in Truxon und Dihydrotruxon überzuführen, welches durch Oxidation mit  $\text{CrO}_3$  oder  $\text{HNO}_3$  und Eisessig wieder in Truxon übergeführt wird.

Die Molekularbestimmung ergab für das Dihydrotruxon  $(\text{C}_9\text{H}_8\text{O})_2$ , woraus Vf. schließt, daß auch das Truxon die Formel  $(\text{C}_9\text{H}_5\text{O})_x$  hat. Nun ist aber das Truxon in Truxen, dieses in Triphenylbenzol in Phenyltribenzoësäure (Triphenyltrimesinsäure) übergeführt, Verb., deren Bildung sämtlich die Formel des Truxons zu sprechen scheint. Bei der Einwirkung der Triphenyltrimesinsäure zeigte es sich nun, daß es nicht ihre jetzige, sondern eine Formel von  $\frac{2}{3}$  dieser annimmt, welcher die Bezeichnung Diphenyltetrendi-phenylbenzol zugehört. Hiernach glaubt Vf. annehmen zu können, daß die Tribenzoylenbenzol und der sogenannten Triphenylbenzol die dimol. Formel mit 18 C-Atomen zuzuschreiben, während das Phenyltribenzoylenbenzol dagegen tatsächlich die trimol. Formel  $\text{C}_{27}\text{H}_{20}\text{O}_3$  hat. Analog dem Bromtruxon erhielt Vf. bei der Einwirkung von  $\alpha$ -Chlorallozimtsäure Chlortruxon. Truxon,  $(\text{C}_9\text{H}_5\text{O})_x$ , aus Cumol, Smp. 289°. Dihydrotruxon,  $(\text{C}_9\text{H}_8\text{O})_2$ , weißes Pulver, Bzl., Eisessig, unl. in W., Ligroin, Smp. 127°. Chlortruxon,  $(\text{C}_9\text{H}_4\text{ClO})_x$ , weiße, kubische Kristalle, unl. in den üblichen Lösungsmitteln, Zers. 290° unter Zers.

Wf.

1897. Biebrich a. Rh. Verfahren zur Darstellung der m-Kresol-substituierten Jodzimtsäuren. [D. R.-P. Nr. 105 242<sup>4)</sup>]. — Verfahren des Patents Nr. 99 567<sup>5)</sup> die verwendete Zimtsäure durch m-Kresol substituierte Jodzimtsäuren, so erhält man im m-Kresol substituierte Cinnamyl-m-Kresole, welche außer den schon dem m-Kresol zukommenden, für die Behandlung der Tuberkulose charakteristischen eine erhöhte antiseptische Wirkung ausüben.

[2] 55, 347; JB. f. 1897, S. 2151 ff. — \*) Ber. 33, 3081—3086. — \*) Ber. 32, 2475; JB. f. 1899, S. 1760. — \*) Daselbst 19, 812; vgl. JB. f. 1898, S. 1511.

Nach einem weiteren Patent derselben Firma, *Verfahren zur Darstellung der Zimtsäureester von halogensubstituierten m-Kresolen* Nr. 106 506<sup>1)</sup>, wird im Verfahren des Patents Nr. 99 567<sup>2)</sup> durch seine Halogensubstitutionsprodd. ersetzt. *Cinnamyltrichlorid* schm. bei 135 bis 136°, *Cinnamyl-p-chlor-m-kresol* bei 93° erhaltenen Prodd. zeichnen sich durch eine erhöhte Antiseptik aus.

E. Erlenmeyer jun. Zur Kenntnis der  $\alpha$ -Amidosäuren fand, daß bei der Einw. von  $\text{NH}_3$ , Anilin und Piperidin auf die Benzoylamidozimtsäure das *Amid*, *Anilid* und *Piperidid* erhalten werden, welche alle drei beim Kochen mit Essigsäure in das Anhydrid zurückverwandelt werden. Aus dem Anilid daneben noch zwei Körper, deren Natur noch nicht aufgeklärt ist, eine fällt aus wäss. Lsg. in sehr feinen gelben Nadeln aus, beim Erhitzen mit alkoh. NaOH eine fuchsinrote Lsg., der andere farblos und verschieden von dem Acetanilid. *Amid der Benzoylamidozimtsäure*,  $\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_2$ , lange, farblose Nadeln aus verd. A. in W. und Chlf., schwer l. in Bzl., sehr wl. in Ä., Smp. 168°, NaOH in einen zu der Klasse der Glyoxaline gehörenden Körper übergeführt, prachtvolle, gelb gefärbte, bei 270° sich zers. A., unl. in W. und Ä., sehr wl. in Chlf. und Bzl. *Anilid der Benzoylamidozimtsäure*,  $\text{C}_{22}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_2$ , farblose Nadeln, sehr schwer l. in Chlf. und Bzl., fast unl. in W., Ä., Smp. 238°. *Piperidid der Benzoylamidozimtsäure*,  $\text{C}_{21}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}_2$ , schöne, derbe, farblose Kristalle, schwer l. in Chlf., schwer l. in Bzl., kaum l. in W., Ä., Smp. 178°. Auf G. Rkk. sieht Vf. die inneren Anhydride der Säuren mit der Gr.  $-\text{C}(-\text{NH}-\text{CO}-\text{R}, -\text{COOH})$  nicht mehr als Einfachlactime

$(-\text{CO}, -\text{N}-\text{CO}-\text{R})$  an, sondern gibt ihnen die Anhydridform  $(-\text{CO}-\text{O}, -\text{N}=\text{CR})$ .

F. J. Moore. Abspaltung einer Sulfogruppe durch Reduktion mit Agenzien. [Vorläufige Mitteilung]<sup>4)</sup>. — Vf. wies darauf hin, daß bei der Reduktion der *p-Sulfozimtsäure* mit Na-Amalgam oder mit amalgamiertem Al die *Hydrozimtsäure* an Stelle der *p-Sulfohydrozimtsäure* erhalten habe. Die Rk. verläuft nach folgenden Gleichungen: 1.  $\text{NaSO}_3-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}=\text{CH}-\text{COONa} + \text{H}_2 = \text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}=\text{CH}-\text{COONa}$  und 2.  $\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}=\text{CH}-\text{COONa} + -\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{COONa}$ . Die Herausspaltung der Sulfogruppe aus Benzolkern geht also der Hydrierung der Seitenkette voran.

Siegfried Ruhemann und H. E. Stapleton. Die Bildung cyclischer Verbindungen<sup>5)</sup>. — Im Verfolg der Untersuchungen von S. Ruhemann und A. V. Cunningham<sup>6)</sup> über die Einwirkung von Basen auf die Äthylester der Säuren der Acetylenreihe fanden die Verf. bei der Einw. von Basen auf *Phenylpropionsäure-Äthylester* bei 100° Verb. entstehen. Sie erhielten bei der Einw. von Benzamin auf *Phenylpropionsäure-Äthylester* bei Wasserbadtemperatur neben

<sup>1)</sup> Patentbl. 21, 130. — <sup>2)</sup> Daselbst 19, 812; vgl. JB. f. 1899, S. 239—251. — <sup>3)</sup> Ber. 33, 2036—2041. — <sup>4)</sup> Daselbst, S. 2014—2015. — <sup>5)</sup> Chem. Soc. Trans. 1899, S. 1761. — <sup>6)</sup> Daselbst 75, 954—963; JB. f. 1899, S. 1761.

nalphenylglyoxalidon noch eine als das *Diphenylpyrimidon* Verb. Die Bildung derselben wird durch die Annahme erreicht zuerst das Benzamidid der Phenylpropionsäure bildet, dann weiter zu der cyklischen Verb. kondensiert. Die von und Cunningham (l. c.) als einfaches Ureid beschriebene, von Harnstoff auf Phenylpropionsäureester erhaltene Verb. von Vff. als *Benzalhydantoin* erkannt und mit Thioharnstoff dementsprechend *Benzalthiohydantoin* und *Benzalimidohydantoin*, deren Konstitution durch ihre Umwandlung beim Kochen in  $\alpha$ -Oxyzimtsäure aufgeklärt wurde. Die von Cunningham (l. c.) bei der Einw. von Hydroxylamin auf Phenylpropionsäureester gewonnene und als Phenylpropionhydroxamsäure Verb. wurde als *5-Phenyl-3-isoxazon* identifiziert. Bei der Einw. von Phenylendiamin endlich auf den Acetylendicarbonylchlorid erhaltenen Vff. den *Chinoxalidonessigester* und bei der Einw. von Propylentetracarbonsäure-Äthylester den *2,6-Dihydroxycarbonylchlorid*. *Diphenylpyrimidon*,  $C_{16}H_{12}N_2O$ , gelb. Smp. 284°, gibt mit Br die Verb.  $C_{16}H_{11}N_2BrO$ , farblose. Smp. 297 bis 298°. *Benzalthiohydantoin*,  $C_6H_5-CH=C(-CO-$

$-NH_2)$ , gelbliches Pulver, zers. sich bei 280°. *Benzalimidohydantoin*,  $C_6H_5-CH=C(-CO-NH_2, -NH-C=NH)$ , gelbliche, mikroskopische Smp. 295°. *Chinoxalidonessigsäure-Äthylester*,  $C_{12}H_{12}N_2O_5$ , Smp. 210°, spaltet sich beim Kochen mit KOH in  $CO_2$  und *2,6-Dihydroxypyridin-3,4-dicarbon säure*,  $C_6H_4N_2O_6$ , farblose Prismen, Smp. 161 bis 162°, spaltet sich beim Kochen in  $CO_2$  und Citrazinsäure. Wt.

berichtet. Über die p-Methyl-o-benzylbenzoësäure<sup>1)</sup>. — Vff. (Gresly<sup>2)</sup>) zuerst dargestellte *Methylbenzylbenzoësäure* einer Untersuchung unterzogen. *p-Methyl-o-benzylbenzoësäure*,  $CH_3-C_6H_4COOH$ , bildet sich durch 8stündiges Erhitzen von Benzoesäure mit  $NH_3$  im Überschuß und Zn-Staub, große, gut ausgebildete, wahrscheinlich trikline Kristalle, ll. in A., in  $CCl_4$ , sehr schwer l. in W., Smp. 133°. *Na-Salz*,  $C_{15}H_{13}O_2$ , unbeständig verfilzte, lange Nadeln aus Ä., ll. in A. und W., *Ag-Salz*, feine mikroskopische Nadeln aus sd. W. *Methylbenzylbenzoësäure*, meist dreieckige Blättchen, Smp. 126°. *Chlorid*, in  $CCl_4$  löslich, lässt sich nicht in Ggw. von  $AlCl_3$  mit Kohlenwasserstoffen nieren. Bei der Oxydation mit  $KMnO_4$  liefert die Methylbenzylbenzoësäure entweder Tolyphthalid oder Toluylbenzoësäure oder *2,6-Dihydroxypyridin-3,4-dicarbon säure*.  $\beta$ -*Methylantranol*,  $C_8H_6[-C(OH)-, -CH-]$ , wird durch konz.  $H_2SO_4$ , solide Tafeln aus verd. A., sl. in Bzl., in Ä. und  $CCl_4$ , Smp. 100°, wird durch  $CrO_3$  zu  $\beta$ -Methylanthranol vom Smp. 175° oxydiert. Beim Kochen mit alkoh. NaOH wird  $\beta$ -Methylantranol. Aus den Zers.-Prodd. wurde ein bei 175° schmelzender Körper, kleine, etwas gelblich oder rötlich gefärbte Verb.  $C_{30}H_{22}O_2$ , vollkommen weiße, flache, rechtwinklige,



bei 207° schm. Prismen aus verd. A., und ein Körper  $C_{30}H_{16}O$  gelb gefärbte, kleine, bei 310° noch nicht schm. Kristallschmelze. Nitrobenzol, abgeschieden. Bei der Nitrierung der Methylbenzoesäure mit konz.  $HNO_3$  unter Eiskühlung erhält man Nitrotolyl- und daneben Trinitrotolylbenzoesäure. Nitrotolylphthalid

$[-CH(-C_6H_5[NO_2]CH_3, -O), -CO]$ , weiße Kristalle, Smp. 110°. Nitrotolylbenzoesäure,  $C_{15}H_{11}(NO_2)_3O_2$ , kleine, weiße, gebildete Kristalle, ll. in Aceton, schwer l. in verd. A., kau. Bzl., Smp. 213°. Ba-Salz,  $[C_{15}H_{10}(NO_2)_3O_2]_2Ba$ , flache, weiß. aus sd. W. Trinitrotolylphthalid, durch Nitrierung der Methylbenzoesäure mit konz.  $HNO_3$  und  $H_2SO_4$  unter Eiskühlung, Trinitrotolylbenzoesäure,  $C_{15}H_9(NO_2)_3O_3$ , aus Tolylbenzoesäure,  $HNO_3$  und  $H_2SO_4$ , kleine Prismen, ziemlich ll. in verd. A., Smp. 215°. Ba-Salz,  $[C_{15}H_8(NO_2)_3O_3]_2Ba \cdot 3H_2O$ , kleine Prismen. Anilinsäure,  $CH_3[-C_6H_5(NH_2)CH_3, -C_6H_4COOH]$ , durch von Nitrotolylphthalid bzw. Nitrotolylbenzoesäure mit  $NH_3$  und verd. A., l. in Ä., Smp. 155°. Ba-Salz, weiße, kristallwasserfreie Nadeln. Ag-Salz, weißer Niederschlag. Salz, schwach rosa gefärbte, glänzende, über 215° sich zers. l. verd. HCl.  $HNO_3$ -Salz, feine, weiße Nadeln, Smp. 214°.

Marussia Bakunin. Über die Bildung der Indone in zu den Stereoisomerieverhältnissen und über eine neue Darstellungsmethode der Indone, Anhydride und Äther<sup>1)</sup>. — Da die Verwandlung von Verbb. mit offener Kette in ringförmige Verbb. des Indens als wasserentziehendes Mittel zwischen der Phenyl- und Carboxylgruppe dienende  $H_2SO_4$  in vielen Fällen versagt, so zu diesem Zwecke mit gutem Erfolge  $P_2O_5$  in Ggw. eines Lösungsmittels an. Vf. erhielt bei der Einw. von  $P_2O_5$  auf Nitrozimtsäure vom Smp. 107° in Ggw. von Chlf. neben dem Indon ( $C_{15}H_{10}NO_3$ )<sub>2</sub>O, gelbliche Kristalle, Smp. 182°, das Phenylindon ( $C_{15}H_9NO_3$ ), rote Kristallnadeln, Smp. 215 bis 217°. Mit Hydrazin gibt das Indon 2 Verbb., einen ziegelroten Körper vom Smp. 220° und eine cadmiumgelbe Verb. vom Smp. 238°, mit Phenylhydrazin bei 180 bis 185° schm. Körper. Die Entwässerung der Phenylindonsäure vom Smp. 195° verlief in gleicher Weise wie bei dem Indon, nur bot die Trennung der Rk.-Prodd. Schwierigkeiten. Das ziegelrote Schüppchen vom Smp. 194 bis 205° darstellende Indon mit Hydroxylamin eine bei 235 bis 240° schm. Nadelchen darstellende Verb., mit Phenylhydrazin einen ziegelroten Körper vom Smp. 220°. Die Phenyl-o-nitrozimtsäure vom Smp. 147° lieferte mit  $P_2O_5$  in Ggw. von Chlf. einen bei 139° schm. roten Körper. Die isomere Nitrozimtsäure vom Smp. 195° gab das Anhydrid, strohgelbes, sches Pulver, Smp. 116°, und das schon aus der bei 147° schmelzende erhaltene rote Indon vom Smp. 139°. Dasselbe bildet mit Hydrazin das Oxim, gelbe, seidenglänzende Nadelchen, Smp. 230°, mit Phenylhydrazin 2 Verbb., zinnoberröte Nadeln, Smp. 145 bis 150°, heller rot gefärbte Nadelchen, Smp. 147 bis 155°. Von der

<sup>1)</sup> Gazz. chim. ital. 30, II, 340—364.

*ozimtsäure* vom Smp.  $214^{\circ}$  wurde das *Anhydrid*, stark gelbe Kristalle, Smp.  $162^{\circ}$ , das *Indon*, Nadeln, Smp.  $210^{\circ}$ , und daneben noch ein fast weißer, bei etwa  $240^{\circ}$  schm. Körper gewonnen. Auch die *Phenyl-m-nitrozimtsäure* vom Smp.  $181^{\circ}$  ließ sich mit  $P_2O_5$  in Ggw. von Chlf. in das *Anhydrid*, strohgelbe Nadelchen, Smp.  $151^{\circ}$ , das *Indon* und eine kleine, gegen  $240^{\circ}$  schm. Verb. überführen. Während die *Phenylzimtsäure* vom Smp.  $170^{\circ}$  das *Anhydrid*, Smp. 186 bis  $187^{\circ}$ , gab, lieferte die entsprechende *Allozimtsäure* vom Smp.  $138^{\circ}$  ein rotes, gegen  $100^{\circ}$  schm. *Anhydrid* und eine niedriger schm. Verb., und die *Oxyphenylzimtsäure* das *Anhydrid*, Smp. 110 bis  $111^{\circ}$ . Ebenso lieferte die Zimtsäure das *Anhydrid*, während die Allozimtsäure ein *Indon* zu bilden scheint. Durch Ggw. von Phenol und  $P_2O_5$  stellte Vf. im weiteren die *Phenoläther* der *Phenyl-o-nitrozimtsäure*, Smp.  $115^{\circ}$ , der *Phenyl-m-nitrozimtsäure*, Smp.  $107^{\circ}$ , der bei  $107^{\circ}$  schm. *Phenyl-p-nitrozimtsäure*, Smp. 110, und der bei  $107^{\circ}$  schm. isomeren *Phenyl-p-nitrozimtsäure*, Smp. 175 bis  $176^{\circ}$ , dar. Ebenso ließen sich auch mittels Phenols und  $P_2O_5$  die *Phenoläther* der *Zimtsäure*, *Benzoësäure*, *Salicylsäure*, *Monochloressigsäure*, aus der *Bernsteinsäure* der *Diphenylbernsteinsäureester* gewinnen. Versuche, auch andere Ester, so Äthyl- und Methylester, vermittelt  $P_2O_5$  zu erhalten, waren erfolglos. In das *Anhydrid* ließen sich vermittelt  $P_2O_5$  noch überführen: *Maleinsäure*, *Bernsteinsäure*, *Itaconsäure*, *Citraconsäure*, *Phthalinsäure* und *Camphersäure*, dagegen blieben *Fumarsäure* und *Salicylsäure* unverändert, und *Oxalsäure* lieferte mit  $P_2O_5$  ein Additionsprod. Schließlich wies Vf. noch darauf hin, daß die Darst. von  $POCl_3$  durch Einw. von  $P_2O_5$  auf  $P_2Cl_5$  leicht und glatt gelingt. Wt.

C. Graebe. Über die Konstitution der Chrysensäure<sup>1)</sup>. — Vf. fand, man bei der Darst. der *Chrysensäure* nach Bamberger und Burgard durch Schmelzen von Chrysochinon mit KOH eine bedeutend bessere Substanz erhält, wenn man der Schmelze ein Oxydationsmittel, am besten  $O_2$ , hinzufügt. Weiter fand er, daß beim Schmelzen sowohl von Chrysochinon als auch von Chrysoketon mit KOH oder NaOH zugleich die beiden Säuren  $(C_{10}H_7)C_6H_4COOH$  und  $(C_6H_5)C_{10}H_6COOH$  entstehen, wovon die eine bei  $190^{\circ}$  (korr.) schm., während die zweite schon bei  $114^{\circ}$  schm. und leichter l. ist. Bei der Esterifizierung der beiden Säuren beobachtet es sich, daß die hoch schm. Säure mit Methylalkohol und HCl schon bei gewöhnlicher Temperatur den Methylester gibt, während die niedrig schm. Säure unverändert bleibt. Demnach ist die bei  $190^{\circ}$  schm. Säure  $(C_{10}H_7)C_6H_4COOH$  die *Chrysensäure* und also 2-Phenylnaphthalin-1-carbonsäure, während die bei  $114^{\circ}$  schm. Säure, welche Vf. als 1-Phenylnaphthalin-1-carbonsäure bezeichnet, der 2-Phenylnaphthalin-2-carbonsäure entspricht. Wt.

### Säuren mit 3 At. Sauerstoff.

Josef Messinger. Bemerkungen zur Abhandlung von W. Frey und L. Grünhut: „Kritische Untersuchungen über die Methoden der quantitativen Bestimmung der Salicylsäure<sup>2)</sup>. — Gegenüber der

<sup>1)</sup> Ber. 33, 680—681. — <sup>2)</sup> J. pr. Chem. [2] 61, 237—248.

von W. Fresenius und L. Grünhut<sup>1)</sup> ausgesprochenen Ansicht, die vom Vf. und G. Vortmann<sup>2)</sup> veröffentlichte jodometrische Methode zur quantitativen Bestimmung von *Salicylsäure* keine befriedigenden Resultate liefere, wies Vf. auf Grund neuerer Untersuchungen an, daß die jodometrische Methode mit Erfolg zur quantitativen Bestimmung der *Salicylsäure*, sowie auch von *Phenol*, *Thymol* und  $\beta$ -Naphthol anwendbar ist. Bei der *Salicylsäure* verläuft die Rk. genau nach der Gleichung:  $C_6H_4(-OH, -COONa) + 3 NaOH + 6 J = C_6H_4(-COONa) + 3 NaJ + 3 H_2O$ . Auf 1 Mol. Phenol treten eben 6 At. J, auf 1 Mol. Thymol 4 At. J und auf 1 Mol.  $\beta$ -Naphthol 3 At. J.

O. Langkopf. Über den Nachweis von Salicylsäure bei Gegenwart von Citronensäure<sup>3)</sup>. — Vf. hat im Citronensaft mit dem Zweck, die Salicylsäure prüfen wollen, da genannte Säure häufig dem Citronensaft zugesetzt wird, erhielt aber hierbei keine Violett-färbung. Citronensäure verhindert demnach den Nachweis der Salicylsäure. Letztere läßt sich aber leicht feststellen, wenn man den Saft mit einem Gemisch gleicher Voll. Ä. und P. Ä. versetzt und in dem verd. Rückstande der Ausschüttelung auf Salicylsäure prüft. Citrate sowie Weinsäure nebst ihren Salzen zeigen bei obiger Ausschüttelung ein ähnliches Verhalten wie Citronensäure. In einer zweiten Mitteilung<sup>4)</sup> über obigen Gegenstand weist Vf. eine Entgegnung auf die seitens Conradys<sup>5)</sup> zurück, wonach obiges Ausschütteln mit Ä. nicht nötig sein soll und ein geringer Zusatz von  $HNO_3$  oder  $H_2O_2$  im Zusatz von  $FeCl_3$  den Salicylsäurenachweis ermögliche. Conrady erklärt das Ausbleiben der Rk. durch eine Reduktion des  $Fe^{3+}$  durch die organischen Säuren. Diese von genanntem Autor gemachten Angaben werden vom Vf. auf experimentellem Wege widerlegt.

A. Klett. Nachweis von Salicylsäure bei Gegenwart von Citronensäure<sup>6)</sup>. — Vf. teilt mit, daß die von Jorissen empfohlene Methode des Nachweises von Salicylsäure im Bier sich auch bei der Prüfung von Citronensaft verwerten läßt. Zu diesem Zwecke gibt man zu dem prüfenden Lsg. einige Tropfen NOOK-Lsg., etwas Essigsäure,  $CuSO_4$ , erhitzt zum Sieden und erhält dann bei Ggw. von Citronensäure eine blutrote Färbung.

J. E. Gerock. Zum Nachweise von Salicylsäure in Citronensaft<sup>7)</sup>. — Indem Vf. auf die Mitteilungen von Langkopf und Conrady<sup>8)</sup> Bezug nimmt, teilt er mit, daß die bei der Prüfung auf Salicylsäure durch  $FeCl_3$  hervorgerufene Färbung von Ferrisalicylsäure herrührt und daß das Ausbleiben der Rk. in Ggw. von Citronensäure oder Weinsäure sich dadurch erklärt, daß das Fe mit dieser Säure bereits fester gebunden ist, so daß die Salicylsäurerkennung nicht eintreten kann. Eine Reduktion des Ferrisalicylsäure zu Ferrosalz, wie Conrady annimmt, sei ausgeschlossen.

C. J. Lintner. Über Mercurisalicylsäure und die Reaktion<sup>9)</sup>. — *Mercurisalicylsäure*,  $C_7H_4HgO_3$ , erhält man

<sup>1)</sup> Zeitschr. anal. Chem. 38, 292; JB. f. 1899, S. 1780. — <sup>2)</sup> 2753; JB. f. 1890, S. 2495. — <sup>3)</sup> Pharm. Centr.-H. 41, 335—336 selbst, S. 411—412 und 464—465. — <sup>4)</sup> Apoth.-Zeitg. 15, 412. — <sup>5)</sup> Centr.-H. 41, 452. — <sup>6)</sup> Dasselbst, S. 453—454. — <sup>7)</sup> Vgl. vorstehendes. — <sup>8)</sup> Zeitschr. angew. Chem. 1900, S. 707—711.



n von Mercurisalicylat und darauffolgendes Auskochen auch direkt beim Kochen desselben mit W. Die Rk. erster Gleichung:  $(C_7H_5O_3)_2Hg = C_7H_4HgO_3 + C_7H_6O_3$ . n eine sehr kleine Menge von *Mercurisalicylsäure* mit W., verd.  $H_2SO_4$ ,  $HNO_3$  oder  $HCl$  hinzu bis zur Klärung der at-auf Zusatz von  $NaNO_3$ -Lsg. eine mehr oder weniger färbung, welche auf Zusatz von  $Hg(NO_3)_2$ -Lsg. in die der Millonschen Rk. umschlägt. Hiernach ist der Vorhitzen von *Salicylsäure* mit dem *Millonschen Reagens* arch das Kochen mit  $Hg(NO_3)_2$ -Lsg. wird zunächst *Mer-* gebildet, welche mit  $HNO_3$  eine Nitrosoverb. liefert, die  $Hg(NO_3)_2$  mit roter Farbe l. ist. Die Zwischen- und End- sind Mercuriverbb. mit Quecksilber-Kohlenstoffbindungen. lonsche Reagens durch Lösen von  $Hg$  in  $HNO_3$  zu be- lt es sich, Lsgg. von  $Hg(NO_3)_2$  und von  $NaNO_3$  getrennt n und dieselben für den jeweiligen Gebrauch unter Zusatz d.  $H_2SO_4$  oder  $HNO_3$  zu mischen, oder sie besser noch anzuwenden. Zur Prüfung der *Salicylsäure* verfährt man gsten folgendermaßen: Man kocht die zu prüfende Lsg. mit einigen Tropfen der 10%igen  $Hg(NO_3)_2$ -Lsg., fügt n verd.  $H_2SO_4$  hinzu, eventuell unter nochmaligem Auf- n tropfenweise, unter Vermeidung eines Überschusses, Die Intensität der Färbung nimmt beim Abkühlen meist uf sie auch beim tagelangen Stehen der Fl. unverändert usführung der Millonschen Rk. auf Eiweißkörper kann ben Weise verfahren wie bei der Prüfung auf *Salicyl-* *isalicylsäure*,  $C_7H_4HgO_3$ , weißer, ungemein feinpulveriger unl. in W., A., Ä.; fast unl. in verd. Säuren, ll. in  $NaOH$  eigem  $NH_4SH$ , unter Zers. mit blutroter Farbe l. in  $HNO_3$ , t in wäss. Suspension mit  $H_2S$  ein weißes Sulfid, welches igiger Berührung mit  $H_2S$  schwarzes  $HgS$  abscheidet. Wf. esellschaft für Anilinfabrikation in Berlin. Ver- stellung von Acetamidestern aromatischer Carbonsäuren. 08549]¹). — Chloracetamid tritt nicht nur mit den Salzen bzw. Alphen (Patent Nr. 108342²), sondern auch mit omatischer Carbonsäuren in Rk.; so entsteht aus Kalium- Chloracetamid *Salicylsäureacetamidester* schon bei Tem- per 100°.  $C_6H_4 \begin{smallmatrix} \text{COOK} \\ \text{OH} \end{smallmatrix} + Cl \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH_2 = KCl$   $COO \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH_2$ . Die Prodd. sollen in der Medizin nden.

Oett.

ohn in Görlitz. Verfahren zur Darstellung von Salolen. 111656]³). — Erhitzt man Salol mit höheren Phenolen, niedrigere Phenol aus dem Mol. verdrängt und man erhält Die mit Naphtolen oder anderen höheren Phenolen erd. kristallisieren meist schon, wenn das freie Phenol durch Waschen mit W. oder Wasserdampf entfernt ist. Sämt- werden durch heiße Alkalilauge in *Salicylsäure* und das

l. 21, 482. — \*) Daselbst, S. 387. — \*) Daselbst, S. 894.

betreffende Phenol zerlegt. Folgende, bisher nicht bekannt wurden hergestellt: *Salicyleugenol*, Smp. 73°; *Disalicylhydrochinon*, 150 bis 151°; *Monosalicylhydrochinon*, Smp. 96 bis 98°; *Salicyldickflüssiges Öl*; *Salicylsalicylamid*, Smp. 202°; *Di-p-kresotincinester*, Smp. 106 bis 107°; *Di-p-kresotinsäurehydrochinone*, 197 bis 198°; *p-Kresotinsäure-β-naphtolester*, Smp. 103 bis 104°.

Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer u. Co. in Elberfeld fahren zur Darstellung von Halogenmethylderivaten aromatischer Carbonsäuren, sowie ihrer Äther und Ester. [D. R.-P. Nr. 113 723<sup>1)</sup>].

— Durch Einw. von Formaldehyd oder solchen abspaltenden (Paraformaldehyd, Methylal usw.) auf aromatische Oxy-carbonsäuren Ester und Äther bei Ggw. von konz. Halogenwasserstoffsäure man Derivate, welche eine durch Halogen substituierte Methylgruppe enthalten. Die Prodd. sind durch die leichte Beweglichkeit der Methylatome ausgezeichnet. Das Einwirkungsprod. von *Salicylsäure*

methylalkohol und Salzsäure, hat z. B. folgende Zus.:  $C_6H_5 \begin{matrix} \text{CO} \\ \text{—O—} \\ \text{CH}_3 \end{matrix}$

Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer u. Co. in Elberfeld fahren zur Darstellung von Oxymethyl- und Alkoxy-methyl-derivaten aromatischer Oxy-carbonsäuren. [D. R.-P. Nr. 113 512<sup>2)</sup>]. — Das Methylatom der Halogenderivate aromatischer Oxy-carbonsäuren der Reihe Nr. 113 723<sup>3)</sup> wird durch Hydroxylgruppen unter Austritt von Halogenwasserstoffsäure und Bildung von Oxymethylverbindungen ersetzt. Diese Verbindungen werden mit OH enthaltenden Körpern, wie Wasser, erwärmt oder längere Zeit in Berührung gelassen. Die nach dem Verfahren erhältlichen Körper sollen für therapeutische Zwecke geeignet sein. Zwischenprodd. für die Darst. von Farbstoffen Verwendung finden.

N. Tarugi. Über die Dichloroxybenzoësäuren<sup>4)</sup>. — Vfr. hat bei der Einw. von Cl auf *Salicylsäure* (1 Mol.) in Ggw. von 3 Mol. KOH kein Monochlorderivat, sondern nur *Dichlorsalicylsäure*,  $C_6H_3Cl_2O_4$  (COOH:OH:Cl:Cl = 1:2:3:5), vom Smp. 214° erhalten. Dieselbe liefert beim Erhitzen mit Ätzkalk ein *Dichlorphenol*,  $C_6H_3Cl_2O$  (OH:Cl:Cl = 1:2:4), vom Smp. 43° und dieses beim Behandeln mit  $HNO_3$  ein *Dichlornitrophenol*,  $C_6H_2Cl_2(NO_2)(OH)$ , (OH:Cl:Cl:NO<sub>2</sub> = 1:2:4:6), vom Smp. 121°, welches mit dem bei der Chlorierung von o-Nitrophenol gewonnenen Prod. identisch ist. Verwirft man bei der Chlorierung mehr als 3 Moll. KOH, so entsteht direkt ein *Dichlorphenol* vom Smp. 43°, welches durch Behandeln mit CO<sub>2</sub> in die *Dichlorsalicylsäure* zurückverwandelt wird. In gleicher Weise entsteht bei der Einw. von Cl auf die p-Oxybenzoësäure (1 Mol.) in Ggw. von 3 Moll. KOH die *Dichlor-p-oxybenzoësäure*, (COOH:Cl:Cl:OH = 1:3:4:5), vom Smp. 256°. Dieselbe liefert das *Dichlorphenol* (OH:Cl:Cl = 1:2:6), vom Smp. 65° und Sdp. 220° und das *Dichlornitrophenol*, (OH:Cl:Cl:NO<sub>2</sub> = 1:2:6:4), vom Smp. 121°, welches auch bei der Chlorierung des p-Nitrophenols entsteht. Bei der Chlorierung die Menge des KOH erhöht, so vermindert sich

<sup>1)</sup> Patentbl. 21, 1349. — <sup>2)</sup> Dasselbst, S. 1421. — <sup>3)</sup> Dasselbst, S. 1421. — <sup>4)</sup> Gazz. chim. ital. 30, II, 48.

die Bildung der Dichlor-p-oxybenzoësäure und vermehrt sich  
 g des Dichlorphenols, welches beim Behandeln mit  $\text{CO}_2$  bei  
 falls wieder die Dichlor-p-oxybenzoësäure liefert. *Wt.*

irsch. Nitrosulfosalicylsäure<sup>1)</sup>. — *Vf.* fand, daß bei der  
 konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  auf Salicylsäure nur eine *Sulfosalicylsäure* ent-  
*Salz*, derbe, 2 Moll. Kristallwasser enthaltende Nadeln oder  
 l. in W., fast unl. in A. Die Nitrierung der Salicylsäure ge-  
 n besten, indem man dieselbe (100 g) in der Kälte in konz.  
 00 g) einträgt, auf  $0^\circ$  abkühlt und ein Gemisch von  $\text{HNO}_3$   
 d  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (270 g) in Portionen von 5 ccm hinzugibt, wobei die  
 ur  $10^\circ$  nicht überschreiten darf. Die beiden entstandenen  
 n trennt man durch fraktionierte Kristallisation aus W.  
*rosalicylsäure*, derbe, wohlausgebildete, flächenreiche, glänzende  
 Smp.  $230^\circ$ . *Äthylester*, schöne, lange Nadeln, Smp.  $93^\circ$ .  
*alicylsäure*, feine Nadeln, Smp.  $144^\circ$ . *Äthylester*, Smp.  $118^\circ$ .  
*Essigsäure*, Smp. etwa 118 bis  $120^\circ$ . Durch Sulfieren von  
 ylsäure, wie Mandt<sup>2)</sup> angegeben, Nitrosulfosalicylsäure zu-  
 gelang *Vf.* nicht. Auch die Angabe von Mendius<sup>3)</sup>, daß Sulfo-  
 durch  $\text{HNO}_3$  nicht angegriffen wird, fand *Vf.* nicht be-  
 Er erhielt die *Nitrosulfosalicylsäure* durch Sulfieren von Sali-  
 mit  $\text{H}_2\text{SO}_4$  und daran anschließende Nitrierung mit einem Ge-  
 n  $\text{HNO}_3$  und  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . *Neutrales Ba-Salz*,  $\text{C}_6\text{H}_2(\text{OH})(\text{NO}_2)$   
 $-\text{SO}_3-\text{Ba}$ , schöne, wohlausgebildete, gelbrote Nadeln, fast unl.  
 , schwer l. in sd. W. *Wt.*

ar Zahn. Zur Kenntnis der o-Amidosalicylsäure<sup>4)</sup>. — *Vf.*  
*Amidosalicylsäure* und Abkömmlinge derselben dar. *o-Amido-*  
*re*,  $\text{C}_6\text{H}_3(-\text{NH}_2, -\text{OH}, -\text{COOH})$ , durch Reduktion von o-Nitro-  
 re mit Sn-Salz und konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , fast unl. in A., Smp.  $235^\circ$   
 s., red.  $\text{AgNO}_3$  und Fehlingsche Lag. *HCl-Salz*, pracht-  
 ige Kristalle, Smp.  $250^\circ$ . *o-Diazosalicylsäure*,  $\text{C}_7\text{H}_4\text{N}_2\text{O}_3$ ,  
 a  $\text{NO}_2$  und Eisessig bei gewöhnlicher Temperatur erhalten,  
 änzende, gelbe Nadeln aus Aceton, zers. sich bei  $155^\circ$ . *o-Sali-*  
*oresorcin*, aus der Diazosäure mit Resorcin, tief dunkelrote  
 l. in fast allen Lösungsmitteln, schm. noch nicht bei  $300^\circ$ .  
 ,  $\text{C}_{13}\text{H}_9\text{N}_2\text{O}_6(\text{NH}_4)$ , dunkelroter Körper, schwer l. in A. und W.,  
 und Aceton. *Hydrazonsalicylbrenztraubensäure*, dargestellt  
 duktion der Diazosäure mit  $\text{SnCl}_2$  und  $\text{HCl}$  zu o-Hydrazin-  
 re und Einw. von Brenztraubensäure auf dieselbe, schwach gelb  
 Kristallmehl, unl. in W., Smp.  $205^\circ$ . *Formyl-o-amidosalicylsäure*,  
 $\text{COOH}, -\text{OH}, -\text{NH}-\text{HCO}$ , mittels Ameisensäure, graue Nadeln,  
 in A., zers. sich bei  $215^\circ$ . *Säure*  $\text{C}_6\text{H}_3(-\text{COOH}, -\text{OH}, -\text{N}$   
 $\text{OH})$ , durch Eintragen von trockener o-Amidosalicylsäure in  
 ige geschmolzene Monochloressigsäure, schöne, weiße Kristall-  
 Smp.  $220^\circ$ , gibt mit  $\text{FeCl}_3$  eine intensive Violettfärbung. *Säure*  
 $\text{COOH}, -\text{O}-\text{CO}, -\text{NH}-\text{CH}_2$ , durch Eintragen von o-Amidosalicyl-

er. 33, 3238—3241. — <sup>1)</sup> Ber. 10, 1701; vgl. JB. f. 1877, S. 856. —  
 chem. 103, 45; vgl. JB. f. 1857, S. 319. — <sup>4)</sup> J. pr. Chem. [2] 61,

säure in sd. Monochloressigsäure, ist das innere Anhydrid der Säure, weiße Kristallnadelchen, Smp. 174 bis 175°, gibt mit Fe

Färbung. *Athenyl-o-amidosalicylsäure*,  $C_6H_3(-COOH, -O, -)$  mittels Essigsäureanhydrids, weißer Körper, Smp. 245°, gibt keine Färbung. *Harnstoffdisalicylsäure*,  $CON_2H_2[C_6H_3(-OH, -)$  mittels  $COCl_2$ , mikroskopische Kriställchen, unl. in Ä., Bzl.; so A., Smp. über 300°, gibt mit  $FeCl_3$  Violettfärbung. *o-Carboxydisalicylsäure*,  $C_6H_3(-COOH, -OH, -NH-COOC_2H_5)$ , mittels Ch säure-Äthylester, weiße Täfelchen, unl. in W., ll. in Ä., abs schwer l. in Bzl., Ligroin, Smp. 155°, geht beim Kochen mit

die Verb.  $C_6H_3(-COOH, -O, -NHCO)$  über, weiße Kriställchen l. in W., Bzl., sl. in absolutem Ä.; Smp. oberhalb 300°. Bei *o-amidosalicylsäure*,  $C_6H_3(-COOH, -OH, -NH-SO_2C_6H_5)$ , mittels sulfonchlorids, farblose, kleine Säulen, unl. in W., schwer l. in ll. in Ä., Smp. 194°. *o-Uramidosalicylsäure*,  $C_6H_3(-CO -NHCONH_2)$ , mittels Kaliumcyanats, weiße Masse, schwer l. in Ä., Bzl., P.Ä., zers. sich bei 215°, gibt mit  $FeCl_3$  eine violett. Färbung. *Allylthioharnstoffsalicylsäure*,  $C_6H_3(-COOH, -OH, -NHC_3H_5)$ , mittels Allylsenföls in Pyridinlsg.; wasserhelle, d. Kriställchen, unl. in W., ll. in absolutem Ä.; sl. in Ä., Smp. 156°. *Allylharnstoffsalicylsäure*,  $C_6H_3(-COOH, -OH, -NHCS-NHC_3H_5)$ , mittels Phenylsenföls, derbe, weiße Kristallbüschel aus Bzl., sl. in Ä., unl. in absolutem Ä., l. in sd. Bzl., unl. in W., zers. sich bei 263°. Bei *o-amidosalicylsäure*,  $C_6H_3(-COOH, -OH, -N=CHC_6H_5)$ , mittels Formaldehyds, gelbes Kristallmehl, schwer l. in Ä., sehr schwer l. in W., schm. noch nicht bei 300°. *o-Oxybenzyliden-o-amidosalicylsäure*,  $C_6H_3[-COOH, -OH, -N=CHC_6H_4(OH)]$ , mittels Salicylsäure, gelber Körper, l. in sd. W. und Ä. unter Zers., fast unl. in Ligroin, Smp. 207°.

Georg Cohn. Zur Kenntnis des Salols<sup>1)</sup>. — Vf. fand bei der Einw. von Chloressigsäure auf Salol ein Gemisch von Salicylsäure und Phenoxylelessigsäure entsteht. Bei der Einw. von eiskalt.  $H_2SO_4$  auf Salol erhält man Salicylsäure und Phenolsulfosäure, die  $H_2SO_4$  aber in der Wärme ein, so erhält man ein Gemisch von Sulfosalicylsäure und Phenolsulfosäure. Die Sulfosalicylsäure scheidet sich leicht mit Phenolen. Beim Erhitzen von Salol mit primären oder sekundären Basen wird das Phenol durch das Amin aus der Salicylsäure verdrängt unter Bildung von Salicylaniliden. Ebenso entsteht Salicylphenylhydrazin. Erhitzt man das Salol mit höheren Aldehyden, so erfolgt eine Umsetzung in der Weise, daß das höhere Aldehyd Carbonsäure verdrängt. Bei der Einw. von Formaldehyd wurden bis jetzt nur amorphe Körper erhalten. Sulfosalicylsäure Kriställchen aus Ä., unl. in W., Smp. 172 bis 173°. Sulfosalicylsäure weißes Pulver aus Pyridin, unl. in Ä. Sulfosalicylguajacol Kriställchen schwer l. in Ä., Smp. 112 bis 113°. Salicylphenetidid, Smp. 112 bis 113°. Salicylanisidid, lange, feine, kugelförmig gruppierte Nadeln, Smp.

<sup>1)</sup> J. pr. Chem. [2] 61, 544—553.

g von Friedr. Vieweg & Sohn in Braunschweig.

# Ausführliches Lehrbuch der pharmazeutischen Chemie.

Bearbeitet von

**Dr. Ernst Schmidt**, Geh. Regierungsrat,  
o. Professor der Pharmazeutischen Chemie  
Direktor des Pharmazeutisch-Chemischen Instituts der Universität Marburg.

**Erster Band: Anorganische Chemie.**

vermehrte Auflage. Mit 177 eingedruckten Abbildungen  
und einer farbigen Spektraltafel.

Preis geheftet M. 24.—, gebunden M. 26.50.

**Zweiter Band: Organische Chemie.**

vermehrte Auflage. — Preis geh. M. 34.—, geb. M. 38.—.

**Pharmazeutische Zeitung:** Es wird ganz allgemein mit Freude begrüßt daß dieses ausgezeichnete Lehrbuch gerade jetzt, kurz nach dem Inkrafttreten des neuen Arzneibuches, eine zeitgemäße Neubearbeitung erfahren hat. Ist die chemische Tätigkeit und damit gleichzeitig das gesamte Gesichtsfeld des Arztes durch dieses Arzneibuch in einer Weise erweitert worden, wie nie und immer mehr macht sich die Suprematie der Chemie unter allen pharmazeutischen Hilfswissenschaften bemerkbar. Gleichzeitig ist aber auch die den unseren Fachgenossen trotz aller Sorgen um das tägliche Brot glücklicherweise immer innewohnende Liebe zur Wissenschaft wieder mächtig erwacht, Fortbildungskurse des letzten Jahres aufs deutlichste bewiesen haben. Was unserselben nun willkommener sein, als eine Neuauflage des besten und ausführlichsten Lehrbuches der pharmazeutischen Chemie, welches uns augenblicklich zur Verfügung steht?

**Chemiker-Zeitung:** Das Schmidtsche Lehrbuch ist seit Jahren in allen pharmazeutischen Kreisen als das anerkannt beste eingeführt und beliebt, eine solche Wertung desselben ist, wie wir schon früher an gleicher Stelle auszusprechen überflüssig. Alle Fortschritte in Theorie und Praxis sind eingehend berücksichtigt, so daß das Buch wieder auf dem neuesten Standpunkte der Wissenschaft steht. Da das vorliegende Werk recht viele Angaben bringt, die man in ähnlichen benutzten Lehrbüchern der organischen Chemie vergeblich sucht, wird der Chemiker sich desselben mit Vorteil zum Nachschlagen usw. bedienen können.

**Pharmazeutisch-Nachrichten:** Als Nachschlagebuch für Apotheker und pharmazeutischen Chemiker ist dieses Werk von anerkannt größter Bedeutung. Alle pharmazeutischen Verbindungen, die in direkter oder in genetischer Beziehung zu den pharmazeutisch verwendbaren Präparaten stehen, sind unter Berücksichtigung der neuesten Literatur so vortrefflich beschrieben, daß die Orientierung auch in den schwierigsten Gebieten rasch gelingt. Die Methoden der qualitativen und der quantitativen Bestimmungen mit Einschluß der forensisch-chemischen Arbeiten sind zur Ausführung hinreichenden Genauigkeit eingefügt.

**Zu beziehen durch alle Buchhandlungen. ~**



Vorträge über die  
Entwicklungsgeschichte  
der Chemie  
von Lavoisier bis zur Gegenwart  
von A. LADENBURG.

VIERTE vermehrte und verbesserte Auflage  
Gr. 8. Preis geheftet M. 12.—, gebunden M. 13.50

**E**in Buch, das seit bald vierzig Jahren bekannt und nun in vierter Auflage erscheint, bedarf keiner langen Ankündigung. Hier soll nur darauf hingewiesen werden, daß die neue Auflage wesentlich verbessert ist und seit der ersten Auflage drei neue Vorlesungen enthält, welche die Entwicklung der Chemie vom Jahre 1869 bis 1906 darzustellen versuchen.

Zu beziehen durch sämtliche Buchhandlungen

Diesem Hefte ist beigegeben: **Ein Verzeichnis chemischer Werke** aus dem Verlage von **Friedr. Vieweg & Sohn in Braunschweig**



# Jahresbericht

er die Fortschritte der

# C H E M I E

erwandter Teile anderer Wissenschaften

Begründet von

**J. Liebig und H. Kopp**

unter

Wirksamkeit namhafter Fachgenossen

herausgegeben von

**G. Bodländer, W. Kerp**

und

**J. Troeger**

**Für 1900**

---

**Sechstes Heft**

(Ausgegeben April 1907)

---

**Braunschweig**

und Verlag von Friedrich Vieweg und Sohn

**1907**

## Verzeichnis der Herren Mitarbeiter dieses

<i>Bie.</i>	bezeichnet	Prof. Dr. <i>J. Biehringer</i>	in Braunschweig.
<i>Bsch.</i>	"	Dr. <i>A. Busch</i>	in Braunschweig.
<i>Dz.</i>	"	Privatdozent Dr. <i>Hugo Ditz</i>	in Brunn.
<i>Fa.</i>	"	Dr. <i>W. Fahrion</i>	in Höchst am Main.
<i>Fro.</i>	"	Professor Dr. <i>E. Fromm</i>	in Freiburg im Breisgau.
<i>Lw.</i>	"	Dr. <i>J. Lewin</i>	in Moskau.
<i>Oett.</i>	"	Dr. <i>K. Oettinger</i>	in Wien.
<i>P. R.</i>	"	Dr. <i>P. Rona</i>	in Berlin.
<i>Rh.</i>	"	Dr. <i>W. Roth</i>	in Breslau.
<i>Schm.</i>	"	Privatdozent Dr. <i>O. Schmidt</i>	in Bonn.
<i>Stlm.</i>	"	Dr. <i>G. Stalmann</i>	in Düsseldorf.
<i>Tr.</i>	"	Professor Dr. <i>J. Troeger</i>	in Braunschweig.
<i>Wt.</i>	"	Dr. <i>A. Weltner</i>	in Winkel im Rheingau.

*Salicyldiphenylamin*, Prismen, schwer l. in A., Smp. 193°. *Salicylhydrazin*, breite Blätter, sehr schwer l. in W., Smp. 131°. *Salicyldin*, schm. noch nicht bei 250°. *Disalicylbensid*, gleicht der verb. *Salicyleugenol*, kleine Prismen aus A., Smp. 73°. *Salicylhtol*, unl. in W., Smp. 95°. *Salicylcarvacrol*, nicht erstarrendes *Salicyl-m-kresol*, Blättchen aus A., Smp. 170°. *Salicyl-p-acetamidol*, Smp. 185°. *Monosalicyl-p-amidophenol*, kleine Körner aus W., in aus verd. A., Smp. 168 bis 169°. *Disalicyl-p-amidophenol*, 176°. *Monosalicylresorcin*, Smp. 137°. *Monosalicylhydrochinon*, Blättchen aus Essigsäure, sl. in A., Ä., Smp. 96 bis 98°. *Disalicylhydrochinon*, dicke, pfeilspitzenartige Blätter aus Eisessig, Smp. 151°. *Disalicylamid*, lange, hellgelbe Nadeln aus A., Smp. 200 bis 203°. *p-Kresotinsäure-β-naphthol*, weiße, schimmernde Blättchen, sehr pr. l. in kaltem A., ll. in sd. A., Ä., Chlf., Smp. 103 bis 104°. *Disalicylresorcin*, Kugeln feiner Nadeln aus A., Smp. 106 bis 107°. *Di-p-kresotinsäurehydrochinonester*, lange, büschelförmig gruppierte Nadeln, Smp. 197 bis 198°. *Benzoyleugenol*, aus Benzoylphenol und Eugenol, Smp. 170°. *Cinnamylguajacol*, aus Cinnamylphenol und Guajacol, Smp. des Rohprod. 121°.

Wt.

G. Mazzara und V. Bertozzi. Über die 2-Chlor-3-oxybenzoesäure und die 2,6-Dichlor-3-oxybenzoesäure<sup>1)</sup>. — Vf. wiesen nach, daß die 2,6-Dichlor-3-oxybenzoesäure bei der Einw. von SO<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> auf den m-Oxybenzoesäure-Äthylester entstehende Monochloroxybenzoesäure vom Smp. 156 bis 157° die Konstitution einer 2-Chlor-3-oxybenzoesäure und die aus dieser beim Behandeln mit SO<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> gewonnene Dichlorsäure die Konstitution einer 2,6-Dichlor-3-oxybenzoesäure besitzt. Die gleiche Säure erhält man nämlich auch bei der Einw. von SO<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> sowohl auf den Äthylester als auch auf den Methylester der 6-Chlor-3-oxybenzoesäure vom Smp. 178°, und die drei auf dreierlei verschiedenem Wege erhaltenen Säuren gaben einen und denselben Dimethylester. 2-Chlor-3-oxybenzoesäure, C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>Cl(OH)COOH, Smp. 156 bis 157°. Acetylverb. des 2-Chlor-3-oxybenzoesäureesters, C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>Cl(COCH<sub>3</sub>)COOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, lange, glänzende Nadeln, Smp. 48 bis 49°. 2,6-Dichlor-3-oxybenzoesäure, C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>(OH)COOH, sehr kurze, doppelt brechende Prismen, Smp. 122 bis 124°, gibt mit FeCl<sub>3</sub> violette Färbung. Dimethylester, C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>(OCH<sub>3</sub>)COOCH<sub>3</sub>, beim Erhitzen von 1 Mol. Säure mit 2 Moll. KOH und 2 Moll. Jodäthyl in methylalkoh. Lsg. im geschlossenen Rohre auf 150°, große, doppelt brechende Kristalle, Smp. 57°. Aus demselben die Dichlormethyl-2,6-dichlor-3-oxybenzoesäure, C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>COOH(OCH<sub>3</sub>), zu erhalten, gelang nicht. Wt.

Paul Jacob. Die Sulfonsäurederivate des p-Amido-m-oxybenzoesäuremethylesters (Orthoform<sup>2)</sup>). — Der p-Amido-m-oxybenzoesäuremethylester (Orthoform), welcher in der Therapie Verwendung findet, besitzt die Eigenschaften, welche ihn für die Praxis wenig geeignet erscheinen lassen. Vf. hat nun dessen Sulfonsäurederivat dargestellt und gefunden, daß diesem bei sonst gleicher therapeutischer Wirkung eine größere toxische Eigenschaften zukommen. Unterscheiden lassen sich

<sup>1)</sup> Gazz. chim. ital. 30, II, 84—94. — <sup>2)</sup> Daselbst 29, I, 371; JB. f. 1899, 13. — <sup>3)</sup> J. Pharm. Chim. [6] 12, 210—216.

das alte und das neue *Orthoform* durch ihr Verhalten gegen k mit dem ersteres eine grüne, letzteres eine weinrote Färbung. Behandelt man p-Amido-m-oxybenzoesäuremethylester mit  $\text{H}_2\text{SO}_4$  und trennt die entstandene Sulfonsäure von der  $\text{H}_2\text{SO}_4$  der Ba-Salze, so erhält man beim Einengen der wäss. Lsg. das kristallisierende Ba-Salz, aus dem man mit der berechneten Menge  $\text{H}_2\text{SO}_4$  die Sulfonsäure des p-Amido-m-oxybenzoesäuremethylester,  $(\text{OH})(\text{NH}_2)(\text{SO}_3\text{H})(\text{COOCH}_3) + 3\text{H}_2\text{O}$ , in feinen, weißen Nadeln erhält. Dieselbe ist ll. in W., l. in A. und schm. bei 208 bis 209°. *Na-Salz*, weiße, glänzende Prismen, mit 1 Mol.  $\text{H}_2\text{O}$  aus wäss. Lsg. kristallisierend. *Ca-Salz*, gelblichweiße Kristalle (aus heißer wäss. Lsg. mit  $\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ , wl. in W. *Ba-Salz*, kleine Nadeln, mit  $3\text{H}_2\text{O}$ , aus wäss. Lsg. kristallisierend. *Zn-Salz*, feine Nadeln, mit  $1\text{H}_2\text{O}$ , l. in W. und A. *Cu-Salz*, kristallisierend, mit  $3\text{H}_2\text{O}$ , grüne Kristalle (aus W.). Zu therapeutischen Zwecken empfiehlt sich das Na-Salz.

Kalle u. Co. in Biebrich a. Rh. Verfahren zur Darstellung von Chloralamidobenzoësäureestern. [D. R.-P. Nr. 112216]<sup>1)</sup>. Einw. von Chloral oder Chloralhydrat auf p-(m-)Amido-m-(p-)oxybenzoesäureester erhält man geschmacklose, das Acetamidophenoxylchloral an hypnotischer Wirkung übertreffende Verbb.,  $\text{C}_6\text{H}_5(\text{OH})\text{N}:\text{CH}.\text{CCl}_3$ .

Alfred Einhorn. Über neue Arzneimittel. [Erste Abhandlung] — VI. hat gemeinsam mit Balthasar Pfyl eine Reihe von Amidooxybenzoesäureestern auf ihre etwaige anästhesierende Wirkung untersucht. Unter den geprüften Verbb. Körper aufgefunden, welche durch ihre anästhesierende Kraft bei weitem übertreffen, und welche, nicht in Form der Salze, wie das Cocaïn, so doch als freie Verbb. zur Erzeugung lokaler Anästhesie verwendbar sind. Bei der Prüfung der 1-Oxy-2-nitrobenzoesäureester zeigte es sich noch, daß die Anästhesie derselben zum Teil auch von der Natur des Acyls abhängt. In der ersten Phase des Prozesses entstehen wohl immer die 2-amidobenzoësäureester, welche unter den eingehaltenen Bedingungen unbeständig sind und nach zwei Richtungen hin weitergehen können, indem sie durch Wanderung des Acyls direkt die 1-amidobenzoësäureester bilden, oder am Stickstoff acylierten, isomeren Ester und durch Abspaltung des Acyls die Anhydroester bilden, von welchen einzelne die Fähigkeit haben, wieder W. aufzunehmen und dann ebenfalls in die am Stickstoff acylierten Amidooxyester übergehen. o-Oxy-m-amidobenzoësäureester,  $\text{C}_7\text{H}_7\text{NO}_3$ , derbe, weiße Nadeln aus einem Gemisch von Ligroin, Smp. 90°. Äthylester,  $\text{C}_8\text{H}_{11}\text{NO}_3$ , lange, weiße Nadeln, verd. A., Smp. 47°. p-Amido-m-oxybenzoesäure,  $\text{C}_7\text{H}_7\text{NO}_3$ , Blättchen, ll. in A. und Aceton, Smp. 216°. Methylester (Orthoform),  $\text{C}_8\text{H}_9\text{NO}_3$ , silberglänzende Blättchen aus Bzl. oder W., ll. in Bzl., Smp. 120 bis 121°, entsteht auch aus dem p-Nitro-m-oxybenzoesäure-Methylester vom Smp. 92° durch Reduktion mit  $\text{SnCl}_2$  und  $\text{HCl}$ . Äthylester,  $\text{C}_9\text{H}_{11}\text{NO}_3$ , silberglänzende Blättchen, Smp. 98°.

<sup>1)</sup> Patentbl. 21, 1021. — <sup>2)</sup> Ann. Chem. 311, 26—77. — Nr. 97335.

*benzoesäure-Methylester* (Orthoform neu),  $C_8H_5NO_3$ , weiße, bei 110° schm. Kristalle, oder glänzende, bei 142° schm. Nadeln. *HCl*-weiße Nadeln aus A., Smp. 225°. *Äthylester*,  $C_9H_{11}NO_3$ , zu kleinen vereinigte, weiße, silberglänzende, bei 84° schm. Nadelchen aus verd. A. und wenig Ligroin, oder silberglänzende, bei 112° schm. Blättchen aus verd. A. essig. *Nitro-o-kresotinsäure*,  $C_8H_7NO_6$ , feine, schwach rötlich gelbe Nadelchen aus verd. A., Smp. 199°. *Äthylester*,  $C_{10}H_{11}NO_6$ , feine, silberglänzende, bei 63 bis 64°. *Amido-o-kresotinsäure-Methylester*,  $C_{10}H_{13}NO_5$ , feine Nadelchen aus verd. A., Smp. 102°. *Nitro-p-kresotinsäure-Äthylester*,  $C_{10}H_{11}NO_5$ , feine, weiße Nadeln, Smp. 73°. *Amido-m-kresotinsäure-Äthylester*, lange, weiße Nadeln, Smp. 85°. *p-kresotinsäure*,  $C_8H_7NO_5$ , rötlichgelbe, feine Nadeln aus verd. A. oder Bzl., Smp. 175°. *Äthylester*,  $C_{10}H_{11}NO_5$ , glänzende, hellgelbe Nadelchen aus Bzl., Smp. 104 bis 105°. *Amido-p-kresotinsäure-Äthylester*,  $C_{10}H_{11}NO_5$ , weiße Nadelchen aus verd. A., Smp. 101°. *Oxytoluylsäure*,  $(-OH, -CH_3, -COOH)$ , Smp. 145 bis 146°.  $\alpha$ -*Nitrooxytoluylsäure*,  $(\overset{[8]}{O}, \overset{[2]}{CH_3}, \overset{[1]}{COOH})$ , feine, gelbe Nadelchen, aus verd. A., Smp. 182°. *p-Nitrooxytoluylsäure*, weiße, wasserhaltige, zu Drusen vereinigte Prismen aus verd. A., Smp. 208° unter Gasentwicklung.  $\alpha$ -*Amidooxytoluylsäure*, winzige, zu Nadelchen zusammengesetzte Wäzchen aus W., Smp. 202 bis 204° unter Zers. *Methylester*,  $C_9H_{11}NO_3$ , braune Nadelchen aus Chlf., Smp. 109°. *Äthylester*,  $C_{10}H_{13}NO_3$ , prismatische Nadeln aus Chlf., Smp. 109°. *p-Amidooxytoluylsäure*,  $C_8H_7NO_3$ , Prismen aus W., Smp. 221 bis 222°. *HCl*-Salz, weiße, lamellenartige Prismen aus angesäuertem *Oxytoluylsäure-Äthylester*,  $C_{10}H_{13}O_3$ , aus der Säure vom Smp. 145 bis 146° mit A. und HCl, prismatische Kristalle, Smp. 69°. *p-Nitrooxytoluylsäure-Äthylester*,  $C_{10}H_{11}NO_5$ , schwach gelb gefärbte prismatische Nadeln aus Bzl., Smp. 143 bis 145°.  $\alpha$ -*Nitrooxytoluylsäure-Äthylester*,  $C_{10}H_{11}NO_5$ , Nadeln aus verd. A., Smp. 72°.  $\beta$ -*Amidooxytoluylsäure-Äthylester*,  $C_{10}H_{11}NO_5$ , gelb gefärbte, federartig gruppierte Kristalle aus Bzl., Smp. 113°. *Äthyltoluylsäure*,  $C_6H_5(OH, -CH_3, -COOH)$ , Smp. 183 bis 184°.  $\alpha$ -*Nitrooxytoluylsäure*,  $(\overset{[6]}{O}, \overset{[2]}{CH_3}, \overset{[1]}{COOH})$ , kompakte, kristallinische Masse, Smp. 67°.  $\alpha$ -*Nitrooxytoluylsäure*,  $C_{10}H_{11}NO_5$ , gelbe, glänzende Nadeln aus verd. A., Smp. 163 bis 164°. *Äthyltoluylsäure*,  $C_{10}H_{11}NO_5$ , gelbe Nadeln aus A., Smp. 77 bis 79°.  $\beta$ -*Nitrooxytoluylsäure*, bernsteingelbe, derbe Prismen aus Essigäther, Smp. 196 bis 197°. *Äthylester*, ölige Fl.  $\alpha$ -*Amidooxytoluylsäure-Äthylester*,  $C_{10}H_{13}NO_5$ , Nadeln aus verd. A., Smp. 92 bis 94°.  $\beta$ -*Äthyltoluylsäure*, weiße Prismen aus W., Smp. 52°. *HCl*-Salz, glänzende, weiße Nadelchen, Smp. 110 bis 111° unter Zers. *Nitroprotocatechusäure-Methylester*,  $C_9H_7NO_6$ , zu kleinen Drusen vereinigte, gelbe Nadelchen aus verd. A. oder Chlf., Smp. 165°. *Amido-protocatechusäure-Äthylester*,  $C_9H_{11}NO_4$ , schwach rosa gefärbte Nadeln aus einem Gemisch von Bzl. und verd. A., Smp. 89 bis 90°. *Nitroguajacolcarbonsäure-Methylester*,  $C_9H_7NO_6$ , Nadeln aus verd. A., Smp. 135°. *Amidoguajacolcarbonsäure-Methylester*,  $C_9H_{11}NO_4$ , gelbliche lange Nadeln aus Ä. oder Bzl., Smp. 135°. *Nitrodimethyl- $\alpha$ -resorcyssäure-Äthylester*,  $C_{11}H_{13}NO_6$ , blaßgelbe Nadeln aus A. oder Ä., Smp. 130°. *Amidodimethyl- $\alpha$ -resorcyssäure-Methylester*,  $C_{11}H_{15}NO_4$ , zu Drusen vereinigte Nadeln aus Ä., Smp. 130 bis 135°. *Nitro- $\alpha$ -naphtholcarbonsäure-Methylester*,  $C_{12}H_9NO_6$ , gelb-





ed Einhorn. Über neue Arzneimittel. II. Abhandlung<sup>1)</sup>. —  
tete gemeinsam mit Max Oppenheimer über die Glycocoll-  
Ester aromatischer Amido- und Amidooxysäuren. Sie fanden,  
on ihnen aus den Chloracetylverb. der m-p-Amidooxybenzö-  
hylester mit Aminen gewonnenen Glycocollverb. der Ortho-  
ihren neutral reagierenden Salzen ein weit schwächeres An-  
ngsvermögen besitzen wie ihre Muttersubstanzen. Dagegen  
h das neutral reagierende *HCl-Salz* der *Diäthylglycocollverb.*  
*ido-2-oxybenzösaure-Methylester* als für subcutane Injektionen  
net und erzeugte eine vollständige Anästhesie von längerer  
die durch Cocaïn bewirkte. Dazu erwies sich diese Verb. als  
10mal weniger giftig wie das Cocaïn, und sie besitzt auch  
he Eigenschaften. Die Vff. haben ihr den Namen „*Nirvanin*“

In chemischer Beziehung bemerkenswert ist, daß bei der  
r Amine auf die Chloracetylverb. der Ester aromatischer  
xysäuren neben den Glycocollverb. auch die entsprechenden  
holincarbonsäureester entstehen. *Chloracetylanthranilsäure-*  
*r*,  $C_6H_4(-NH-CO-CH_2Cl, -COOCH_3)$ , feine, filzige Nadeln aus  
A., ll. in Ä., Chlf., Bzl., Smp. 98 bis 99°. *Chloracetyl-m-amido-*  
*re-Methylester*, schwach braun gefärbte Kriställchen aus verd.  
A., Bzl., Smp. 98 bis 99°. *Chloracetyl-p-amidobenzoësäure-*  
*r*, dünne, glimmerglänzende Blättchen, Smp. 112°. *Chloracetyl-*  
*imidsäure-Methylester*,  $C_6H_4(-NH-CO-CH_2Cl, -CH=CH$   
 $_2)$ , feine Nadelchen aus verd. A., l. in Bzl. und A., Smp. 122°. *-l-p-amidozimtsäure-Methylester*, glänzende, hellbraune Nadeln  
hen aus absolutem A., unl. in Ä., Smp. 155 bis 156°. *p-Amido-*  
*Methylester*,  $C_{10}H_{11}NO_2$ , prismatische, goldbraune Nadeln aus  
128 bis 129°. *HCl-Salz*, hellbraune, bei etwa 215° sich zers.  
*-Chloracetylamido-o-oxybenzösaure-Methylester*,  $C_6H_3(-NH-CO$   
 $OH, -COOCH_3)$ , feine, filzige Nadelchen aus verd. A., Smp. 106°. *-*  
*etylamido-o-oxybenzösaure-Methylester*, derbe Kristalle aus ab-  
., Smp. 157°. *Äthylester*, feine, weiße Nadelchen aus verd. A.,  
Bzl., Chlf., Smp. 131,5°. *5-Chloracetylamido-o-oxybenzösaure,*  
 $O_4.H_2O$ , kleine, warzenförmig gruppierte, grau gefärbte Kri-  
aus Eisessig, Smp. 233 bis 234° unter Zers. *p-Chloracetyl-*  
*xybenzösaure-Methylester*, feine, verfilzte Nadeln aus A., unl.  
mp. 187 bis 188°. *m-Chloracetylamido-p-oxybenzösaure-Methyl-*  
*e* Nadelchen aus A., Smp. 191 bis 192°. *Methylglycocoll-*  
*äure-Methylester*,  $C_{11}H_{14}N_2O_3$ , goldgelbes, in Ä. l. Öl. *HCl-Salz,*  
*e* Kriställchen, Smp. 202°. *Äthylglycocollanthranilsäure-Methyl-*  
 $H_{16}N_2O_3$ , farbloses Öl. *HCl-Salz*, ll. in W., Smp. 191° unter  
*methylglycocollanthranilsäure-Methylester*, farbloses Öl. *HBr-*  
 $H_{16}N_2O_3.HBr$ , derbe, weiße Kriställchen aus absolutem A.,  
unter Zers. *Diäthylglycocollanthranilsäure-Methylester*, farb-  
*HBr-Salz*,  $C_{14}H_{20}N_2O_3.HBr$ , feine, sternförmig gruppierte  
Smp. 120°. *Äthylglycocoll-m-amidobenzoësäure-Methylester,*  
langsam erstarrendes Öl, l. in Ä., A., Chlf., Smp. 68 bis 69°. *-*  
 $C_{12}H_{16}N_2O_3.HCl$ , feine Nadelchen, Smp. 193 bis 194°. *Di-*

*äthylglycocoll-m-amidobenzoësäure-Methylester*, farbloses Öl.  $C_{14}H_{20}N_2O_8 \cdot HCl$ , feine, schüsselförmig aggregierte Nadelchen.  
*Methylglycocoll-p-amidobenzoësäure-Methylester*, feine Nadelchen. Essigäther, unl. in Ä., Smp. 108 bis 109°. *HCl-Salz*,  $C_{11}H_{14}N_2O_8$ , feine, sternförmig angeordnete Nadelchen, Smp. 225 bis 226°.  
*glycocoll-p-amidobenzoësäure-Methylester*,  $C_{12}H_{16}N_2O_8$ , glimmer Blättchen aus verd. A., ll. in A., schwer l. in Ä., Smp. 174 bis 175°. *HCl-Salz*, sternförmig aggregierte Nadelchen, Smp. 218 bis 219°.  
*glycocoll-p-amidobenzoësäure-Methylester*, lange Nadeln aus verd. A., Smp. 59 bis 60°. *HCl-Salz*,  $C_{14}H_{20}N_2O_8 \cdot HCl$ , warzenförmig aggregierte Nadelchen, Smp. 186 bis 187°. *HBr-Salz*, warzenförmig aggregierte Kriställchen, Smp. 170,5°. *Diäthylglycocoll-m-amidobenzoësäure-Methylester*, Öl. *HCl-Salz*,  $C_{14}H_{20}N_2O_8 \cdot HCl$ , feine, sternförmig aggregierte Nadelchen, Smp. 165°. *Diäthylglycocoll-p-amidobenzoësäure-Methylester*, zähes, nicht kristallisierendes Öl. *HCl-Salz*, zu Warzenförmig aggregierte Nadelchen, Smp. 188 bis 189°. *p-Diäthylglycocollamido-m-oxybenzoësäure-Methylester*,  $C_{14}H_{20}N_2O_4$ , feine Blättchen aus verd. A., ll. in Aceton, Smp. 157 bis 158°. *HCl-Salz*, feine, sternförmig aggregierte Nadeln, Smp. 95 bis 96°. *2-Ketophenmorpholin-5-carbonsäure-Methylester*,  $C_{10}H_9NO_4$ , feine, verfilzte Nadeln aus Eisessig, unl. in sehr schwer l. in A., Aceton, Essigäther, Smp. 253°. *2-Ketophenmorpholin-5-carbonsäure*,  $C_9H_7NO_4$ , kleine, zu Drusen vereinigte Nadeln aus verd. A., Smp. 290°. *Amid*,  $C_9H_8N_2O_3$ , mikroskopische, zu Blättchen aus verd.  $NH_3$ , l. in w. W., A., Eisessig, Aceton unl. in A., Smp. 174,5°. *HCl-Salz*, lange, feine, zerbrechliche Nadeln, Smp. 174 bis 175°. *phenmorpholin-6-carbonsäure-Methylester*,  $C_{10}H_9NO_4$ , feine, verfilzte Nadeln aus verd. A., Smp. 193 bis 194°. *2-Ketophenmorpholin-6-carbonsäure*,  $C_9H_7NO_4$ , zu Würzchen vereinigte, kleine Nadelchen aus verd. A., Smp. 285°. *Na-Salz*, große Prismen. *Amid*,  $C_9H_8N_2O_3$ , winzige, weißliche Kristalle aus verd.  $NH_3$ , l. in w. A. und W. *3-Diäthylglycocollamido-m-oxybenzoësäure-Methylester*, zu Flocken vereinigte, feine Nadeln, Smp. 41 bis 42°. *HCl-Salz*,  $C_{14}H_{20}N_2O_4 \cdot HCl \cdot 2H_2O$ , feine, sternförmig gruppierte Nadeln aus Aceton, Smp. ungefähr 75 bis 76°. *2-Ketophenmorpholin-5-carbonsäure-Methylester*,  $C_{10}H_9NO_4$ , derbe Nadeln aus Methylalkohol, Smp. 201 bis 202°. *5-Methylglycocollamidosalicylsäure-Methylester*, zu einer strahligen, aus Nadeln bestehenden Kristallmasse erstarrtes Öl, ll. in A., Ä., Chlf., Smp. 73 bis 74°. *HCl-Salz*,  $C_{11}H_{14}N_2O_8$ , Nadelchen aus absolutem A., Smp. unter Zers. *5-Äthylglycocollamidosalicylsäure-Methylester*, langsam erstarrendes Öl, Smp. 58 bis 59°. *HCl-Salz*,  $C_{12}H_{16}N_2O_4 \cdot HCl$ , feine, seideglänzende, verfilzte Nadeln aus absolutem A., ll. in W., Smp. 225,5°. *5-Diäthylglycocollamidosalicylsäure-Methylester (Nirvanin)*,  $C_6H_5[-NH-CO-CH_2-N(COOCCH_3)]_2$ , dickflüssiges, schwach gelb gefärbtes, nicht kristallisierendes Öl. *HCl-Salz*,  $C_{14}H_{20}N_2O_4 \cdot HCl$ , Nadeln aus absolutem A., Smp. unter Zers. *Au-Doppelsalz*,  $C_{14}H_{20}N_2O_4 \cdot HCl \cdot AuCl_3 \cdot H_2O$ , prismatische Nadeln aus verd. A., Smp. 170 bis 171°. *Pt-Doppelsalz*,  $(C_{14}H_{20}N_2O_4 \cdot HCl)_2 \cdot PtCl_4 \cdot H_2O$ , lachsfarbene, zu Nadeln erstarrte Niederschlag. *HgCl\_2-Doppelsalz*,  $C_{14}H_{20}N_2O_4 \cdot HCl \cdot HgCl_2$ , zu Nadeln erstarrte Niederschlag.

aus verd. A., Smp. 150 bis 151°. 5-Diäthylglycocolamidocreamid,  $C_{13}H_{19}N_3O_3$ , weiße Nadeln aus Bzl., Smp. 144°, besitzt Satz zu dem Nirvanin nicht die Eigenschaft, vollständig zu ren. 5-Diäthylglycocolamidosalicylsäure-Äthylester, nicht krides Öl. *HCl-Salz*,  $C_{15}H_{22}N_3O_4 \cdot HCl$ , feine Nadeln aus absolutem 198,5°.

Wt.

benfabriken vorm. Fr. Bayer u. Co. in Elberfeld. Ver Darstellung von m-Amido-p-oxybenzoësäureestern. [D. R.-P. 32]¹). — Durch Kuppeln der Ester der p-Oxybenzoësäure mit b. und Spalten der erhaltenen Azofarbstoffe durch Reduktion n unter Rückgewinnung des als Diazoverb. verwendeten Amins peutisch wichtigen Alkylester der m-Amido-p-oxybenzoë-Oett.

ugault. Über die bei der Oxydation des Anethols entstehende hydratropasäure. Identität der Phloretinsäure und der p-Hydrore²). — Nachdem Vf. früher³) gefunden hatte, daß die bei der des Anethols entstehende Säure  $C_{10}H_{14}O_3$  mit der Methylure und der Methyl-p-hydrocumarsäure isomer ist, während der Theorie nur 2 Isomere geben dürfte, wies derselbe durch reichende Untersuchung der Phloretinsäure und der p-Hydrore nach, daß dieselben identisch sind. Von den beiden Säuren folgende Verbb. dargestellt und identisch gefunden: Dibrom- $-C_6H_2Br_2-C_2H_4-COOH$ , weiße Nadeln, unl. in W., l. in A., bis 109°. Dijodsäure,  $OH-C_6H_2J_2-C_2H_4-COOH$ , weiße nl. in W., l. in A., Smp. 162°. Mononitrosäure,  $OH-C_6H_3H_4-COOH$ , gelbe Nadeln, l. in A., Smp. 90°. Methylester,  $CH_3O H_4-COOH$ , farblose Blättchen, Smp. 101°. Äthylester,  $C_2H_5O H_4-COOH$ , Smp. 104°. Dimethylester,  $CH_3O-C_6H_4-C_2H_4$ , Smp. 38°. Da die synthetisch aus der p-Aminozimtsäure p-Hydrocumarsäure⁴) die Formel  $OH-C_6H_4-CH_2-CH_2-COOH$  kommt der aus dem Anethol sich ableitenden Säure die bis- (methylphloretinsäure zugeschriebene Formel  $CH_3O-C_6H_4-CH -CH_2$ ) zu, und ist dieselbe also die Methoxyhydratropasäure. rrespondierende Aldehyd hat demnach die Formel  $CH_3O-C_6H_4 (O, -CH_3)$ . Vergleicht man diese Formel mit der des Anethols  $CH_3O-C_6H_4-CH=CH-CH_3$ , so läßt sich der Mechanismus der r erklären, bei welcher durch einfache Fixierung von O an ol der Aldehyd entsteht. Diese Umwandlung würde aber leicht ch, wenn man der Propenylseitenkette  $-CH=CH-CH_3$  die Tri- orm  $-CH(-CH_2, -CH_2)$  geben würde. Schließlich wies Vf. a, daß die von ihm früher (l. c.) erwähnten, aus dem Isosafrol, Eugenol und Isoapiol gewonnenen Verbb. mit dem von dem ch ableitenden Aldehyd und Säure analoge Formeln besitzen o daß sich die Seitenkette  $-C_3H_5$  für die Aldehyde in  $-CH (CH_3)$  und für die Säuren in  $-CH(COOH, -CH_3)$  umwandelt. Wt.

entbl. 21, 957. — \*) Compt. rend. 131, 42—45; Bull. soc. chim.

2—766. — \*) Compt. rend. 130, 1766—1768; siehe Kap. Aromat.

— \*) E. Stoehr, Ann. Chem. 225, 57; JB. f. 1884, S. 1252.

J. Bougault. Synthese der *p*-Methoxyhydratrop. Vf. wies nach, daß die von Trinius<sup>2)</sup>, ausgehend von der synthetisch dargestellte *p*-Oxyhydratropasäure vom Smp. 1. dieser annimmt, mit der *Phloretinsäure* identisch ist, da die gewonnene *p*-Methoxyhydratropasäure den Smp. 57° zeigt, *Methylphloretinsäure* bei 101° schm. Sie ist dagegen identisch mit der *Phloretinsäure*, welche bei der Entmethylierung der vom Vf.<sup>3)</sup> aus gewonnenen Säure entsteht, woraus sich ergibt, daß diese dem Anethol erhaltene Säure die *p*-Methoxyhydratropasäure ist.

G. Denigès. Neue Farbreaktion des Tyrosins<sup>4)</sup>. — 2 ccm  $H_2SO_4$  in einem Reagenzrohr vorsichtig, unter Schütteln 3 bis 5 Tropfen, mit 3 bis 5 Tropfen eines Gemisches von 5 ccm Aldehyd und 10 ccm 90%igem A. und gibt zu dieser Lsg. oder 1 bis 2 Tropfen einer Tyrosinlsg., so nimmt die Masse eine mehr oder weniger starke johannisbeerrote Färbung an, die der Menge des vorhandenen Tyrosins proportional ist. Bei Anwendung von *Tyrosin* ist die Färbung noch sichtbar, und in  $\frac{1}{10}$  ccm einer 0,1 g in 1 l. läßt sich das *Tyrosin* mit dieser Rk. noch nachweisen. Vergleich mit einer *Tyrosinlsg.* von bestimmtem Gehalt kann mit Hilfe dieser Rk. eine schnelle kolorimetrische Bestimmung nicht allein in wäss. Lsgg., sondern auch in Pankreasverdauungsführern, da die Albuminoidsubstanzen und die Peptone die Färbung nicht beeinflussen. Endlich kann man die Ausscheidung der Tyrosine im Harn benutzen. Das Reagens aber durch gewisse Phenolkörper beeinflusst wird, in solchen Fällen zum Nachweis des *Tyrosins* eine Lsg. von Aldehyd in 50 ccm reiner  $H_2SO_4$  verwenden. Versetzt man diese Lsg. mit etwas Tyrosin, so erhält man in der Wärme, bei 50 bis 60° aber sofort eine braungelbe, schließlich einen bräunlichen Ton annehmende Färbung, welche beim Aufkochen mit dem doppelten Vol. Eisessig in Grün übergeht.

H. Causse. Über die Gegenwart von Tyrosin in Brunnen<sup>5)</sup>. — Vf. wies nach, daß die mittelst der  $HgCl_2$  des *p*-diazobenzolsulfosauren Natriums in verunreinigten Brunnen hervorgerufene Gelbfärbung auf der Ggw. von *Tyrosin* beruht. Umstand, daß die Intensität der Färbung mit dem Versetzen mit  $NH_3$  und der Klärung des W. zunimmt, zeigt, daß das *Tyrosin* selbst nicht von Anfang an vorhanden war, sondern erst durch energische Oxydation einer in demselben vorhandenen Substanz sich zeigte. Diese Albuminoidverb. wurde vom Vf. als Tyrosin identifiziert.

Ludwig Ramberg. Über die Einwirkung von Bromsulfonessigsäure und  $\alpha$ -Phenylsulfonpropionsäure in wäss. Lsg. auf Tyrosin (Beitrag zur chemischen Kinetik<sup>6)</sup>). — Bei Einw. von *Bromsulfonessigsäure* in wäss. Lsg. entsteht *Dibrommethylphenylalanin*,  $CO_2$  und  $HBr$ . Für den Verlauf der Rk. sind verschiedene

<sup>1)</sup> Compt. rend. 131, 270—272; Bull. soc. chim. [3] 23.  
<sup>2)</sup> Ann. Chem. 227, 262; JB. f. 1885, S. 1502. — <sup>3)</sup> Compt. rend. 118, 1175. — <sup>4)</sup> Compt. rend. 130, 583—585. — <sup>5)</sup> Zeitschr. physik. Chem. 34, 561—592.



z. B.  $C_6H_5SO_2CBr_2COOH$  zuerst entstehen  $O_2$  und  $C_6H_5SO_2CHBr_2$  zerfallen, oder es bildet sich erst  $CHBr_2COOH$ , daraus  $C_6H_5SO_2 \cdot CBr_2 \cdot COOH$ , und schließlich in die vorgenannten Prodd., oder es könnte Phenylsulfonessigsäure in  $CO_2$  und  $C_6H_5SO_2CH_3$  zerfallen und letzteres Sulfon dann weiter. Gegen diese letzte Möglichkeit spricht die von Otto beobachtete Tatsache, daß Br auf  $C_6H_5SO_2CH_3$  nicht einwirkt. Vf. sucht die Bestimmung des zeitlichen Verlaufs der Rk. zu entscheiden, welcher der genannten Fälle der Wirklichkeit entspricht. In einem Becken-App., der sich in einem Thermostaten befand, wurde eine

Menge einer titrierten Lsg. von Phenylsulfonessigsäure generiert aus einer schnell laufenden Pipette ein bestimmtes Volumen Lsg. von Br in HBr zugegeben und von Zeit zu Zeit kleine Proben der Mischung auf ihren Br-Gehalt geprüft. Der Reaktionsverlauf wurde durch schwarzes Papier vor dem Lichte geschützt. Aus den Versuchen ergibt sich, daß die Rk. zwischen Br und Phenylsulfonessigsäure in mehreren Phasen sich abspielt, von denen die beiden ersten durch welche Mono- und Dibromphenylsulfonessigsäure entstehen, gleichartigen Geschwindigkeiten verlaufen, die sich etwa wie 1,6 : 1

Verhalten. Bei größerer Br-Konz. und besonders wenn Br im Überschuß vorliegt ist die Reaktionsgeschwindigkeit annähernd proportional dem Br-Konz. der reagierenden Säure und von der Quadratwurzel der Br-Konz. Bei sehr kleinen Br-Konz. wird die Reaktionsgeschwindigkeit proportional der Br-Konz. der beteiligten Substanzen proportional, mit größerer Annäherung, je kleiner die Konz. Für den Gesamtverlauf, d. h. daß die relative Geschwindigkeit mit der Verdünnung zunimmt, gibt Vf. einen Erklärungsversuch, bei dem er eine partielle Dissoziation der Brommolekeln in verd. Lsgg. annimmt. Die Einw. von J + JK auf eine wäss. Lsg. von Phenylsulfonessigsäure wurde ebenfalls untersucht und wurde dieselbe deshalb nicht weiter studiert. Bei Wasserbadwärme resultierte neben *Dijodphenylsulfon*,  $C_6H_5SO_2CHJ_2$  (gelbe, glänzende, bei 96 bis 97° schmelzende Kristalle), das bei 65° schmelzende *Monojodmethylphenylsulfon*. Vf. hat auch die Einw. von Br auf  $\alpha$ -Phenylsulfonpropionsäure, bei 100° resultierende *Bromphenylsulfonpropionsäure*,  $CH_3 \cdot CBr(SO_2C_6H_5)COOH$ , untersucht und gefunden, daß die relative Geschwindigkeit des Reaktionsverlaufs mit der Verdünnung zunimmt.

Tr.

an Scherpenzeel. Über die Oxydation des Mesitylmethyl-Trimethylmethyl-Kaliumpermanganat und über die Darstellung der Trimethylmethylsäure<sup>1)</sup>. — Vf. zeigte, daß bei der Oxydation des Mesitylmethylsulfons mit  $KMnO_4$  in schwach alkalischer Lsg. bei 0° drei Säuren entstehen: die *Mesitylgyoxylsäure*, eine von dieser durch ihre Unlöslichkeit in Wasser unterscheidende Säure,  $C_{11}H_{10}O_6$ , und die *Mesitylgycolsäure*,  $C_{11}H_{10}O_6$  (Schmelzpunkt 149°), hellgelbe, anscheinend würfelförmige Kristalle, die in Wasser unlöslich sind. *Trimethylbenzoesäure*,  $C_{10}H_{12}O_2$ , durch Erhitzen von Mesitylsulfon mit konz.  $H_2SO_4$ , Kristallwürfel aus A., ll. in sd. W. und A., Schmelzpunkt 149°. Säure  $C_{11}H_{10}O_6$  besitzt wahrscheinlich die Konstitution

1) *Rec. trav. chim. Pays-Bas* 19, 377—385. — <sup>2)</sup> Siehe Claus, J. pr. chem. 41, 504; JB. f. 1890, S. 1321.

tution  $(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_2(-\text{CO}-\text{COOH}, -\text{COOH})$ , gelbliche Krystalle, schwer l. in Bzl., ll. in sd. W., A. und Aceton, Smp. 220 bis 225°. Zers. *Mesitylglycolsäure*<sup>1)</sup>,  $(\text{CH}_3)_3\text{C}_6\text{H}_2-\text{CH}(-\text{OH}, -\text{COOH})$ , kochsalzwürfelähnliche Kristalle, Smp. 151 bis 152°.

P. Grigorowitsch. Synthese der  $\alpha$ -Methyl- $\beta$ -p-isopropyläthylmilchsäure<sup>2)</sup>. — Bei der Einw. von Zn auf ein  $\alpha$ -Brompropionsäureester und p-Cuminaldehyd bildet sich  $\alpha$ -Methyl- $\beta$ -p-isopropylphenyläthylmilchsäure,  $\text{C}_9\text{H}_7\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{CH}(\text{CH}_3)\cdot\text{COOH}$ . Durch Verseifung dieses Esters und Reduktion des Na-Salzes wurde die Säure erhalten, welche ein zähes Öl darstellt und nach langem Stehen im Exsiccator Kristalle auszuscheiden beginnt. Die ölarartige Säure ist im W. schwer l., in A., Ä. Die kristallisierte Säure ist im P. Ä. schwer l., in A. Es sind folgende Salze der Säure dargestellt worden: Li-Salz, an der Luft zerfließend, Na-Salz,  $\text{C}_{13}\text{H}_{17}\text{O}_3\text{Na} + 2\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ ,  $(\text{C}_{13}\text{H}_{17}\text{O}_3)_2\text{Ba} + 4\text{H}_2\text{O}$ , Ca-Salz,  $(\text{C}_{13}\text{H}_{17}\text{O}_3)_2\text{Ca} + 3\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ , diese Salze sind in kaltem W. schwer l., leichter in heißem. Die Säure mit  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (1:4) wurde ein Öl, Sdp. 236°, erhalten. Das Öl mit Br addiert und ein Bromid, Smp. 57°, liefert. Das erhaltene Bromid mit  $\text{Allyl-p-isopropylbenzol}$ ,  $\text{C}_3\text{H}_7\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{CH}=\text{CH}\cdot\text{CH}_3$ . Beim Erhitzen der Säure mit HJ im geschlossenen Rohr auf 100° während 5 bis 6 Stunden steht unter  $\text{H}_2\text{O}$ -Abspaltung die  $\alpha$ -Methyl- $\beta$ -p-isopropylphenylmilchsäure,  $(\text{CH}_3)_2\text{CH}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)\cdot\text{COOH}$ .

E. Erlenmeyer jun. Über die partielle Verwandlung von Phenylloxyacrylsäure in Phenylbrenztraubensäure<sup>3)</sup>. — Vf. wies nach, daß die als Phenyläthylendioxydicarbonsäure erkannte Phenylloxyacrylsäure durch heiße, konz. HCl teilweise in die isomere Phenylbrenztraubensäure übergeführt wird. Er glaubt, diesen Vorgang der Bildung von Phenylbrenztraubensäure aus der Phenylloxyacrylsäure als eine intermolekulare Rk. auffassen zu müssen.

Siegfried Ruhemann und Fred. Beddow. Kondensation von Phenolen mit Estern der Acetylenreihe. Teil I: Einwirkung von Phenol auf Phenylpropionsäure-Äthylester<sup>4)</sup>. — Vff. fanden, daß Phenylpropionsäure-Äthylester mit Natriumphenolaten leicht zu Aryl- $\beta$ -Hydroxyzimtsäureestern verbindet, deren Kondensation aber nicht gelang. Die aus denselben bei der Hydrolyse erhaltenen Säuren liefern beim Erhitzen Phenoxystyrol und dessen Homologe. Das Phenoxystyrol, welches sich beim Behandeln mit verd. Säure in Acetophenon und das bei der Destillation derer erhaltende Phenol zers.  $\beta$ -Phenoxyzimtsäure-Äthylester,  $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CH}(\text{OOC}_2\text{H}_5)=\text{CHCOOC}_2\text{H}_5$ , aus Phenolpropionsäureester mit Natriumphenolat erhalten, ist ein weißer, geruchloser, dickes, langsam kristallinisch erstarrendes Öl, aus P. Ä., ll. in Ä. und sd. A., Smp. 73 bis 74°.  $\beta$ -Phenoxyzimtsäure,  $\text{C}_{15}\text{H}_{12}\text{O}_3$ , farblose Nadeln, wl. in sd. W., ll. in A., Chlf., Smp. 143°. Phenoxystyrol,  $\text{C}_6\text{H}_5-\text{C}(\text{O C}_6\text{H}_5)=\text{CH}_2$ , farbloses Öl, D.<sub>17</sub><sup>17</sup> 1,10729.  $\beta$ -o-Kresoxyzimtsäure-Äthylester,  $\text{C}_6\text{H}_5-\text{C}(\text{O C}_6\text{H}_4)=\text{CH}-\text{COOC}_2\text{H}_5$ , mittels Natrium-o-kresolats, farb- und ge-

<sup>1)</sup> Siehe Feith, Ber. 24, 3544; JB.f. 1891, S. 1887. — <sup>2)</sup> chem. Ges. 32, 324—327. — <sup>3)</sup> Ber. 33, 3001—3002. — <sup>4)</sup> Chem. 984—990.



2 bis 213°.  $\beta$ -o-Kresoxyzimtsäure,  $C_6H_5-C(OC_6H_4CH_3)=CH$   
 farblose Tafeln aus verd. A., ll. in A., Chlf., sl. in Ä., wl. in  
 np. 133 bis 134°. Ag-Salz,  $C_{16}H_{13}O_3Ag$ , weißer Niederschlag.  
 Styrol,  $C_6H_5-C(OC_6H_4CH_3)=CH_2$ , farbloses Öl, unl. in W.,  
 Ä., Sdp.<sub>10</sub> 158°, D.<sub>19</sub> 1,0554.  $\beta$ -p-Kresoxyzimtsäure-Äthylester,  
 und geruchloses, zu Nadeln erstarrendes, dickes Öl, Smp. 73°,  
 6 bis 217°.  $\beta$ -p-Kresoxyzimtsäure, farblose Nadeln aus verd.  
 unter Zers. 136 bis 137°. p-Kresoxystyrol, farbloses Öl, Sdp.<sub>10</sub>  
 63°, D.<sub>16</sub> 1,0514.  $\beta$ - $\alpha$ -Naphtoxyzimtsäure-Äthylester,  $C_6H_5-C$   
 $=CH-COOC_2H_5$ , mittels  $\alpha$ -Naphtolnatrium, gelbliches, dickes Öl,  
 0°.  $\beta$ - $\alpha$ -Naphtoxyzimtsäure,  $C_6H_5-C(OC_{10}H_7)=CH-COOH$ ,  
 Nadeln aus A., Smp. unter Zers. 152 bis 153°.  $\alpha$ -Naphtoxy-  
 bliches Öl, Sdp.<sub>10</sub> 212°. Wt.

L. Wolf. Der Schmelzpunkt von Formylphenylessigester<sup>1)</sup>.  
 Wislicenus existieren von dieser Verb. zwei Modifikationen,  
 die eine bei gewöhnlicher Temperatur fest, die andere durch  
 der ersten Modifikation über ihren Smp. sich zum Teil bildet.  
 um man die Bedingungen wählt, kann der Smp. innerhalb 60  
 liegen. Vf. erhitzte nun die Verb. im zugeschmolzenen Kapillar-  
 stand hierbei den Smp. über 50°. Wird der Ester einige Stunden  
 erhitzt und dann mit flüssiger  $CO_2$  und Ä. auf  $-80^\circ$  ab-  
 gelassen bleibt die Fl. geschmolzen, und erst nach 24 Stdn. scheiden  
 sich alle der ursprünglichen Formylverb. ab. Durch ein Diagramm  
 des Wechsels, der in der Schmelze eintritt, veranschaulicht. Aus  
 demselben selbst läßt sich ersehen, daß die Sättigung der Schmelze  
 nicht auf den Ester rascher durch Abkühlen auf eine niedere  
 Temperatur und nachheriges langsames Ansteigen der Temperatur ein-  
 wirkt, wenn man die Schmelze bloß bei Zimmertemperatur stehen  
 läßt. Brühl soll die Umwandlung des Formylphenylessigesters  
 in Äthylphenylessigester bei einer verhältnismäßig niedrigen  
 Temperatur groß sein, und nimmt genannter Autor in einer späteren  
 Arbeit<sup>2)</sup> sogar an, daß die Umwandlung eine vollständige sei. Nach  
 dem spricht dies aber dem Massenwirkungsgesetz, da Gleichgewicht  
 zwischen den Komponenten in der Schmelze erreicht ist.

Tr.

Boerner. Die isomeren Formylphenylessigester<sup>3)</sup>. — Ebenso  
 Formylphenylessigsäure-Äthylester<sup>4)</sup>, so existiert auch der  
 Ester in zwei ineinander überführbaren Formen, von denen der  
 bei  $42^\circ$  schm.  $\alpha$ -Ester die Enolform darstellt, da er mit  $FeCl_3$   
 und Natriumcyanat reagiert, während der bei 72 bis  $74^\circ$  schm.  $\beta$ -Ester  
 die Aldform bildet. Die beiden Formen des Äthylesters liefern mit  
 Anilin zunächst wohl Anilidophenylacrylsäureester, welcher dann  
 in  $\beta$ -Phenyl- $\gamma$ -oxychinolin übergeht, das auch aus der Enolform  
 entsteht. Bei Anwendung von Toluidin und Xylidin bilden  
 sich Isomere desselben. Beim Erwärmen mit 50%iger  $H_2SO_4$  spaltet  
 sich  $\alpha$ -Äthylester in  $CO_2$  und Phenylacetaldehyd. Die Aldform  
 geht unter Bildung eines Nitrils an. Außer diesen beiden Iso-

<sup>1)</sup> phys. Chemistry 4, 123—129. — <sup>2)</sup> Zeitschr. physik. Chem. 30, 62.  
<sup>3)</sup> g.-Diess. Würzburg 1899; Ref. Chem. Centr. 71, I, 122—123. —  
 Wislicenus, Ann. Chem. 291, 147—216; JB. f. 1896, S. 1282.

meren erhält man beim Fällen einer bis auf den Gefrierpunkt Lag. der Na-Verb. des  $\alpha$ -Esters mit  $H_2SO_4$  eine dritte Form des esters, einen  $\gamma$ -Ester vom Smp. ungefähr  $100^\circ$ , und es ist geschlossen, daß der  $\beta$ -Ester eine Mol.-Verb. des  $\alpha$ - und  $\gamma$ -Esters ist.  *$\alpha$ -Formylphenylelessigsäure-Methylester (Oxymethylenphenylelessigsäure-Methylester)*,  $CH(OH)=C(C_6H_5)-COOCH_3$ , in den organischen Lösungsmitteln unl. Kristalle, Smp.  $40$  bis  $42^\circ$ , gibt mit  $FeCl_3$  eine blauviolette Färbung und wandelt sich nicht spontan in den  $\beta$ -Ester um. Na-Verb. fast unl. in Ä., Smp.  $80^\circ$ , gibt mit Cu-Acetat in methyall. Cu-Verbb.  $[CH_3COOC-C(C_6H_5)=CHO]_2Cu \cdot 2CH_3OH$ , hellgelbe Kristalle, Smp.  $194$  bis  $196^\circ$  unter Zers., und  $CH_3OOC-C(C_6H_5)=CHO$  mikrokristallinische, bei  $204^\circ$  sich zers. vierseitige Tafeln.  *$\beta$ -Formylphenylelessigsäure-Methylester*,  $HOC-CH(C_6H_5)-COOCH_3$ , feine Nadelchen aus Ä., Smp.  $72$  bis  $74^\circ$ , verwandelt sich beim Stehen unter Verflüssigung in den  $\alpha$ -Ester. Das *Phenylhydrazon*, leicht lösliche Prismen, Smp.  $116$  bis  $117^\circ$ , geht beim Erhitzen auf  $180^\circ$  in *3-phenyl-5-pyrazolon* über, das *Diphenylhydrazon*,  $C_{23}H_{20}N_2O_2$ , Prismen, Smp.  $86$  bis  $87^\circ$ , und das *Semicarbazon*, Smp.  $159$  bis  $160^\circ$ , sind die drei aus den beiden Formen des Methylesters. *Formylphenylelessigsäure-Äthylester*: *Semicarbazon*, Nadeln, Smp.  $130$  bis  $131^\circ$ , geht bei  $170^\circ$  unter Abspaltung von A. in *3-phenyl-5-pyrazolon*, hellgelbe Nadelchen aus absolutem Ä., Smp.  $180$  bis  $230^\circ$ , über. *Diphenylhydrazon*,  $C_{23}H_{20}N_2O_2$ , Prismen aus P. Ä., Smp.  $105$  bis  $107^\circ$ .  *$\beta$ -Phenyl- $\gamma$ -oxychinolin*, Nadelchen aus Ä., Smp.  $255$  bis  $257^\circ$ . *Methyl- $\beta$ -phenyl- $\gamma$ -oxychinolin*, aus dem  $\alpha$ -Äthylester mit p-Toluidin, weiße, seidenglanzende Kristalle, Smp. über  $310^\circ$ . *Dimethyl- $\beta$ -phenyl- $\gamma$ -oxychinolin*, aus dem  $\alpha$ -Äthylester bzw.  $\alpha$ -Methylester mit p-Xylidin, gelblichweiße Kristalle, Smp.  $254$  bis  $256^\circ$ . *Nitril*,  $C_2H_5OOC-CH(C_6H_5)-CH(OH)C_6H_5$ , weiße Prismen, Smp.  $127$  bis  $128^\circ$ , gibt beim Verseifen mit Kalilauge Essigsäure und Phenylelessigsäure.

Wilhelm Wislicenus. Über die Isomerie der Formylphenylelessigsäure. II. Abhandlung<sup>1)</sup>. — Wie Vf. früher<sup>2)</sup> gezeigt, faßt man die *Formylphenylelessigester* als Strukturisomere auf, und zwar den  $\alpha$ -Ester als die „Enol-“, den festen  $\beta$ -Ester als die „Aldo-“, und diesen beiden scheint noch ein  $\gamma$ -Ester genannter dritter Isomerer ungefähr Smp.  $100^\circ$  zu existieren. Vf. ist es jetzt gelungen, die geometrisch-isomeren Benzoate und m-Nitrobenzoate der Ester herzustellen, wobei sich die bemerkenswerte Tatsache ergab, daß die *stündigere Benzoat* bei der Benzoylierung in wässriger Lösung in die *stündigere Benzoat* übergeht. Bezüglich der Isomerie der Metallverbb. des Formylphenylelessigsäure-Methylesters ergab es sich, daß der  $\alpha$ -Ester (Oxymethylenphenylelessigsäure-Methylester) Cu und Ferrieisen beständige Salze bildet. Das Na-Salz des  $\alpha$ -Esters löst sich in W. eine Umlagerung, welche als ein umkehrbarer Prozeß aufzufassen ist. Die in der verd. Lsg. vorhandene Form des esters ist Cu nur noch ein sehr labiles, mit Ferrieisen gar kein Salz bildendes Salz.

<sup>1)</sup> Ann. Chem. 312, 34—64. — <sup>2)</sup> Daselbst 291, 147 S. 1282.

n. Durch die Darst. der geometrisch-isomeren Benzoate des Oxy-  
 nylphenylessigesters ist die Möglichkeit, daß die Metallverb. des  
 nylphenylessigesters geometrisch-isomer sind, näher gerückt, ein  
 ter Beweis dafür liegt noch nicht vor. Schließlich stellte Vf. für  
 Umsetzungen der Metallverb. tautomerer Substanzen noch folgende  
 e auf: Es kann direkte Substitution eintreten, bei welcher die ein-  
 rte Atomgruppe den Platz des Metallatoms einnimmt (Zwangsrk.).  
 günstigten Bedingungen für den Eintritt dieser Art der Umsetzung  
 niedere Temperatur, Vermeidung von Lösungsmitteln, Anwendung  
 icht unl. Metallverb. (namentlich der Ag-Salze). Diesem Verlauf  
 Rk. wirken häufig konstitutive Einflüsse entgegen, welche die Her-  
 ringung begünstigter und beständigerer Prodd. anstreben (freie  
 ). Es entstehen dann Derivate, bei denen der Substituent eine  
 re als die Metallbindungsstelle besetzt. Die günstigsten Bedin-  
 gen für diese Art der Umsetzung sind: hohe Temperatur, Anwendung  
 Lösungsmitteln, namentlich von stark dissoziierenden, Benutzung  
 icht l. Metallverb., also namentlich der Alkalisalze, besonders in

Lsg.  $\alpha$ -Benzoat,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{--CO--O--C--H}$ , durch Einw. von Benzoyl-  
 $\text{COOC}_2\text{H}_5\text{--}\overset{\text{||}}{\text{C--C}_6\text{H}_5}$   
 id auf die Na-Verb. des Oxymethylenphenylessigesters in absolut  
 Suspension in der Kälte, dickflüssiges, fast farbloses Öl, Sdp.<sub>18</sub> 245  
 246°, geht bei der Dest. in das feste Isomere über.  $\beta$ -Benzoat,  
 $\text{CO--O--C--H}$

$\text{C}_6\text{H}_5\text{--}\overset{\text{||}}{\text{C--COOC}_2\text{H}_5}$ , durch Einw. von Benzoylchlorid auf die Na-  
 in verd. wäss. Lsg., Smp. 87 bis 88°, Sdp.<sub>18</sub> 241 bis 242°. Beide  
 n das gleiche Dibromid vom Smp. 66 bis 67°.  $\alpha$ -m-Nitrobenzoat,  
<sub>15</sub>NO<sub>6</sub>, durch Einw. von m-Nitrobenzoylchlorid auf die Na-Verb. in  
 Suspension, nach Messungen von Groth monokline Prismen, ll. in  
 Chlf., A., schwer l. in Ä. und P. Ä., Smp. 101 bis 102°, Sdp.<sub>23</sub> 287  
 88°, geht bei der Dest. in das Isomere über.  $\beta$ -m-Nitrobenzoat,  
<sub>15</sub>NO<sub>6</sub>, durch Einw. von m-Nitrobenzoylchlorid auf die Na-Verb.  
 iss. Lsg., derbe, nach Messungen von Groth trikline, kurze Prismen  
 ssigäther, langgestreckte, dünne Täfelchen aus Ä., Smp. 117 bis 118°.

e Verb. liefern das gleiche, nicht kristallisierende Dibromid. Wt.  
 H. Limpricht. Über die p-Toluy- $\beta$ -propionsäure<sup>1)</sup>. — Vf. be-  
 ete über die p-Toluy- $\beta$ -propionsäure und einige Derivate derselben.  
 luy- $\beta$ -propionsäure,  $\text{C}_7\text{H}_4(\text{--CO--C}_6\text{H}_4\text{CH}_3, \text{--COOH})$ , durch Einw.  
 AlCl<sub>3</sub> auf Bernsteinsäureanhydrid und Toluol, feine Blättchen und  
 ln, ll. in Ä., Bzl., verd. A., unl. in CS<sub>2</sub>, Smp. 127°. Methylester,  
 e, weiße, seideglänzende Nadeln, Smp. 43°. Amid, weiße, bläulich  
 mernde Blättchen, schm. bei 160° unter Blaufärbung. Tolylypyrid-  
 n, mittels Hydrazinsulfats und NaOH, lange Blättchen, Smp. 147°.  
 ür, rote, harzige, nicht kristallisierende Masse, ll. in Bzl. Propio-  
 ndicarbonsäure,  $\text{C}_7\text{H}_4(\text{--COC}_6\text{H}_4\text{COOH, --COOH})$ , durch Oxydation  
 Toluypropionsäure in sehr verd., wäss. Lsg. mit KMnO<sub>4</sub> auf dem  
 erbade, voluminöse, flockige Masse, ll. in verd. A., sintert bei 246°  
 nmen, ohne zu schm. Ba-Salz, weiße Kristallwarzen. Ag-Salz,

<sup>1)</sup> Ann. Chem. 312, 110—117.

weiße, ziemlich lichtbeständige Kristalle. Bei der Einw. v. Succinylchlorid in Toluollsg. entsteht ein Gemisch von Succinyl- und Ditolylsuccinid. *Succitolyketon*,  $C_2H_4(COC_6H_4CH_3)_2$ , farblos, begrenzte, hexagonale Nadeln aus verd. A., unl. in W., schmelz. Smp.  $161^\circ$ , gibt bei der Oxydation mit  $CrO_3$  die beiden Säuren ( $-CO-C_6H_4-CH_3$ ,  $-CO-C_6H_4-COOH$ ) und  $C_2H_4(-CO-C_6H_4-COOH)_2$  der Monocarbonsäure, in sd. W. schwer l., kleine Kristalle. Die Dicarbonsäure, weißer, lichtbeständiger Niederschlag. Die

$C_2H_4[-C(-C_6H_4CH_3, -C_6H_4CH_3, -O)-CO]$ , glänzende, schwarz glimmerartige, hexagonale Blättchen, Smp.  $156$  bis  $157^\circ$ . Kristallisiert aus sd. W. Ba-Salz, lange, weiße Nadeln von schönem Aussehen aus sd. W.

T. Klobb. Synthese der  $\alpha$ -Methyl- $\beta$ -benzoylpropionsäure (methylbutanonsäure<sup>1)</sup>). — Vf. erhielt die  $\alpha$ -Methyl- $\beta$ -benzoylpropionsäure (Phenylmethylbutanonsäure),  $C_6H_5-CO-CH_2-CH(CH_3)-COOH$ , durch Einw. von Brenzweinsäureanhydrid auf Bzl. in Ggw. von Anilin. förmig gruppierte Nadeln, ziemlich l. in sd. W., Smp.  $135^\circ$ . Die Säure ist identisch mit der vom Vf.<sup>2)</sup> durch Zers. des Methylpropionessigsäureesters mit KOH früher erhaltenen Säure.

T. Klobb. Einwirkung von Phenylisocyanat und von Anilin auf einige  $\gamma$ -Ketonsäuren<sup>3)</sup>. — Vf. erhielt beim Erhitzen der  $\gamma$ -Ketonsäure,  $CH_3-C_6H_4-CO-CH_2-CH_2-COOH$ , mit Phenylisocyanat neben dem Anilid der Säure, weiße, perlmutterglänzende Blättchen, Smp.  $147^\circ$ , als Hauptprod. die dem Pyrrolon,  $C_{17}H_{15}NO$ , polymere,  $C_{24}H_{30}N_2O_2$ , goldgelbe Nadeln, Smp.  $204^\circ$ . Beim Erhitzen der Tolybutanonsäure,  $C_6H_5-CO-CH_2-C(C_6H_5)_2COOH$ , mit 2 Mol. Phenylisocyanat auf  $100^\circ$  entstand neben dem Carbanilid das schon

von Klingemann<sup>4)</sup> beschriebene Triphenylbutenolid,  $C_6H_5-C(=O)-C(C_6H_5)_2-CO-O$ . Das 1,3,3,5-Tetraphenylpyrrolon,  $C_6H_5-C(=O)-CH(C_6H_5)-CO-NC_6H_5$ , wurde durch 6 stündiges Erhitzen der Säure

im geschlossenen Rohre auf  $180$  bis  $200^\circ$  erhalten, klinorhombisch, 1 Mol. Kristallbzl. enthaltende Prismen aus Bzl. oder Chloroform bzw. hexagonale Kristalle aus A., Smp.  $133$  bis  $134^\circ$  bzw.  $134^\circ$ . Die Diphenacylessigsäure,  $(C_6H_5-CO-CH_2)_2CH-COOH$ , wurde durch Erhitzen mit Phenylisocyanat das Lacton,  $C_{18}H_{14}O_3$ , Smp.  $140^\circ$ , ohne Anilid oder Pyrrolon. Das 1,5-Diphenyl-3-phenacylpyrrolon,  $C_6H_5-C(=O)-CH(C_6H_5)-CO-CH(C_6H_5)-CO-NC_6H_5$ , wurde durch

Einwirkung von Anilin auf die Säure erhalten, Smp.  $140^\circ$ . Manchmal erhält man ein rot gefärbtes Polymeres desselben,  $C_{48}H_{38}N_2O_4$ , welches sich nicht kristallisieren aus A. teilweise in eine farblose Verb. vom Smp.  $140^\circ$  übergehend. Aus diesen Versuchen schließt Vf., daß manche  $\gamma$ -Ketonsäuren sich unter dem Einflusse des Phenylisocyanats in Säureanhydride und Pyrrolone umwandeln. Ist das Säureanhydrid ein Lacton

<sup>1)</sup> Bull. soc. chim. [3] 23, 511—512. — <sup>2)</sup> Dasselbst [3] 1, 1897, S. 2046. — <sup>3)</sup> Compt. rend. 130, 1254—1256; Bull. soc. chim. [3] 23, 520—529. — <sup>4)</sup> JB. f. 1890, S. 1348.



be nicht weiter mit dem Carbanilid. Man muß dann Anilin zu nehmen, um das Pyrrolon zu erhalten. Enthalten die  $\gamma$ -Ketonen zwei nicht substituierte  $\text{CH}_2$ -Gruppen, so bilden sich außerdem gefärbte Polymere der Pyrrolone, oder richtiger Körper, welche 2 Moll. Anilid durch Austritt von 2 Moll.  $\text{W.}$  entstehen.  $\text{Wf.}$

Johannes Thiele. Über Kondensationsprodukte des Indens und Fluorens<sup>1)</sup>. — Vf. stellte gemeinsam mit Franz Henle Kondensationsprodukte des Indens und Fluorens mit Oxalester, Ameisensäureester und Benzaldehyd dar. *Indenoxalester*,  $C_{13}H_{12}O_8$ , aus Inden mit Oxalester in Na in absolut alkoh. Lsg., nadelige, orangerote Aggregate aus Benzol, ll. in den organischen Solventien außer P. Ä., unl. in W., Smp. 100°. Er kuppelt mit Diazobenzolsulfosäure in saurer sowie alkalischer Lsg. mit intensiv orange bis roter Farbe. *Indenoxalsäure*, orangeroter Natrium-Na-Äthylat entsteht wahrscheinlich *Formylinden*. *Fluorenoxalester*,  $C_{14}H_{12}O_8$ , aus Fluoren und Oxalester in Ggw. von Na-Äthylat. *Benzaldehyd* in Ggw. von Na-Äthylat, glänzende, fast weiße Blättchen, ll. in den organischen Solventien, Smp. 76°. Wt.

Wilhelm Wislicenus. Über Fluoren- und Indenoxalester<sup>\*)</sup>. — stellte den *Fluorenoxalester* durch Einw. von Oxalester und Natrium auf Fluoren in Bzl.-Lsg. dar. In analoger Weise wurde auch *Indenoxalester* erhalten. *Fluorenoxalester*,  $C_{17}H_{14}O_3$ , glänzende, in gelb gefärbte Nadelchen, all. in den organischen Solventien mit Ausnahme von P. Ä., Smp. 74 bis 76°, gibt in alkoh. Lsg. mit  $FeCl_3$  tiefrote Färbung. *Cu-Verb.*, gelbbraune Fällung. *Ni-Verb.*, zeisiggrün, amorphe Fällung. *Hg-Verb.*, kristallinische Masse. *Phenylhydrazin*, gelbe Kriställchen, Smp. 150 bis 151°. Seine Lsg. in konz.  $H_2SO_4$  wird durch  $FeCl_3$  erst rot, dann violett, durch  $K_2Cr_2O_7$  erst rot, dann gelb und schließlich grün gefärbt. *Fluorenoxalsäure*, gelbe, glänzende Nadeln aus Eisessig, Smp. 159 bis 160°. *Indenoxalester*, kristallinischer, Smp. bei ungefähr 80° schm. Niederschlag, gibt in alkoh. Lsg. mit  $FeCl_3$  eine rote Färbung.

H. Limpricht. Über die *p*-Toluyyl-*p*-benzoësäure und *pp*-Benzo-  
ndicarbonsäure<sup>3)</sup>. — Vf. hat die schon bekannte *p*-Toluyyl-*p*-benzoë-  
und *pp*-Benzophenondicarbonsäure einer näheren Untersuchung  
geworfen. *p*-Toluyyl-*p*-benzoësäure,  $\text{CO}(-\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3, -\text{C}_6\text{H}_4\text{COOH})$ , aus  
durch Einw. von  $\text{AlCl}_3$  auf eine Lsg. von  $\text{COCl}_2$  in Toluol ge-  
enen *pp*-Ditolylketon (schöne, weiße, rhombische, bei  $95^\circ$  schm.  
n) durch Überführung in das bei  $62^\circ$  schm. Dimethylbenzhydrol  
Oxydation desselben in Eisessiglg. mit  $\text{CrO}_3$ , wurde schon von  
s Weiler<sup>4)</sup> 1875 neben Benzophenondicarbonsäure bei der Oxy-  
n des Dimethylphenylmethans erhalten, weiße, stark seideglänzende,  
pig-blättrige Aggregate aus verd. A., ll. in verd. A., Aceton, Eis-  
schwer l. in Ä., Bzl. und sd. W., Smp.  $228^\circ$ . *Ba-Salz*,  $(\text{C}_{15}\text{H}_{11}\text{O}_3)_2\text{Ba}$ ,  
se, haarförmige Nadeln aus sd. W. *Ag-Salz*, in W. fast unl.

\*) Ber. 33, 851—853. — \*) Daselbst, S. 771—773. — \*) Ann. Chem. 312, 3. — \*) Ber. 7, 1181; vgl. JB. f. 1874, S. 425.

weißer, amorpher Niederschlag. *Methylester*, lange, feine 126°. *Ca-Salz der Sulfosäure*, schwach gelblich gefärbte, Kristalle. *Chlorür*, weiße, derbe Kristalldrusen, Smp. 110°. flache Prismen aus verd. A., Smp. 196°. *Phenyliditolylidketon*,  $-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_3$ , aus dem Chlorür mit  $\text{AlCl}_3$ , Blättchen aus verd. A., wasserklare, sechseckige, wahrscheinlich Tafeln aus Aceton, schwer l. in Ä., etwas leichter in Aceton, sl. in Bzl. und Eisessig, Smp. 188°. *Toluyldicarbinol*,  $\text{CH}(\text{OH})(-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_3, -\text{C}_6\text{H}_4-\text{COOH}) \cdot \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$ , aus der Säure in  $\text{NH}_3$ -Lsg. mit Zn-Staub, farblose, dem trikline gehörende Blättchen und Säulen aus sd. W., ll. in verd. A. Eisessig, schwer l. in Bzl., Smp. 161,5°. *Ag-Salz*, weißer, krystallin. Niederschlag. *pp-Benzophenondicarbonsäure*,  $\text{CO}(-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CO}-)$ , sich neben der Toluybenzoesäure, und beide Säuren werden ihrer K-Salze getrennt, weißes, kristallinisches Pulver, schwer l. in verd. A., Ä., Bzl., leichter in Eisessig, sublimiert unverändert, schm. über 360°. *Ag-Salz*, sehr feiner, weißer *Methylester*, weiße Blättchen aus Aceton, Smp. 224°. *Chlorid*, gelbliche, säulenförmige Kristalle des rhombischen Systems. *Amid*, feine, weiße Nadeln aus sd. W., schm. über 300°. *pp-Benzophenondicarbonsäure*,  $\text{CH}(\text{OH})(\text{C}_6\text{H}_4\text{COOH})_2$ , aus der Benzophenon mit Zn-Staub und  $\text{NH}_3$ , kleine, farblose Nadeln aus sd. W., A., Ä., Toluol, schwer l. in sd. W., Smp. 286° unter Zers.

H. Limpricht und O. Wiegand. Über die p-Toluybenzoesäure<sup>1)</sup>. — Vff. berichteten über einige durch Wasserabzug aus *p-Toluylo-benzoesäure*,  $\text{C}_6\text{H}_4(-\text{CO}-\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3, -\text{COOH})$ , sich verb. *β-Methylanthrachinon*,  $\text{C}_6\text{H}_4(-\text{CO}-, -\text{CO}-)\text{C}_6\text{H}_3-\text{CH}_3$ , reiner, konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  auf die Säure, weiße Nadeln, Smp.

*β-Methylanthracen*,  $\text{C}_6\text{H}_4(-\text{CH}-, -\text{CH}-)\text{C}_6\text{H}_3\text{CH}_3$ , aus dem mit Zn-Staub und  $\text{NH}_3$ , weiße Kristallschuppen, Smp. 207°. *chioncarbonsäure*,  $\text{C}_6\text{H}_4(-\text{CO}-, -\text{CO}-)\text{C}_6\text{H}_3\text{COOH}$ , durch Anthrachinons mit mäßig verd.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  und  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ , büschelförmige Nadeln, Smp. 288 bis 289°. Beim Erhitzen der p-Toluybenzoesäure auf 260° und ebenso beim Erhitzen ihres Chlorürs, oder Erwärmen der Säure mit  $\text{POCl}_3$  und Eisessig entstehen Produkte. Austritt von W. aus mehreren Moll. der Toluybenzoesäure aus mehreren Moll. des Chlorürs entstanden sind.

H. Limpricht. Über das Tolylphtalid<sup>2)</sup>. — Vf. stellte Gresly<sup>3)</sup> zuerst erhaltene *Tolylphtalid*,  $\text{C}_6\text{H}_4[-\text{CH}(-\text{C}_6\text{H}_4\text{COOH})_2-]$ , durch Kochen einer Lsg. von Toluybenzoesäure in überschüssigem Zn-Staub dar. Als Nebenprod. erhält man noch *Methylbenzoesäure*,  $\text{CH}_2(-\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3, -\text{C}_6\text{H}_4\text{COOH})$ , vom Smp. 133°. In der Lsg. sich das *Tolylphtalid* unter Umwandlung in die Säure  $\text{C}_6\text{H}_4[-\text{CH}_2(-\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3, -\text{COOH})_2-]$ , die sich aber nicht isolieren läßt. Mit Zn-Staub und  $\text{NH}_3$  geht es unter Aufnahme von 2 H-Atomen in Methylbenzylbenzoesäure über, und bei der Oxydation mit l.

<sup>1)</sup> Ann. Chem. 311, 178—193. — <sup>2)</sup> Daselbst 314, 251—252 selbst 234, 235; JB. f. 1886, S. 1526.



nach der Menge des angewandten  $\text{KMnO}_4$  entweder Toluylbenzoesäure oder Benzophenondicarbonsäure vom Smp.  $235^\circ$ . Brom gibt ein Gemisch mehrerer Br-Substitutionsprodd., und bei der Einw. von  $\text{PCl}_5$  das Tolylphtalid entsteht wahrscheinlich der Körper  $\text{C}_6\text{H}_4[-\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3, -\text{O}), -\text{CCl}_2]$ . Daneben wurde noch ein bernsteingelbes Öl erhalten, welches, in Bzl.-Lsg. mit  $\text{AlCl}_3$  behandelt, Tolyldiphenylmethanonsäure,  $\text{C}_6\text{H}_4[-\text{C}(-\text{H}, -\text{C}_6\text{H}_5, -\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3), -\text{COOH}]$ , lieferte. Mit konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  gibt Tolylphtalid keine der Anthrachinongruppe angehörende Substanz, sondern eine Sulfosäure, mit konz.  $\text{HNO}_3$  eine Mono- und eine Nitroverb. Tolylphtalid, zollange, flache, farblose Nadeln, unl. in sd. W., ll. in sd. verd. A., wl. in kaltem verd. A., ziemlich ll. in Ä., ll. in  $\text{CS}_2$ ,  $\text{CCl}_4$ , Smp.  $129^\circ$ . Mononitrotolylphtalid,  $\text{C}_6\text{H}_4[-\text{CH}(-\text{C}_6\text{H}_5, -\text{O}), -\text{CO}]$ , kleine, schwach gelbliche Nadeln und Blättchen, Smp.  $137^\circ$ . Amidotolylphtalid, weiße, vierseitige, rhombische Tafeln, ll. in sd. verd. A., wl. in Ä., Smp.  $144^\circ$ . HCl-Salz,  $\text{C}_{15}\text{H}_{11}(\text{NH}_2)\text{O}_3 \cdot \text{HCl}$ , lange, farblose Nadeln, ziemlich ll. in W. und verd. A., zers. sich bei  $205^\circ$ .  $\text{HNO}_3$ -Salz, sehr feine, lange Nadeln aus W. Trinitrotolylphtalid,  $\text{C}_{15}\text{H}_5(\text{NO}_2)_3\text{O}_3$ , kleine, mikroskopische Blättchen aus Aceton, kaum l. in Ä., schwer l. in sd. W., ll. in Nitrobenzol, Smp.  $215^\circ$ .

Wt. Marussia Bakunin. Über die Oxyphenylzimsäure<sup>1)</sup>. — Vf. erhielt bei der Einw. von Benzaldehyd und Essigsäureanhydrid auf das Salz der Oxyphenylessigsäure die schon von Ogialoro<sup>2)</sup> beschriebene Oxyphenylzimsäure und daneben noch Zimsäure. Die von Vandevelde<sup>3)</sup> auf diesem Wege gewonnene Oxyphenylzimsäure vom Smp.  $120^\circ$  unterscheidet sich als ein Gemisch obiger beiden Säuren, ihre angeblichen Derivate, ein Anilinsalz und eine Phenoxyhydrozimsäure, als solche der vom Vf. erhaltenen Oxyphenylzimsäure und der von ihm erwähnte Phenylzimsäure vom Smp.  $74^\circ$  als solcher der Zimsäure. Oxyphenylzimsäure,  $\text{C}_{15}\text{H}_{11}\text{O}_3$ , Smp. 181 bis  $182^\circ$ . Ba-Salz,  $(\text{C}_{15}\text{H}_{11}\text{O}_3)_2\text{Ba}$ , feine, weiße, seidenglänzende Nadeln mit 2 Moll. Kristallwasser oder glasglänzende, rhombische Kristalle mit 10 Moll. Kristallwasser. Anilinsalz,  $\text{C}_{15}\text{H}_{12}\text{O}_3$ ,  $\text{C}_6\text{H}_5$ , weiße, durchsichtige, nadelförmige Prismen, Smp. 136 bis  $137^\circ$ . Methylester,  $\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{O}_3$ , seidenglänzende, zu Büscheln vereinigte Nadeln, Smp. 60 bis  $61^\circ$ . Phenylester,  $\text{C}_{21}\text{H}_{16}\text{O}_3$ , weiße, perlmutterglänzende Blättchen, Smp. 107 bis  $108^\circ$ . Phenoxyhydrozimsäure, lange, farblose Nadeln, Smp. 69 bis  $70^\circ$ .

Wt. E. C. Severin. Über die Dichlorphtalsäuren. Kondensationsprodukte<sup>4)</sup>. — Vf. stellte aus dem Anhydrid der von Le Royer<sup>5)</sup> schon beschriebenen Dichlorphtalsäure,  $(1:2:3:4 = \text{COOH}:\text{COOH}:\text{Cl}:\text{Cl})$ , folgende Substanz dar. Dichlorphtalsäureanhydrid, l. in Bzl.,  $\text{CS}_2$ , wl. in A., Ä. und W., Smp. 183 bis  $185^\circ$ . Dichlordimethylamidobenzoylbenzoesäure,  $\text{C}_{12}\text{H}_8\text{Cl}_2[-\text{COC}_6\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_3)_2, -\text{COOH}]$ , mit Dimethylanilin in Ggw. von  $\text{CS}_2$ , gelbe Blättchen, ll. in Ä., Bzl., wl. in W., Smp.  $222^\circ$ , gibt mit Essigsäureanhydrid das gemischte Anhydrid,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}_2[-\text{COC}_6\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_3)_2, -\text{O}-\text{COCH}_3]$ , große, monokline Prismen, unl. in W., ll. in Bzl., Chlf.,

<sup>1)</sup> Gazz. chim. ital. 30, II, 370—377. — <sup>2)</sup> JB. f. 1880, S. 875. — <sup>3)</sup> Belg. Bull. [3] 33, 221; JB. f. 1897, S. 2042. — <sup>4)</sup> Compt. rend. 130, 723—725; Soc. chim. [3] 23, 374—382. — <sup>5)</sup> Ann. Chem. 238, 350; JB. f. 1887, S. 2022.

Smp. 170°. *Methylester*,  $C_6H_2Cl_2[-CO-C_6H_4N(CH_3)_2, -COOCH_3]$ , kleine Prismen, l. in A., Ä., Bzl., Smp. 160°. *Äthylester*, 1 Mol. Nadeln oder große, monokline, Kristallbenzol enthaltende Kristalle, Smp. 156°. *Nitroverb.*,  $C_6H_2Cl_2[-CO-C_6H_3(NO)N(CH_3)_2, -COOCH_3]$ , 1 Mol. Kristallalkohol enthaltende Blättchen, Smp. 165°. *methylamidobenzoylbenzoesäure*,  $C_6H_2Cl_2[-CH_2C_6H_4N(CH_3)_2, -COOH]$ , durch Reduktion mit Zn und HCl, feine, weiße Nadeln, Smp.

E. C. Severin. Kondensationsprodukte des Dichlordiäthylamidobenzoylsäureanhydrids mit Diäthylanilin<sup>1)</sup>. — Vf. erhielt bei der Einw. von Diäthylanilin auf Dichlorphtalsäureanhydrid in Ggw. von  $AlCl_3$  und  $CS_2$  die *Dichlordiäthylamidobenzoylbenzoesäure*,  $C_6H_2Cl_2[-CH_2C_6H_4N(C_2H_5)_2, -COOH]$ , in feinen, glänzenden Blättchen, Smp. 180°. *Methylester*, warzenförmig gruppierte, feine, Kristallbenzol enthaltende Nadeln, Smp. 152°. *Äthylester*, gelbe, Kristallalkohol enthaltende, sehr wl. in A., ziemlich l. in Bzl., Smp. 145°. *Gemischtes Anhydrid*, *Dichlordiäthylamidobenzoylbenzoesäure und Essigsäure*,  $C_6H_2Cl_2[-CH_2C_6H_4N(C_2H_5)_2, -CO-O-COCH_3]$ , weiße Blättchen, Smp. 130°. *Dichlordimethylamidobenzoylbenzoesäure*,  $C_6H_2Cl_2[-CH_2C_6H_4N(C_2H_5)_2, -COOH]$ , und HCl in Eisessiglg., weiße Nadeln aus Methylalkohol, Smp. 170°. *Dichlordimethylamidobenzoylbenzoesäure*,  $C_6H_2Cl_2[-CH_2C_6H_4N(C_2H_5)_2, -COOH]$ , durch 2 $\frac{1}{2}$ - bis 3ständiges Erhitzen der Dichlordimethylamidobenzoylsäure mit  $H_2SO_4$  von 66° auf 92°, warzenförmig gruppierte, bronzefarbene Nadeln aus Essigsäure, rote, glänzende Blättchen, Smp. 188°. *Dichlordiäthylamidobenzoylbenzoesäure*,  $C_6H_2Cl_2[-CH_2C_6H_4N(C_2H_5)_2, -COOH]$ , (—CO—, —CO—) $C_6H_3N(C_2H_5)_2$ , aus Dichlordiäthylamidobenzoylsäure, Smp. 175°. Die direkte Kondensation der Dialkylamidobenzoylsäuren läßt sich nicht ausführen.

H. Limpricht. Über die o-Xylolphtaloylsäure und o-Xylolphtaloylsäure<sup>2)</sup>. — Vf. berichtete über die o-Xylolphtaloylsäure,  $C_6H_4[-CO-C_6H_3(CH_3)_2, COOH]$ , durch Einw. von  $AlCl_3$  auf o-Phtalsäureanhydrid, o-Xylol und  $CS_2$ , ziemlich große, farblose, warzenförmig gruppierte Nadeln und dünne, monokline Tafeln, Smp. 162°. *Chlorid*, dünne, farblose Blättchen aus Bzl. oder  $CS_2$ , Smp. 113 bis 114°. *o-Xylolphtaloylacethanhydrid*,  $C_6H_4[-CO-C_6H_3(CH_3)_2, -O-CO-CH_3]$ , gut ausgebildete, 2 bis 3 mm lange, säulenförmige Kristalle, Smp. 102°. *o-Xyloltolylphtalid*,  $C_6H_4[-C(C_6H_5)_2, -O-CO-]$ , durch Einw. von  $AlCl_3$  auf das Chlorid, wasserklare, monokline Prismen, ll. in A.,  $CS_2$ , Chlf., schmelzbar.

Bzl., unl. in Ligroin. *o-Xylolphtalid*,  $C_6H_4[-CH(C_6H_5)[CH_2C_6H_3(CH_3)_2], -O-CO-]$ , durch Reduktion der Xylolphtaloylsäure, kleine, weiße Nadeln, Smp. 130°. A., ll. in Bzl. und verd. A., schwer l. in  $CS_2$ , unl. in Ä. *o-Dimethyl-o-benzoylbenzoesäure*,  $C_6H_4[-CH_2C_6H_3(CH_3)_2, -COOH]$ , durch 8ständiges Erhitzen der Xylolphtaloylsäure mit Zn-Staub und  $NH_3$ , wasserklare, stark lichtbrechende Kristalle, ll. in kaltem A., und in sd. Ä., Bzl., Chlf. und  $CS_2$ , unl. in P.Ä., Smp. 134°.

<sup>1)</sup> Bull. soc. chim. [3] 23, 686—693. — <sup>2)</sup> Ann. Chem. 31



$\text{I}_2\text{O}_5\text{Ag}$ , weißer, amorpher Niederschlag. *o*-Dimethylantranol,  $\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH}-, -\text{CH}-)\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_2$ , aus der Dimethylbenzoesäure mit konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , kleine, gelbe Nadeln, ll. in Ä., Chlf., schwer l. in Bzl., Smp. 149°. *Dimethylanthrachinon*,  $\text{C}_6\text{H}_4(-\text{CO}-, -\text{CO}-)\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_2$ , durch Oxydation Anthranols mit  $\text{CrO}_3$ , winzige, gelbe Nadeln aus verd. A., Smp. 200°. *Phthaloylphthalsäure*,  $\text{C}_6\text{H}_4[-\text{CO}-\text{C}_6\text{H}_3(\text{COOH})_2, -\text{COOH}]\cdot\text{H}_2\text{O}$ , durch Oxydation der *o*-Xylolphthaloylsäure in alkalischer Lsg. mit  $\text{KMnO}_4$ , feines Stäbchenpulver, sl. in verd. A. und Aceton, schwer l. in Ä., Bzl.,  $\text{CS}_2$ , Smp. 189°. *NH<sub>4</sub>-Salz*,  $\text{C}_{13}\text{H}_7(\text{COONH}_4)_3$ , zähe, an der Luft zerfallende Masse. *Ba-Salz*,  $[\text{C}_{13}\text{H}_7(\text{COO})_3]_2\text{Ba}_3\cdot 8\text{H}_2\text{O}$ , zu Warzen vergroßerte, kleine, spitze Nadeln, ll. in sd. W. *Ag-Salz*,  $\text{C}_{13}\text{H}_7(\text{COOAg})_3\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , weißer Niederschlag. *Methylester*, zähe, nicht kristallisierende Masse. *Chlorid*,  $\text{C}_6\text{H}_4[-\text{CO}-\text{C}_6\text{H}_3(\text{COCl})_2, -\text{COOH}]$ , feste, amorphe Masse, Smp. 73°. *Anhydrid*, weiße Kristallgruppen aus Bzl., Smp. 175°, enthalten noch eine Carbonylgruppe. *Ag-Salz*, weißer, amorpher Niederschlag. *H<sub>2</sub>O-Salz*, mikroskopische, gelbe Kristalle aus verd. A., Smp. unscharf 240°. *o*-Xylolphthaloylbenzoesäure,  $\text{C}_6\text{H}_4[-\text{COC}_6\text{H}_5(-\text{CO}-\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3, -\text{COOH}), -\text{COOH}]$ , aus dem Anhydrid in Toluollsg. mit  $\text{AlCl}_3$ , rötlicher, amorpher Niederschlag, 86° sich zers. Niederschlag. *Ag-Salz*,  $\text{C}_{23}\text{H}_{14}\text{O}_6\text{Ag}_2$ , weißer, amorpher Niederschlag. *Ba-Salz*,  $\text{C}_{23}\text{H}_{14}\text{O}_6\text{Ba}$ , kristallinischer Niederschlag. *Wt.* Paul Goldberg. Über einige Abkömmlinge des *o*-Xylalphthalids<sup>1)</sup>. Vf. beschrieb einige von ihm dargestellte Derivate des *o*-Xylalphthalids<sup>2)</sup>. *o*-Xylalphthaliddinitrür,  $\text{C}_{16}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_6$ , mittels  $\text{NO}_2$ , schöne Kristalle, Smp. unter Zers. 158 bis 159°. *Nitro-o-xylalphthalid*,  $\text{C}_{16}\text{H}_{11}\text{NO}_4$ , dem Dinitrür beim Erwärmen, schöne, citronengelbe Kristalle, Smp. 169°. *Na-Salz*,  $\text{C}_{16}\text{H}_{11}\text{NNa}_2\text{O}_5\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , weiße Kristalle. *o*-Tolyldiketohydrinden,  $\text{C}_6\text{H}_4(\text{CO})_2\text{CH}-\text{C}_7\text{H}_7$ , mittels Na-Methylats, schöne, gelblichweiße Kristalle, Smp. 179 bis 180°. *Dioxim*,  $\text{C}_{16}\text{H}_{12}(\text{NOH})_2$ , Smp. 212°. *Phenylhydrazon*,  $\text{C}_{16}\text{H}_{13}\text{O}=\text{N}_2\text{HC}_6\text{H}_5$ , gelbe Kristalle, Smp. 174°. *Methyl-o-tolyldiketohydrinden*,  $\text{C}_6\text{H}_4(\text{CO})_2\text{C}(\text{CH}_3)\text{C}_7\text{H}_7$ , mittels Na-Methylat und Jodmethyl, schöne, gelbe Kristalle, Smp. 149°. *Ethyl-o-tolyldiketohydrinden*,  $\text{C}_6\text{H}_4(\text{CO})_2\text{C}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{C}_7\text{H}_7$ , goldgelbe, glänzende Kristalle aus absolutem A., Smp. 179°. *Benzyl-o-tolyldiketohydrinden*,  $\text{C}_6\text{H}_4(\text{CO})_2\text{C}(\text{C}_7\text{H}_7)_2$ , gelbe Kristalle, Smp. 179°. *Benzoyl-o-tolyldiketohydrinden*,  $\text{C}_6\text{H}_4(\text{CO})_2\text{C}(\text{COC}_6\text{H}_5)\text{C}_7\text{H}_7$ , schöne Kristalle, Smp. 181°. *o*-Tolylbromdiketohydrinden,  $\text{C}_{16}\text{H}_{11}\text{O}_2\text{Br}$ , mittels Br in Chlf.-Lsg., gelbe Kristalle aus Alkohol, Smp. 171 bis 172°. *Tolyldichlordiketohydrinden*,  $\text{C}_{16}\text{H}_{10}\text{Cl}_2\text{O}_2$ , mittels Cl-Gas, gelblichweiße Kristalle aus A., Smp. 125,5°. *Mononitro-o-tolyldiketohydrinden*,  $\text{C}_{16}\text{H}_{11}(\text{NO}_2)_2\text{O}_2$ , mittels  $\text{NO}_2$ , weiße Kristalle, Smp. 131°. *Dinitro-o-tolyldiketohydrinden*,  $\text{C}_{16}\text{H}_{10}(\text{NO}_2)_2\text{O}_2$ , mittels rauchender  $\text{HNO}_3$ , Smp. 159 bis 160°. *Cyan-o-xylalphthalid*,  $\text{C}_{16}\text{H}_{11}\text{NO}_2$ , durch Kondensation von *o*-Tolylessigsäurecyanid mit Phthalanhydrid, Smp. 191 bis 192°. *o*-Tolylessigsäurethiamid,  $\text{C}_7\text{H}_7-\text{CH}_2-\text{S}-\text{NH}_2$ , durch Erhitzen von *o*-Tolylessigsäurecyanid mit alkoh. Ammonium im geschlossenen Rohre auf 100°, Smp. 115°, zerfällt sich beim Kochen mit Äthylbromid in  $\mu$ -*o*-Xylalthiazolin,  $\text{C}_6\text{H}_4(-\text{S}-, -\text{N}=\text{C}-)\text{C}-\text{C}_6\text{H}_5$ , ölige Fl. *Pikrat*,  $\text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{NS}(\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_3\text{O}_7)$ , Smp.

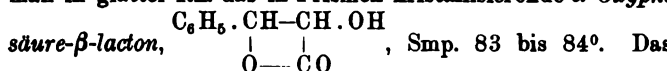
<sup>1)</sup> Ber. 33, 2818—2824. — <sup>2)</sup> F. Bethmann, Ber. 32, 1104; JB. f. 1899, 193.

154 bis 155°. *Pt-Doppelsalz*,  $(C_{11}H_{13}NS)_2 \cdot H_2PtCl_6$ , schöne Kristalle, Smp. 191°.  $\alpha$ -Methyl- $\mu$ -o-xyllylthiazolin,  $C_8H_8(-S-, -N-)$  durch Einw. des HBr-Salzes des  $\beta$ -Brompropylamins auf o-Tolylamid, gelbes, stark nach Coniin riechendes Öl. *Pikrat*,  $(C_8H_8N_3O_7)$ , Smp. 126°. *Pt-Doppelsalz*,  $(C_{12}H_{15}NS)_2 \cdot H_2PtCl_6$ , kristallinischer Niederschlag, Smp. 156 bis 157°.

S. Gabriel und J. Colman. Notiz über Naphtoylbenzoesäure — Vff. teilen mit, daß die von ihnen für diese Säure aufgestellte Substitutionsformel schon in derselben Weise in einer Arbeit von C. Overman „Über Synthese des Chrysoketons usw.“, gegeben ist.

### Säuren mit 4 At. Sauerstoff.

Hugo Erdmann in Halle a. S. Verfahren zur Darstellung von  $\alpha$ -Oxyphenylpropionsäure- $\beta$ -lacton. [D. R.-P. Nr. 107 228]¹). Einw. von unterbromiger Säure (aus Bromlauge mit einer Oxidationssäure, z. B. Borsäure) auf Zimtsäure und weitere Einw. von  $\alpha$ -Oxyphenylpropionsäure in glatter Rk. das in Prismen kristallisierende  $\alpha$ -Oxyphenylpropionsäure- $\beta$ -lacton,



zur Darst. des für Parfümeriezwecke wichtigen Phenylacetals dienen.

W. Braren und E. Buchner. Synthese einer gesättigten cyclischen Dicarbonsäure⁴). — Vff. erhielten durch 16- bis 18-Stündiges Erhitzen des  $\Delta'$ -Tetrahydrobenzoessäureesters von Aschmann und Essigester auf 110 bis 120° als Rk.-Prod. eine Dicarbonsäure, welche ein bicyclisches Ringsystem, welches A. v. Baeyer⁵) als Muttersubstanz Carons erwiesen hat und welches auch der Pseudophenylacetals zugrunde liegt. Um nun dieser Kombination von Trimein und Cyclohexan einen Namen zu geben, schlagen Vff. für den Namen Caron zugrunde liegenden Kohlenwasserstoff den Namen Caron vor, woraus sich für jene Muttersubstanz, welche die gemischten Methylgruppen und die 3-Methylgruppen des Carons nicht enthält, „Nor-Caran“ ergibt. Die Pseudophenylessigsäure ist demnach als „Norcaradiëncarbonsäure“, das obige Rk.-Prod. als 1,2-dicarbonsäure zu bezeichnen. 1,2-Norcarandicarbonsäure,  $C_7H_{10}(COOC_2H_5)_2$ , etwas gelbliches Öl, Sdp.<sub>18</sub> 159 bis 160°. 1,2-Norcarandicarbonsäure,  $C_7H_{10}(COOH)_2$ , aus dem Ester mit KOH, rhombenähnliche Kristalle, ll. in W., A., Ä., schwer l. in Ligroin, Smp. 152 bis 153°, wird von  $KMnO_4$  in sodaalkalischer Lösung nicht angegriffen. *cis*-1,2-Norcarandicarbonsäureanhydrid,  $C_7H_8O_4$ , durch Kochen der Säure mit Acetylchlorid, farblose Blättchen, ll. in Ä., Chlf., Bzl., Smp. 85 bis 87°.

G. Massol. Thermische Untersuchung der Protocatechinsäure (Dioxybenzoessäure. Einfluß der Phenolhydroxyle⁶). — W.

¹) Ber. 33, 719. — ²) Ber. 29, 826; vgl. JB. f. 1896, S. 1427. — ³) Ber. 33, 3453—3456. — ⁴) Ber. 29, 6 u. 2766; S. 1543 u. 1564. — ⁵) Buchner, Ber. 29, 108; JB. f. 1896, S. 1543. — ⁶) Bull. soc. chim. [3] 23, 331—333.

wärme des benzoësauren Natriums + 17,40 Cal. beträgt, fand er, daß die Bildungswärme des Na-Salzes sich um 2 Cal. erhöht, daß die beiden Hydroxylgruppen sich in Meta- und Para-Stellung befinden müssen, weil die Bildungswärme sich um 2 Cal. erhöhen müssen, wenn eins der beiden Phenylhydroxyle die Ortho-Stellung einnehme.

Wt.

Marini Imbert. Über die acidimetrische Bestimmung der Protocatechinsäure<sup>1)</sup>. — Vf. hat seine früher ausgesprochene Ansicht bestätigt, daß bei der Titrierung unter Anwendung von Phenolphthalein der Indicator der Protocatechinsäure sich deutlich wie eine einbasische Säure verhält.

Wt.

Ludewig. Zur Kenntnis der Brenzkatechinessigsäure<sup>2)</sup>. — Die Brenzkatechinessigsäure und Derivate derselben dar. Brenzkatechinessigsäure,  $C_6H_4(-OH, -OCH_2COOH)$ , durch Einw. von Monochloressigsäure auf Brenzkatechin in Ggw. von Alkali, derbe Prismen, rhombische Blättchen aus W., ll. in A., Ä. und sd. W., unl. in kaltem W., Bzl., fast unl. in Chlf., P.Ä., Smp. 131°. Gibt Lsg. mit  $FeCl_3$  eine tiefblaue Färbung und geht beim Erhitzen

in das Lacton,  $C_6H_4(-O-CH_2, -O-CO)$ , über, derbe Prismen aus Ä., ll. in A., Ä., sd. Bzl., unl. in W., Smp. 54°, Sdp. 242°.  $C_6H_7O_4K$ , farblose, dünne Prismen, ll. in W. Na-Salz,  $C_6H_7O_4Na$ , quadratische Kriställchen.  $NH_4$ -Salz,  $C_6H_{11}NO_4$ , rötlich glänzende Prismen, ll. in W., Smp. 186°. Ca-Salz,  $C_{16}H_{14}O_8Ca$ , kleine, farblose, quadratische Kristalle. Ba-Salz,  $C_{16}H_{14}O_8Ba$ , kleine, quadratische Kristalle. Pb-Salz,  $C_6H_6O_4Pb$ , weißer Niederschlag. Methylester,  $C_6H_4(-OH, -OOCCH_3)$ , farblose, ölige, stark lichtbrechende Fl., l. in A., Ä., unl. in W., Bzl., schwer l. in P.Ä., Smp. 110°. Acetyl-methylester,  $C_6H_4(-OH, -OOCCH_3)$ , farblose, ölige, stark lichtbrechende Fl., l. in A., Ä., unl. in W., Bzl., schwer l. in P.Ä., Smp. 110°. Brenzacetamid,  $C_6H_4(-OH, -OCH_2CONH_2)$ , H<sub>2</sub>O, durch Einleiten von Ammoniak in äth. Lsg. des Lactons, farblose, derbe Prismen, Smp. 108°, unl. in wasserfreien Zustände bei 130°. Anilinsalz,  $C_6H_4(-OH, -OONH_3C_6H_5)$ , glänzende Blättchen, ll. in W., Ä., schwer l. in Bzl., Smp. 125°. Anilid,  $C_6H_4(-OH, -OCH_2CONHC_6H_5)$ , Lacton in äth. Lsg. mit Anilin, lange, seideglänzende, weiße Blättchen, l. in A. und sd. Bzl., schwer l. in Ä., unl. in W., P.Ä., Smp. 250°. Acetylverb.,  $C_6H_4(-OCOCH_3, -OCH_2CONHC_6H_5)$ , durch Acetylchlorids, feine, weiße Nadelchen aus Bzl., Smp. 105°. Verb.,  $C_6H_4(OCOC_6H_5, -OCH_2CONHC_6H_5)$ , lange, weiße Nadeln, Ä., Bzl., unl. in W., Smp. 117°. p-Toluidinsalz,  $C_6H_4(-OH, -OONH_3C_6H_4CH_3)$ , perlmutterglänzende, große Blättchen, l. in W., unl. in Ä., Smp. 75°. p-Toluidid,  $C_6H_4(-OH, -OCH_2CONHC_6H_4CH_3)$ ,

weiße Blättchen, l. in A., Bzl., Smp. 147°. *o-Toluidid*, weiß l. in A., Ä., Bzl., unl. in W., Smp. 105°, Sdp. 220°. *Methyl-(-OH, -OCH<sub>2</sub>CONCH<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)*, große, farblose, anscheinend Kristalle, l. in A., Bzl., schwer l. in Ä., unl. in P.Ä., W. *Piperidid*, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>(-OH, -OCH<sub>2</sub>CONC<sub>5</sub>H<sub>10</sub>), große, farblose, Kristalle, ll. in A., Bzl., schwer l. in Ä., unl. in W., Smp. 9°. *hydrazid*, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>(-OH, -OCH<sub>2</sub>CONHNHC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), weiße, glänzchen, l. in A., Bzl., wl. in Chlf., unl. in W., Ä., P.Ä., Smp. nitrobrenzkatechinessigsäure-Äthylester, C<sub>10</sub>H<sub>10</sub>N<sub>2</sub>O<sub>8</sub>.H<sub>2</sub>O, von HNO<sub>3</sub> auf die Säure in alkoh. Lsg., weiße, glänzende l. in A., schwer l. in Ä., Bzl. und W., unl. in P.Ä., Smp. 8°. *brenzkatechinessigsäure*, durch Einw. von HNO<sub>3</sub> auf die Sessiglg., Smp. 147°. *Dinitrobrenzkatechinacetanilid*, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>(-OCH<sub>2</sub>CONHC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), durch Einw. von HNO<sub>3</sub> auf das Anil Lsg., gelbe, verfilzte Nadelchen, Smp. 199°. *Mononitrobrenzkatechinessigsäure*, (NO<sub>2</sub>)C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>(-OH, -OCH<sub>2</sub>COOH), durch Einw. HNO<sub>3</sub> auf die Säure in Eisessiglg., weiße, verfilzte Nadelchen und sd. W., schwer l. in Ä., unl. in Bzl., Smp. 183°. *brenzkatechinessigsäure*, (NO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>(-OH, -OCH<sub>2</sub>COOH).H<sub>2</sub>O, von 2 Moll. konz. HNO<sub>3</sub> auf die Säure, gelbe, kleine Nadelchen, 122° und im wasserfreien Zustande 147°. *Na-Salz*, C<sub>8</sub>H<sub>4</sub>N<sub>2</sub>, kanariengelber Niederschlag. *Ca-Salz*, C<sub>8</sub>H<sub>4</sub>N<sub>2</sub>O<sub>8</sub>Ca, gelber Niederschlag. *Ba-Salz*, orangefarbener Niederschlag. *Monobrombrenzkatechinessigsäure*, C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>Br(-OH, -OCH<sub>2</sub>COOH), durch Einw. von HNO<sub>3</sub> auf die Säure in äth. Lsg., weiße Nadeln, l. in A., Ä., sd. W., unl. in W., unl. in P.Ä., Smp. 158°. *Äthylester*, lange, farblose Flüssigkeit, l. in A., Ä., Bzl., P.Ä., unl. in W., Smp. 48°. *Dibrombrenzkatechinessigsäure-Äthylester*, C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>(-OH, -OCH<sub>2</sub>COOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>).<sup>1</sup>/<sub>2</sub>H<sub>2</sub>O, durch Br auf die Säure in Chlf.-Lsg. und Behandeln des Prod. mit A., Tafelchen, l. in A., Ä., Bzl., P.Ä., unl. in W., Smp. 69° und im wasserfreien Zustande 89°. *Dibrombrenzkatechinessigsäure*, durch Br auf den Ester, weißer Körper, l. in A., Ä., sd. W., wl. in Bzl., fast unl. in P.Ä. *Lacton*, C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>(-OCH<sub>2</sub>, -OCO), durch Br auf die Säure auf 180°, kleine, zu kugeligen Aggregaten vereinigte Kristalle, Smp. 103°, Sdp.<sub>140</sub> 264°. *Tribrombrenzkatechinessigsäure*, C<sub>6</sub>HBr<sub>3</sub>(-OH, -OCH<sub>2</sub>COOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>), durch Einw. von Br auf die Säure in Chlf.-Suspension in Ggw. von Fe-Feile und Behandeln des Prod. mit A., weiße Blättchen, l. in A., Ä., Bzl., P.Ä., unl. in W., Smp. 118°. *brenzkatechinessigsäure*, gelatinöse, nicht kristallisierende Masse, l. in A., Ä., Bzl., P.Ä., unl. in W., Smp. 118°. *brombrenzkatechinessigsäure-Äthylester*, C<sub>6</sub>Br<sub>4</sub>(-OH, -OCH<sub>2</sub>COOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>), durch Einw. von Br auf die Tribromsäure im Druckkolben und Behandeln des Prod. mit A., feine, weiße Nadelchen, l. in A., Bzl., schwer l. in kaltem A., P.Ä., unl. in W., Smp. 153°. *brenzkatechinessigsäure*, weißes Pulver, l. in A., Ä., sd. Bzl., Smp. 231°. *Na-Salz*, lange, verfilzte Nadeln.

H. Gonnermann. Homogentisinsäure, die farbebedingende Substanz der dunkler Rübensäfte<sup>1)</sup>. — Aus Albuminstoffen bildet sich durch

<sup>1)</sup> Pflügers Arch. 82, 289—302; Ref. Chem. Centr. 71, II,



dessen Umwandlungsprodd. bei der Oxydation eine Dunkel- der Pflanzensäfte bedingen. Das Tyrosin zers. sich auch bei heit von O, jedoch viel langsamer als in Ggw. von O. Bei der Tyrosins durch das Enzym (Tyrosinase) entstehen *Homosäure, Hydrochinonessigsäure*. Die Bildung dieser Säuren erfolgt lerdings in geringem Maße, in den Blattstielen, sowie im Rüben- d in der Wurzel. Als Vf. verschiedene Pilze auf *Tyrosinase* konnte er sie nur in den Auszügen von *Russula emetica* nach- Tr.

Carter und W. Trevor Lawrence. Die Hydroxyphenoxy- nyliendioxyessigsäuren<sup>1)</sup>. — Vf. stellten die Mono- und Diessig-ivate der drei Dihydroxybenzole durch Erhitzen der Dinatrium- ybenzole mit Chlor- bzw. Bromessigsäure-Äthylester dar. Die unenen Mono- und Diessigsäureester wurden durch fraktionierte reinigt und mit alkoh. KOH zu den entsprechenden Säuren Brenzkatechin lieferte nur den Diessigsäureester. Der aus dem inon gewonnene Diessigsäureester erwies sich als kristallinisch, er sich von der Monoessigsäureverb. leicht trennen ließ. Die assen sich aus W. umkristallisieren und zeigen in einigen Fällen ismus. Mit Ausnahme der o-Hydroxyphenoxyessigsäure geben  $\text{FeCl}_3$  keine Färbung. *o-Hydroxyphenoxyessigsäure-Äthylester*,  $\text{C}_6\text{H}_4(\text{O}-\text{CH}_2\text{COOC}_2\text{H}_5)_2$ , aus Mononatriumbrenzkatechin und Chlor- r, Sdp.<sub>20</sub> 155 bis 156°. *o-Hydroxyphenoxyessigsäure*, Smp. 152°.

d,  $\text{C}_6\text{H}_4(\text{O}-\text{CH}_2\text{CO}-\text{O}-\text{CO})$ , Prismen aus P. Ä., Smp. 57°. *Anilid*, 0. *o-Phenylendioxydiessigsäure-Äthylester*,  $\text{C}_6\text{H}_4(\text{OCH}_2\text{COOC}_2\text{H}_5)_2$ , atriumbrenzkatechin (1 Mol.) mit Bromessigester (2 Moll.), farb-, Sdp.<sub>32</sub> 230 bis 232°. *o-Phenylendioxydiessigsäure*,  $\text{C}_6\text{H}_4(\text{OOH})_2$ , Smp. 178°. *o-Phenylendioxydiacetamid*,  $\text{C}_6\text{H}_4(\text{OCH}_2\text{CO NH}_2)_2$ , Smp. 203°. *Anilinsalz*, Smp. 250°. *Anilid*,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{ONHC}_6\text{H}_5$ , Nadeln, Smp. 196°. *m-Hydroxyphenoxyessigsäure*, Dinatriumresorcins, kleine,  $\frac{1}{3}$  Mol. Kristallwasser enthaltende aus W., Nadeln aus Toluol, Smp. 157 bis 159°. *Ag-Salz*, Nadeln. Smp. 125°. *m-Phenylendioxydiessigsäure-Äthylester*, dickes, Öl, Sdp.<sub>32</sub> 228°, das langsam zu Nadeln erstarrt, Smp. 42°. *ylendioxyessigsäure*, feine Nadeln oder Prismen, Smp. 195°. *ylendioxydiacetamid*, Nadeln, Smp. 167°. *Anilinsalz*, Smp. 137°. Prismen, Smp. 169°. *Trinitro-m-phenylendioxyessigsäure*,  $(\text{NO}_2)_3\text{C}_6\text{H}_2(\text{COOH})_2$ , hellgelbe Prismen, Smp. 174°, liefert beim Erhitzen 2,4,6-Trinitroresorcin. *p-Hydroxyphenoxyessigsäure*,  $\frac{1}{3}$  Mol.asser enthaltende Prismen aus W. oder wasserfreie Nadeln aus Smp. 152°. *Anilinsalz*, Smp. 119°. *Anilid*, Prismen aus Bzl., Smp. *Phenylendioxydiessigsäure-Äthylester*, Smp. 72°. *Phenylendioxydi-*, mikrokristallinisches Pulver, Smp. 251°. *Anilid*, glänzende aus Bzl., Smp. 210°. Wt.

Graebe. Über die technische Dichlorphtalsäure<sup>2)</sup>. — Vf. wies aß in der technischen Dichlorphtalsäure nicht, wie er früher<sup>3)</sup>

angenommen hatte, die 3,4-Säure, sondern die 3,6-Dichlorphthalsäure enthalten ist. Die Reindarstellung derselben aus der technischen Dichlorphthalsäure gelang vermittelt des sauren Äthylesters identisch mit der von Faust aus dem Chlorid, von Attfield aus 1,4-Dichlornaphtalin und von Claus und Philipson aus 2-naphtylamin erhaltenen Säure. 3,6-Dichlorphthalsäure,  $C_6H_2Cl_2$ , ausgebildete, kristallwasserfreie Tafeln, sl. in W., geht bei 100° in das Anhydrid über. Anhydrid, Smp. 191°. Saure,  $C_6H_2Cl_2(-COOC_2H_5, -COOH)$ , sl. in A., ll. in Chlf., wl. in W., Smp. 128 bis 130°.

C. Graebe und S. Gourevitz. Über die 3,6-Dichlorphthalsäure. — Vff. wiesen nach, daß die in der technischen Dichlorphthalsäure Hauptbestandteil enthaltene Dichlorphthalsäure, deren Anhydrid, die beiden Cl-At. in Parastellung enthält, also die 3,6-Dichlorphthalsäure darstellt, indem sie diese nacheinander in Dichlorphthalsäure, Dichloranilin und p-Dichlorbenzol überführten. Ammoniumsalze 3,6-Dichlorphthalsäure-Äthylesters,  $C_6H_2Cl_2(-COOC_2H_5)_2$ , ll. in W., wl. in A., kaum l. in Ä. Neutraler 3,6-Dichlorphthalsäure-Äthylester,  $C_6H_2Cl_2(COOC_2H_5)_2$ , Smp. 60°. 3,6-Dichlorphthalsäure,  $C_6H_2Cl_2$ , farblose Nadeln aus A., Smp. 191°. 3,6-Dichlorphthalsäure,  $C_6H_2Cl_2(-CO, -CO-)NH$ , Nadeln, ll. in sd. A., wl. in kaltem W., Smp. 242°. 3,6-Dichloranthranilsäure,  $C_7H_5NCl_2O_2$ , ll. in sd. A., organischen Solventien, wl. in kaltem W., sublimiert in farblosen Blättchen, Smp. 142°. 2,5-Dichloranilin, farblose Kristallmasse, Smp. 132°. p-Dichlorbenzol,  $C_6H_4Cl_2$ , Smp. 53 bis 54°. p-Dichlorbenzoesäure, Nadeln, Smp. 151 bis 153°.

C. Graebe. Über Esterbildung in der Phthalsäuregruppe. — Vf. zeigte, daß außer den bisher bekannten Ausnahmen von der V. Meyerschen Regel über Esterbildung aromatischer Säuren auch die 3,6-Dichlorphthalsäure eine solche bildet, indem sie, genau wie die vierfach-chlorierte Phthalsäure, in der Kälte schon leicht einen sauren Ester bildet. Ausnahmen von der V. Meyerschen Esterifizierungsregel bilden auch noch die 3,6-Dichlorbenzoylbenzoesäure und die schon von I. Schriebe beschriebene Tetrachlorbenzoylbenzoesäure, welche schon in der Kälte quantitativ esterifiziert werden. 3,6-Dichlorbenzoylbenzoesäure,  $C_6H_2Cl_2(-COC_6H_5, -COOC_2H_5)$ , Smp. 85°.

Rud. Wegscheider und Karl Bittner. Untersuchung über die Veresterung unsymmetrischer zwei- und mehrbasischer Säuren. II. Abhandlung. Über die Veresterung der Brom- und Chlorphthalsäuren. — Vff. stellten die Bromterephthalsäure mittelst der V. Meyerschen Rk. aus der Amidoterephthalsäure dar. Bei der Veresterung derselben mit Methylalkohol und HCl oder  $H_2SO_4$ , sowie auch bei Erhitzen derselben mit Methylalkohol im Einschmelzrohr erhielt man  $\beta$ -Bromterephthalmethylestersäure, während die  $\alpha$ -Bromterephthalsäure sich bei der Einw. von  $CH_3J$  auf das saure Kaliumsalz der Halbverseifung des Neutralesters mit KOH bildete.

<sup>1)</sup> Ber. 33, 2023—2026. — <sup>2)</sup> Daselbst, S. 2026—2028. — <sup>3)</sup> Ber. 109, IIb, 523—539.

ieren der Amidoterephthalsäure und Kochen der Diazosäure mit gewonnene *Oxyterephthalsäure* lieferte beim Einleiten von HCl in Methylalkoh. Lsg. den neutralen Ester, dagegen beim Erhitzen derselben mit  $H_2SO_4$  die  $\beta$ -*Oxyterephthalmethylestersäure*, welche auch bei alkalischer Verseifung des neutralen Esters mit KOH und beim Erhitzen der *Oxyterephthalsäure* mit Methylalkohol im Einschlußrohr entsteht. Man erhält man die  $\alpha$ -*Oxyterephthalmethylestersäure* bei der Einw. von  $H_2J$  auf das saure K-Salz. Der Versuch der Darst. einer *Oxyterephthalsäure* vermittelt der Schmittschen Rk. durch Einw. von  $CO_2$  auf das Na-Salz des *m*-Oxybenzoesäure-Methylesters gelang nicht. *Bromterephthalsäure*,  $C_6H_5BrO_4$ , Smp. 301 bis 303°.  $\beta$ -*Bromterephthalmethylestersäure*,  $C_6H_7BrO_4$ , seidglänzende, lange, hellgelbe Nadeln, Smp. 164°.  $\alpha$ -*Bromterephthalmethylestersäure*, seidglänzende, lange, schneeweiße Nadeln, Smp. 145°. Beide Säuren sind ll. in A., Ä., Bzl., sd. W. Die  $\alpha$ -Säure ist in kaltem W. schwerer l. als die  $\beta$ -Säure. *Neutraler Bromterephthalsäure-Methylester*, Smp. 54°.  $\beta$ -*Oxyterephthalmethylestersäure*,  $C_6H_5O_6$ , feine, weiße Nadeln, Smp. 177°, gibt ebenso wie die freie Säure mit  $FeCl_3$  eine purpurviolette Färbung.  $\alpha$ -*Oxyterephthalmethylestersäure*,  $C_6H_5O_6$ , weiße Nadeln, Smp. 206 bis 208°, gibt mit  $FeCl_3$  eine gelbrote Färbung. Beide Säuren sind in sd. W. leichter l. als die freie Säure, in Bzl., ll. in A. und Ä. In Chlf. ist die  $\beta$ -Säure leichter l. als die  $\alpha$ -Säure. *m*-Oxybenzoesäure-Methylester, prachtvolle, rechteckige Blättchen, Smp. 69°. Wt.

Rud. Wegscheider. Untersuchung über die Veresterung unsymmetrischer zwei- und mehrbasischer Säuren. I. Abhandlung. Über die Veresterung der Nitroterephthalsäure I<sup>1)</sup>. — Vf. stellte die *Nitroterephthalsäure* dar durch Einw. eines Gemisches von  $HNO_3$  (1,47) und von  $H_2O$  auf Terephthalsäure. Der *neutrale Methylester* wurde durch Einw. von Methylalkohol allein oder auch in Ggw. von HCl oder  $H_2SO_4$  auf die Säure und durch Einw. von  $CH_3J$  auf das saure K-Salz erhalten. Der *n*-Propylester wurde der *n*-Propylester gewonnen. Benzylalkohol gab bei der Veresterung auf Nitroterephthalsäure nicht den erwarteten Nitroterephthalsäurebenzylester, sondern die Nitroterephthalsäure oxydierte den Benzylalkohol zu Benzaldehyd und es wurde *Amidoterephthalsäure* und deren *Benzylester* erhalten. Schließlich zeigte es sich noch, daß Nitroterephthalsäure durch Reduktion red. wird. *Nitroterephthalsäure*, Smp. 262 bis 263° (unkorr.). *K-Salz*,  $C_8H_4O_6NK.H_2O$ , dünne Blättchen, schwer l. in A., unl. in Bz., Chlf. *Ag-Salz*,  $C_8H_3O_6NAg_2$ , mikroskopische, unregelmäßig geformte Blättchen. *Pb-Salz*,  $C_8H_3O_6NPb.3H_2O$ , kurze Nadeln. *Neutrale Methylester*, Smp. 74 bis 75°, kristallisiert nach Messungen von Wegscheider nach dem Schmelzpunkt. *n*-Propylester,  $C_{14}H_{17}NO_6$ , ziemlich dünnflüssiges, nicht erstarrendes Öl, Sdp.<sub>18</sub> 228 bis 230° (korr.). *Amidoterephthalsäure-Benzylester*,  $C_{22}H_{19}NO_6$ , wawellitartige Nadelbüschel, Smp. 99 bis 100°. Wt.

Rud. Wegscheider und Alfred Lipschitz. Untersuchungen über die Veresterung unsymmetrischer zwei- und mehrbasischer Säuren. II. Abhandlung. Über die Veresterung der 3- und 4-Nitrophthalsäure<sup>2)</sup>. — Man erhielt aus der 3-( $\alpha$ -)Nitrophthalsäure bei der Esterifikation mit



Methylalkohol und HCl oder  $H_2SO_4$  die 3-Nitrophthal- $\beta$ -methylestersäure dagegen bei der Esterifizierung der Säure mit Methylalkohol im Einschlußrohr, bei der partiellen Verseifung des Neutralesters, aus dem Anhydrid der Säure mit Methylalkohol bei der Esterifikation des sauren K-Salzes mit  $CH_3J$ . Der Neutralester wurde aus dem Ag-Salz mit  $CH_3J$  gewonnen. Bei der Esterifizierung der 4-( $\beta$ )-Nitrophthalsäure konnte nur eine der beiden möglichen Ester erhalten werden. Dieselbe entstand bei der Einw. von HCl in Methylalkoh. Lsg. der Säure bei gewöhnlicher Temperatur. Bei der partiellen Verseifung des Neutralesters und bei der Esterifikation des Neutralesters mit Methylalkohol im Einschlußrohr, des Anhydrids der Säure mit Methylalkohol oder Na-Methylat und des sauren K-Salzes mit  $CH_3J$ . Bei der Esterifikation der Säure mit Methylalkohol und HCl in der Wärme entstand stets der neutrale Ester. 3-Nitrophthal- $\beta$ -methylestersäure,  $C_9H_7NO_6$ , Smp. 157 bis 158°. 3-Nitrophthal- $\alpha$ -methylestersäure, Smp. 144 bis 145°. Von den Ag-Salzen der beiden Säuren kristallisierte die  $\beta$ -Estersäure kristallinisch, das der  $\alpha$ -Estersäure flockig aus. Bei sich beim Erhitzen unter Bildung von *m*-Nitrobenzoesäure. 3-Nitrophthalsäure-Methylester,  $C_9H_5(NO_2)(COOCH_3)_2$ , Smp. 65 bis 66°. Neutraler 4-Nitrophthalsäure-Methylester, Smp. 65 bis 66°. 4-Nitrophthal- $\beta$ -methylestersäure, Smp. 129°.

Julius Katz. Bemerkungen zur quantitativen Bestimmung des Santonins<sup>1)</sup>. — Vf. hat die von Thaeter<sup>2)</sup> angegebene quantitative Bestimmung des Santonins nachgeprüft und gefunden, daß die Methode unbrauchbar gefunden. Gegenüber den Angaben von Thaeter merkt er noch, daß zum Extrahieren des Santonins aus Flores Cinæ ein zweistündiges Ausziehen mit Ä. im Soxhlet genügt. Beim Kochen des Ätherextraktes mit Kalkmilch mehr Harz erhalten werden als bei Anwendung von Barytwasser.

Karl Thaeter. Schlußbemerkungen über die quantitative Bestimmung des Santonins<sup>3)</sup>. — Gegenüber der von Katz<sup>4)</sup> ausgesprochenen Ansicht hält Vf. die Brauchbarkeit seiner Methode zur Bestimmung des Santonins aufrecht und präzisiert sie noch mehr. Maße: 10 g Flores Cinæ werden 12 Stdn. im Soxhlet extrahiert, der Extrakt nach dem Verdunsten des Ä. mit 300 g W. 1 Std. gekocht, abfiltriert, das Filtrat mit HCl schwach sauren Rk. versetzt, bis zur Santoninkristallbildung und mit 100 g Liquor Aluminii acetici versetzt. Die Fl. wird auf dem Wasserbade zur Trockne eingedampft. Der Rückstand 3 g MgO gemischt, mit W. angefeuchtet, wieder zur Trockne bei 105° getrocknet und mit Ä. 5 Stdn. extrahiert.

Friedrich Russig. Über die Orthocarbonsäuren und  $\beta$ -Hydronaphtochinone und einige Derivate derselben<sup>5)</sup>. — Die genannten Säuren wurden aus den K- bzw. Na-Verbb. der Chinone durch Einw. von  $CO_2$  unter Druck bereitet. Um *naphtochinon*,  $C_{10}H_6(OH)_2$ , zu gelangen, red. Vf. zunächst

<sup>1)</sup> Arch. Pharm. 238, 100—102. — <sup>2)</sup> Daselbst 237, 62 (1899), S. 1819. — <sup>3)</sup> Arch. Pharm. 238, 383—387. — <sup>4)</sup> Daselbst 237, 62 (1899), S. 1819. — <sup>5)</sup> J. pr. Chem. [2] 62, 30—60.

saures Na (Orange I) mit  $\text{SnCl}_2$  und  $\text{HCl}$  zu salzsaurem  $\alpha$ -Naphthol, oxydiert letzteres in schwefelsaurer Lsg. mit  $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  zu Naphtochinon (Smp.  $125^\circ$ ) und führt das Chinon durch Reduktion mit  $\text{HCl}$  in  $\alpha$ -Hydronaphtochinon (Smp.  $176^\circ$ ) über. Aus  $\alpha$ -Hydrochinon erhält man bei Einw. von alkoh.  $\text{KOH}$  bzw.  $\text{NaOH}$  alkoh. Lsg. in einer H-atm. die Alkaliverbb. Das Dinatriumsalz ist eine hellgelbe, das Mono- und Dikaliumsals eine orangerote Masse, das Mononatriumsals ein braunes, sprödes Harz.  $\alpha$ -Hydro-naphtochinonmonocarbonsäure,  $\text{C}_{11}\text{H}_8\text{O}_4 = \text{C}_{10}\text{H}_5(\text{OH})_2\text{COOH}$ , entsteht, wenn das staubtrockene Dinatriumsalz mit der 8- bis 10fachen Menge essiger  $\text{CO}_2$  20 bis 30 Stdn. auf  $170^\circ$  im Autoklaven erhitzt wird. A. kristallisierte Säure bildet farblose, flache, monokline Nadeln, die sich silber- bis perlgrau färben und beim langsamen Erhitzen unter  $\text{CO}_2$ -Entw. bei  $168^\circ$  schm. Aus Eisessig erhält man die Säure in 1 Mol. Kristalleisessig in monoklinen Nadeln oder Säulen, die bei  $170^\circ$  in weißes Pulver liefern. Konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  löst die Säure mit roter Färbung, in W. suspendierte Säure wird durch  $\text{FeCl}_3$  erst violett, dann grün gefärbt, während in der alkoh. Lsg. durch  $\text{FeCl}_3$  erst eine grüne, dann eine blutrote Färbung entsteht. W. fällt aus der blutroten Lsg. feine, flockige Flocken, die mit  $\text{NH}_3$ ,  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  und eine tiefrote Lsg. bilden. Die HCl gelbe, eisenfreie Flocken fällt, die bei  $155^\circ$  sintern und bei  $170^\circ$  schm. (vermutlich  $\alpha$ -Naphtochinon-o-monocarbonsäure,  $\text{C}_{10}\text{H}_6\text{O}_4$ ,  $\text{COOH}$ ). Eine Monoacetyl- $\alpha$ -hydronaphtochinoncarbonsäure,  $\text{C}_{11}\text{H}_8\text{O}_4 = \text{C}_{10}\text{H}_5(\text{OH})(\text{OCOCH}_3)\text{COOH}$ , erhält man beim Erhitzen der Säure mit Acetylchlorid am Rückflußkühler, farblose, rhombische, unter Gasentw. schm. Blättchen. Wird die Carbonsäure mit Acetanhydrid und essigsaurem Natrium erhitzt, so erhält man das Diacetyl- $\alpha$ -hydronaphtochinon,  $\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{O}_4$ . Wird die  $\alpha$ -Hydro-naphtochinon-o-monocarbonsäure mit  $\text{CH}_3\text{OH}$  und  $\text{HCl}$  esterifiziert, so erhält man in Soda l. Anteil des Rk.-Prod. aus Monomethyl- $\alpha$ -hydronaphtochinoncarbonsäure,  $\text{C}_{11}\text{H}_{10}\text{O}_4 = \text{C}_{10}\text{H}_5(\text{OH})(\text{OCH}_3)\text{COOH}$ , farblose Nadeln, deren alkoh. Lsg. durch  $\text{FeCl}_3$  grün gefärbt wird, Smp.  $178^\circ$  unter  $\text{CO}_2$ -Entw. Die zweite, bei obiger Rk. entstehende, in Soda unl. ist der Monomethyl- $\alpha$ -hydronaphtochinoncarbonsäuremethylester,  $\text{C}_{11}\text{H}_{10}\text{O}_4 = \text{C}_{10}\text{H}_5(\text{OCH}_3)(\text{OH})(\text{COOCH}_3)$ , farblose, sechsseitige, bei  $134^\circ$  schm. Nadeln, deren alkoh. Lsg. durch  $\text{FeCl}_3$  prachtvoll grün gefärbt wird. Erhitzt man die methylierte Carbonsäure mit  $\text{CH}_3\text{COCl}$   $\frac{3}{4}$  Stde. am Rückflußkühler, so entsteht die Methylacetyl- $\alpha$ -hydronaphtochinoncarbonsäure,  $\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{O}_6 = \text{C}_{10}\text{H}_5(\text{OCH}_3)(\text{OCOCH}_3)\text{COOH}$ , farblose, sechsseitige Nadeln, die bei  $172^\circ$  unter  $\text{CO}_2$ -Entw. schm. Alkoh. Lsg. wird durch  $\text{FeCl}_3$  schwach gelblich gefärbt. Monoäthyl- $\alpha$ -hydronaphtochinoncarbonsäure,  $\text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{O}_4$ , dicke Prismen (aus Eisessig), Nadeln (aus A.), unter  $\text{CO}_2$ -Entw. Äthyl- $\alpha$ -hydronaphtochinoncarbonsäureäthylester,  $\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{O}_4$ , sechsseitige Säulen, Smp.  $98^\circ$ . Daß in der  $\alpha$ -Hydro-naphtochinoncarbonsäure  $\text{COOH}$  in  $\beta$ -Stellung sich befindet, wird durch die Reaktion der Säure gegen Zinnchlorid bewiesen:  $\text{C}_{10}\text{H}_5(\text{OH})_2\text{COOH} + \text{SnCl}_4 = \text{C}_{10}\text{H}_5\text{O}_2\text{Cl} + \text{CO}_2 + 3\text{HCl} + 2\text{SnCl}_2$ . Hierbei entsteht  $\alpha$ -Naphtochinon, schwach gelbliche, bei  $112^\circ$  schm. Nadeln. Vgl. auch Gründe für die Stellung der  $\text{CH}_3$ -Gruppen der Esterisierungs-, sowie für die Stellung der Acetylgruppen der acetylierten





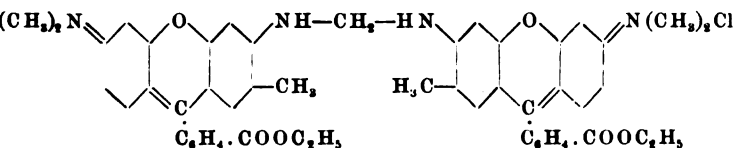


Monoäthyl- $\alpha$ -hydronaphtochinon bereiten.  $\alpha$ -Hydronaphtochinon-o-dibonsäure,  $C_{12}H_8O_6 = C_{10}H_4(OH)_2(COOH)_2$ , bildet sich in einigen neben Monocarbonsäure und bleibt dann bei Behandlung der Säure mit kaltem A. zurück, haarfeine, farblose Nadeln (aus Eisessig), die sich gegen  $220^\circ$  schwärzen und gegen  $280^\circ$  unter teilweiser Sublimation schmelzen. Zur Gewinnung von  $\beta$ -Hydronaphtochinon ging Vf. von Naphtholazobenzolsulfonsäure Na. (Orange II Poirrier) aus, das er aus Naphthol und Diazosulfonsäure bereitete. Die gewonnene Farbstofflagere alsdann sofort in eine heiße, salzsaure  $SnCl_2$ -Lsg. eingegossen und ließ durch Zufügen von konz. HCl das salzsaure  $\alpha$ -Amido- $\beta$ -naphthol Abscheidung gebracht. Hieraus erhält man mit  $Na_2Cr_2O_7$  und  $H_2SO_4$  bräunlichgelbe  $\beta$ -Naphthochinon (löst sich in konz.  $H_2SO_4$  mit grüner Farbe), welches beim Eintragen in starke  $SO_2$  sofort  $\beta$ -Hydronaphtochinon vom Smp.  $60^\circ$  liefert. In konz.  $H_2SO_4$  löst es sich mit grüner Farbe. Na-Salz, gelbes Pulver, das an der Luft grün wird. K-Salz verhält sich analog.  $\beta$ -Hydronaphtochinonmonocarbonsäure,  $C_{11}H_8O_4$ , wird analog der  $\alpha$ -Verb. bereitet, gelbe Kristalle, die bei  $215^\circ$  unter  $CO_2$ -W. schmelzen. Konz.  $H_2SO_4$  löst mit grüner Farbe,  $FeCl_3$  färbt die alkoh. Lsg. grün, dann blutrot. Beim Acetylieren mit Essigsäureanhydrid und Pyridinacetat entsteht Diacetyl- $\beta$ -hydronaphtochinonmonocarbonsäure,  $H_{12}O_6$ , farblose Nadeln, die bei  $185^\circ$  anfangen unter  $CO_2$ -Entw. zu zerfallen. Läßt man auf  $\beta$ -Hydronaphtochinonkalium  $CO_2$  im Autoklaven bei  $200^\circ$  einwirken, so scheint auch eine  $\beta$ -Hydronaphtochinondicarbonat zu entstehen.

Tr.

George F. Jaubert. Beiträge zur Darstellung der Naphthalsäure<sup>1)</sup>. Die Notiz enthält nur persönliche Bemerkungen gegenüber einer früheren von den Vf. gerichteten Reklamation von Anselm<sup>2)</sup>. Wt.

Leopold Cassella u. Co. in Frankfurt a. M. Verfahren zur Darstellung von roten Farbstoffen der Phtaleinreihe. [D. R.-P. Nr. 109883]<sup>3)</sup>. Durch Kondensation von Dialkylamidooxybenzoylbenzoesäure und *ortho*-p-kresol entstehen Rhodamine, welche durch Behandlung mit konz.  $H_2SO_4$  und A. Ester geben. Diese färben tannierte Baumwolle besser als die ursprünglichen Rhodamine. Durch weitere Kondensation dieser Moll. solcher Rhodaminester mit 1 Mol. Formaldehyd erhält man neue Farbstoffe, welche tannierte Baumwolle in feurig roten, jedoch tieferen Tönen anfärben als das Ausgangsmaterial. Sie dürften folgendermaßen entsprechen.



schwefelsaure und salzsaure Salz bilden ein dunkelrotbraunes, körniges, in heißem W. und A. l. Pulver. Oett.

Farbwerke vorm. Meister, Lucius u. Brüning in Höchst a. M. Verfahren zur Darstellung von Farbstoffen aus Phtalsäurerhodaminen

<sup>1)</sup> Ber. 33, 649. — <sup>2)</sup> Ber. 32, 3283 (Anmerkung). — <sup>3)</sup> Patentbl. 21, 581.

und aromatischen Basen. [D. R.-P. Nr. 116 416]<sup>1)</sup>. — Nach dem Patent Nr. 75 500<sup>2)</sup> scheidet sich das Rk.-Prod. (nach Verwendung des *Diäthylrhodamins*) beim Lösen in HCl als Kalkab, wodurch das Aufarbeiten sehr erschwert und die Ausbeute vermindert wird. Diese Übelstände werden vermieden, wenn bei Ggw. von wasserfreien Halogenverbind. des Al oder K (AlCl<sub>3</sub>) ausführt.

Farbwerke vorm. Meister, Lucius u. Brünig in Basel. Verfahren zur Darstellung eines neuen Rhodaminfarbstoffes. [D. R.-P. Nr. 108 347]<sup>3)</sup>. — Durch vorsichtige Sulfurierung des durch Monoäthylamin auf Dichlorfluoresceinchlorid (Derivat der Fluoresceinsäure) entstehenden *Dichlordiäthylrhodamins* mit rauchender Schwefelsäure bei 35 bis 40° erhält man einen wertvollen Farbstoff. Derselbe ist eine metallglänzende, dunkelrote Masse, zerrieben ein dunkelrotvioletter, prächtig roter Farbe und grüner Fluoreszenz ll. Pulver vor dem Lsg. nimmt auf Zusatz von Säuren eine bläueren, mit der Verdünnung rhodamins übereinstimmende Farbe an. Bei längerem Stehen auf Zusatz von Salz scheidet sich die freie Sulfosäure in blauer Lösung aus. Konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> löst mit hellgelber Farbe; durch Zusatz von Wasser dieselbe durch Gelbrotes in Bläulichrosa über. Der Farbstoff zeigt dieselben Nuancen wie Tetraäthylrhodamin, zeichnet sich aber durch seine Ausziehen und größere Färbkraft aus.

Farbwerke vorm. Meister, Lucius u. Brünig in Basel. Verfahren zur Darstellung rhodaminähnlicher Farbstoffe. [D. R.-P. Nr. 115 991]<sup>4)</sup>. — Dialkyl-m-amidooxybenzoylbenzoätsäuren mit einwertigen Phenolen, deren o-Stellung unbesetzt ist, kochen, wobei die entstandenen alkaliunl. Kondensationsprodd. in Ester übergehen. So erhält man durch Kochen von *Diäthyl-m-amidooxybenzoylbenzoätsäure* mit  $\beta$ -Naphthol bei Ggw. von 50%iger H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> und Fällen mit Wasser durch Erwärmen mit überschüssiger 10%iger NaOH ein Pulver mit intensiv bläulichroter Farbe l. Prod.; beim Erkalten in Wasser mit W. fällt das schwer l. Salz in harziger Form aus. Alkalihydratlsg. bewirken sofortige Fällung der farblosen Kalkab. Esterifizierung kann mit Halogenalkyl, Dialkylsulfat oder einer Mineralsäure bewirkt werden. Das salzsaure Salz ist in W. ziemlich ll.; durch Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> findet erst nach längerem Stehen Seifung unter Abscheidung der Farbbase statt. Die bläulichroten Färbungen auf tanniertem Kattun sind seifecht. Ganz ähnlich verhält sich der Farbstoff aus  $\alpha$ -Naphthol. Der unter Anwendung von Kalkab haltene Ester bildet ungemein ll. Salze; die Lsgg. sind intensiv rot, färben tannierten Kattun in gelbroten Tönen an. Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> bewirkt in der Kälte gleichfalls keine Fällung. In derselben Weise erhält man aus anderen einwertigen Phenolen, wie o-, m-, p-Kresol, p-Chlorphenol usw., Farbstoffe, welche sich denjenigen aus  $\beta$ -Naphthol kommen analog verhalten.

Basler chemische Fabrik in Basel. Verfahren zur Darstellung von gelbroten, basischen Farbstoffen der Phtaleinreihe.

<sup>1)</sup> Patentbl. 21, 1610. — <sup>2)</sup> Dasselbst 15, 590; vgl. JB. f. 1899. — <sup>3)</sup> Patentbl. 21, 360. — <sup>4)</sup> Dasselbst, S. 1609.

106720]<sup>1)</sup>. — Die aus *Dialkylamidooxybenzoylbenzoësäure* und *Resorcin* oder *p-Amido-o-kresol* ( $\text{OH}:\text{CH}_2:\text{NH}_2 = 1:2:5$ ) entstehenden Rhodole geben nach der Esterifizierung Farbstoffe, welche zufolge des Umwagens des Ferrocyanzinklackes von Gelbrot in Blaurot beim Dämpfen den Ätzdruck auf Anilinschwarz nicht verwendbar sind. Durch Bedampfen dieser Farbstoffe in geeigneten Lösungsmitteln (z. B.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) Formaldehyd in  $\text{H}_2\text{SO}_4$  erhält man gut charakterisierte, durch die Löslichkeit ihrer Ferrocyanzinklacke ausgezeichnete Kondensationsprodukte. Der Eintritt der Rk. bei der Kondensation gibt sich durch die Temperaturzunahme der Lsg. zu erkennen. Nach Vollendung der Rk. lassen man einige Tage bei gewöhnlicher Temperatur stehen und gießt dann auf Eis. Das schwefelsaure Salz des Kondensationsprod. wird durch  $\text{NaCl}$ -Lsg. als dickflüssige, harzige Masse am Boden des Gefäßes abgetrennt. Durch Lösen des schwefelsauren Salzes in verd. A. und Verarbeiten der heißen Lsg. mit verd.  $\text{HCl}$  wird das Chlorhydrat gebildet; dasselbe, durch  $\text{NaCl}$ -Lsg. als dickflüssiges Harz ausgefällt, liefert nach Eintrocknen den neuen Farbstoff als grün glänzendes, in heißem W. unlösliches Pulver. Die alkoh. Lsg. besitzt zum Unterschied von dem Ausgangsmaterial keine Fluorescenz. Konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  löst den Farbstoff in gelbbrauner Farbe. Die aus dem *Diäthylrhodol* und aus dem *Dialkylrhodol* erhaltenen Farbstoffe zeigen nur geringe Differenzen in den Eigenschaften.

Oett.

Leopold Cassella u. Co. in Frankfurt a. M. Verfahren zur Darstellung gelbroter basischer Farbstoffe der Phtaleinreihe. [D. R.-P. 108419]<sup>2)</sup>. — Durch Kondensieren der *Dialkylamidooxybenzoylbenzoësäuren* und *Resorcin* und Verestern des gebildeten Rhodols entstehen gelbrote, in W. l., wertvolle Farbstoffe, welche nicht nur Wolle und Seide, sondern auch tannierte Baumwolle in kräftigen, reinen Tönen anfärben. Das salzsaure Salz des *Dimethylrhodols* bildet schöne, derbe, in W. schwer, in A. mit gelbroter Farbe l. Kristalle. Auf Zusatz von  $\text{NH}_3$  tritt eine prächtig grüne Fluorescenz ein. Mit Alkalien bildet die Base in W. l. Salze. Der Ester des *Dimethylrhodols* unterscheidet sich von dem Rhodol durch die Leichtlöslichkeit des Chlorhydrats in W., durch die Unfähigkeit, mit Alkalien in W. l. Salze zu bilden. Die Base des Dimethylrhodols ist l. in A. und Ä., unl. in kaltem W. Die alkoh. alkalischen Lsgg. färbieren schön gelblichgrün. Konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  löst mit gelber Farbe. Das entsprechende Diäthylprod. verhält sich im wesentlichen gleich. Oett.

Hans Stobbe. Umlagerung gefärbter, ungesättigter Dicarbonsäuren in ihre farblosen Stereoisomeren<sup>3)</sup>. — Die bei der Einw. von alkoholom Na-Äthylat auf eine äth. Lsg. von Benzaldehyd und Bernsteinester als Hauptprod. entstehende, unter Zers. bei 218° schm. *Dibenzalbernsteinsäure*,  $\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{O}_4$ , welche bei der Oxydation Benzaldehyd in Oxalsäure, bei der Reduktion die Dibenzylbernsteinsäure,  $\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{O}_4$ , ergibt, vermag in drei stereoisomeren Modifikationen aufzutreten. Ihr Schmelzpunkt liegt bei 203 bis 204° schm. Anhydrid gibt bei der Resorcin- und Eosin-Verbindung einen dem Fluorescein ähnlichen Körper, welcher durch  $\text{Br}$  in Eosin umgewandelt wird. Bei der Insolation jodhaltiger Benzollsgg.

<sup>1)</sup> Patentbl. 21, 60. — <sup>2)</sup> Dasselbst, S. 361. — <sup>3)</sup> Verh. d. Vers. Deutsch. Chem. u. Ärzte 1899, S. 88–90; Ref. Chem. Centr. 71, II, 561–562.



dieses gelben Anhydrids entstehen die beiden Isomeren bernsteinsäure in Form ihrer in Bzl. schwerer l., farblose des *Isodibenzalbernsteinsäureanhydrids*, Körnchen, Smp. 254° des *Allodibenzalbernsteinsäureanhydrids*, Schüppchen, Smp. 203 bis 210° mal wurde noch ein viertes, bei 172 bis 175° schm. *Anhydrid* welches aber in das Isoanhydrid übergang. Die den Anhydriden entsprechenden Säuren sind ebenfalls farblos, die *Isodibenzalbernsteinsäure* anhydridisiert sich, ohne zu schm., die *Allodibenzalbernsteinsäure* 203 bis 210° und zers. sich bei 220°. Der Dibenzalbernstein

konstituierte Säuren mit der Atomgruppe  $\text{>C}=\text{C}-\overset{|}{\text{C}}=\text{C}<$

leicht durch Kondensation der  $\gamma$ -disubstituierten Itaconsäure Aldehyden und Ketonen in Ggw. von Na-Äthylat. So erhält man aus Benzaldehyd und Diphenylitaconsäureester die gelbe  $\alpha$ -Benzaldehyd-itaconsäure,  $\text{C}_{24}\text{H}_{18}\text{O}_4$ , Smp. 218 bis 219° unter Zers. Diese Säure sowohl wie auch ihr rot gefärbtes, bei 218° schm. Anhydrid durch Insolation in jodhaltiger Bzl.-Lsg. in eine schwerer l., farblos bzw. in ein schwerer l., farbloses, bei 267° schm. *Anhydrid* überführt. Hier wurde die Bildung einer dritten, farblosen, isomeren Säure Smp. 247° beobachtet. Vf. schließt aus diesen Versuchen auf die Lagerung gefärbter ungesättigter Säure in ihre farblosen Säuren durch Belichtung bei Ggw. von Jod, daß anscheinend die Verbb. in irgend einer Beziehung zur räumlichen Konfiguration dieser analog konstituierten Verbb. steht.

Rudolph Fittig. Über die polymere Phenylisocrotonsäure. Auf Grund von durch Karl Hadorff angestellten Versuchen geht es aus, daß die *Phenylisocrotonsäure* sich beim Kochen mit sehr verd. HCl zu 65 Proz. in das isomere *Phenylbutyrolacton* umwandelt. Bei Zugabe aber ein Gemisch von 1 Vol. konz. HCl und 2 Vol. W. wird so erhält man durch Aneinanderlagerung von 1 Mol. *Phenylisocrotonsäure* und 1 Mol. *Phenylbutyrolacton* die polymere *Phenylisocrotonsäure* welche die Formel  $\text{C}_{20}\text{H}_{20}\text{O}_4$  besitzt und eine einbasische Säure ist. Bei der Oxydation mit Chromsäuregemisch gibt sie fast die gleiche Säure und als intermediäres Prod. eine zweibasische Ketonsäure *Polymere Phenylisocrotonsäure*,  $\text{C}_{20}\text{H}_{20}\text{O}_4$ , silberglänzende Kristalle, A.; Smp. 179° ohne Zers. *Ketonsäure*,  $\text{C}_{20}\text{H}_{20}\text{O}_6$ , glänzende Kristalle, A.; Smp. 132° ohne Zers., wird durch verd. Essigsäure in die polymere Säure zurückverwandelt.

## Säuren mit mehr als 4 At. Sauerstoff

G. Massol. Thermische Untersuchung der Gallussäure (Gallusbenzoësäure<sup>1)</sup>). — Vf. bestimmte die Lösungswärme der 1 Mol. haltenden *Gallussäure* zu — 7,1 Cal., dieselbe der wasserhaltigen *Gallussäure* zu — 4,48 Cal., ihre gesamte Neutralisationswärme zu 20,1 Cal. und die Bildungswärme des *Mononatriumgallats* zu 20,1 Cal. letztere ist um 3,46 Cal. höher wie diejenige des Na-Salzes.

<sup>1)</sup> Ber. 33, 3519—3521. — <sup>2)</sup> Bull. soc. chim. [3] 23, 614

, und diese 3,46 Cal. geben das Maß für den Einfluß der 3 Phenoloxyle an.

Ferdinand Jean. Die Bestimmung des Tannins und der Gallussäure<sup>1)</sup>. — Vf. wendet zur Bestimmung des Tannins und der Gallussäure allen gerbenden Substanzen gemeinsame Rk. an, nach welcher sich dem tropfenweisen Zusatz einer J.KJ-Lsg. zu einer durch  $\text{NaHCO}_3$  frisch gemachten Lsg. von Tannin oder Gallussäure eine jodanisrote l. J-Verb. bildet, welche Stärke nicht mehr bläut. Als Maßstab die durch Gelatine fällbaren Tannine dient die Digallussäure, für nicht fällbaren Gerbsäuren die Gallussäure. Zur Trennung von Tannin und Gallussäure dient eine Lsg. von Eialbumin. Gerbstoffe, welche in W. l. Stärke enthalten, sind mit A. zu extrahieren. Sind im Extrakt Sulfite enthalten, so muß man diese vor der Bestimmung durch Titration in saurer Lsg. mit der J-Lsg. sättigen, bis auf Iodpapier die Bläuung eintritt.

G. Massol. Thermische Untersuchung der Pyrogallolcarbonsäure (Hydroxybenzoësäure<sup>2)</sup>). — Vf. bestimmte die Lösungswärme der wasserlöslichen Pyrogallolcarbonsäure vom Smp.  $220^\circ$  zu  $-6,3$  Cal., ihre allgemeine Neutralisationswärme zu  $+23,65$  Cal. und die Bildungswärme des festen Mononatriumsalzes zu  $+19,62$  Cal. Dieselbe ist um  $1,24$  Cal. niedriger wie diejenige des Mononatriumgallats und nur um  $0,5$  Cal. niedriger wie diejenige des Mononatriumsalicylats, das zwei Hydroxyle in ortho- und Parastellung weniger enthält. Die beiden isomeren Säuren, Pyrogallolcarbonsäure und die Gallussäure, unterscheiden sich demnach in thermischer Hinsicht deutlich, und zeigt die Gallussäure, sowohl in der Lösung, wie auch im festen Zustande, eine höhere Acidität wie die Pyrogallolcarbonsäure.

Emile Leroy. Mekonin, Opiansäure, Hemipiansäure<sup>3)</sup>. — Vf. hat Mekonin, die Opiansäure und die Hemipiansäure thermochemisch untersucht. Er bestimmte für das Mekonin,  $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{O}_4$ , die Verbrennungswärme bei konstantem Vol., bzw. bei konstantem Druck zu  $1136,5$  Cal. und die Bildungswärme, ausgehend von den Elementen, zu  $+151,6$  Cal. Umzuleicht man das Mekonin (Dimethoxyphthalid) mit dem Phtalid, so ergibt sich, daß die Differenz zwischen den Verbrennungswärmen dieser beiden Körper vollkommen der Differenz zwischen den Verbrennungswärmen des Toluols und Benzols, des Kresylmethyläthers und Toluols und des Resorcinmethyläthers und Benzols entspricht. Für die bei der Oxydation des Mekonins entstehende Aldehydsäure, die Opiansäure,  $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{O}_6$ , wurde die Verbrennungswärme zu  $1090,4$  Cal. und die Bildungswärme zu  $+17,7$  Cal. bestimmt, was für die Bildung der Opiansäure aus dem Mekonin eine Bildungswärme von  $+46,1$  Cal. ergibt, welche Zahl niedriger ist wie die für die Bildung von Aldehyd aus Alkohol und Sauerstoff sich ergebende mittlere Bildungswärme. Die Lösungswärme der Opiansäure in W. bei  $12^\circ$  beträgt  $-6,81$  Cal., ihre Neutralisationswärme  $+15,53$  Cal. und die Bildungswärme des festen K-Salzes der Opiansäure  $+18,44$  Cal. Die beiden isomeren Methylester der Opiansäure besitzen die gleiche Bildungswärme. Die bei der Oxydation der

<sup>1)</sup> Ann. Chim. anal. appl. 5, 134—140; Ref. Chem. Centr. 71, I, 1107—1108. Bull. soc. chim. [8] 23, 616—617. — <sup>2)</sup> Compt. rend. 130, 508—510.

<sup>3)</sup> Berber. f. Chemie für 1900.





mithin sehr stark in dem Sinne, daß das Na fester gehalten wurde. Die Unterschiede zwischen der Ortho-, Meta- und Parastellung sind hier nicht mehr wahrzunehmen. Nur gegenüber dem Propionesterrest trat eine Abstufung im Sinne der Skala: Meta > Ortho > Para auf. *α-Salicyloxypropionsäure-Äthylester*,  $C_9H_9OOC-C_6H_4-O-CH_3$ , farbloses Öl, Sdp.<sub>75</sub> 214 bis 215°, Sdp.<sub>50</sub> 212 bis 214°. *Salicyloxypropionsäure*,  $HOOC-C_6H_4-O-CH(CH_3)-COOH$ , farblose Masse, mit strahlenförmig vorschießenden, stumpfwinkelig endenden Nadeln, l. in A., Ä., Aceton, schwer l. in Bzl., Chlf., CS<sub>2</sub>, Ligroin und dem W., Smp. 137 bis 139°. *α-Salicyloxybuttersäure-Äthylester*,  $C_2H_5OOC-C_6H_4-O-CH(CH_3)-COOC_2H_5$ , farbloses Öl, Sdp.<sub>17</sub> 199 bis 201°. *α-Salicyloxybuttersäure*,  $C_{11}H_{13}O_6$ , farblose, aus dünnen, sechsseitigen, lang-reckten Blättern bestehende Aggregate, Smp. 130°. *α-Salicyloxybuttersäure-Äthylester*,  $C_{16}H_{20}O_6$ , farbloses Öl, Sdp.<sub>3</sub> 170 bis 175°, Smp.<sub>11</sub> 193°. *α-Salicyloxyisobuttersäure*,  $C_{11}H_{13}O_6$ , gelbliche, sternförmig gruppierte Nadeln aus Ä., Smp. 108 bis 109°. *α-Salicyloxyisovaleriansäure-Äthylester*,  $C_2H_5OOC-C_6H_4-O-CH(CH_3)-COOC_2H_5$ , hellgelbes Öl, Sdp.<sub>4</sub> 185 bis 190°, und lange, farblose Nadeln, Smp. 77 bis 78°. *Salicyloxyisovaleriansäure*,  $C_{12}H_{14}O_6$ , farblose Kristalle aus Bzl.; ll. in A., Bzl., Chlf., schwer l. in W., CS<sub>2</sub>, Ligroin, Smp. 129 bis 130°. *Carboxyphenoxy-α-propionsäure-Diäthylester*,  $C_2H_5OOC-C_6H_4-O-CH(CH_3)COOC_2H_5$ , dickes, farbloses Öl, Sdp. 210 bis 215°. *p-Carboxyloxypropionsäure*,  $HOOC-C_6H_4-O-CH(CH_3)-COOH$ , farblose, warzenförmige Nadelaggregate aus verd. A., Smp. 211 bis 212°. Wl.

Rudolph Fittig. Über isomere Phenylparaconsäuren<sup>1)</sup>. — Wie schon früher<sup>2)</sup> erwähnt, wird die Phenylatonsäure im zerstreuten Licht in wäss. oder auch in Ä.-Chlf.-Lsg. durch Br in die Phenylparaconsäure umgewandelt, welche beim Behandeln mit Na-Amalgam in zwei Säuren liefert, von denen die eine die gewöhnliche *Phenylparaconsäure* ist. Die andere, welche vom Vf. als *Isophenylparaconsäure* bezeichnet wird, läßt sich durch Ä. leicht von der ersteren trennen. Sie kristallisiert in harten, durchsichtigen, gut ausgebildeten, wasserfreien Nadeln, schm. bei 168° und ist in allen Lösungsmitteln viel schwerer löslich als die Phenylparaconsäure. Sie ist, ebenso wie die Phenylparaconsäure, eine einbasische Lactonsäure, liefert neutrale Salze, in welchen sie einbasisch fungiert und gibt beim Kochen mit starken Basen die Salze an H<sub>2</sub>O reicheren, zweibasischen Oxysäure, aus denen durch Mineralen die einbasische Lactonsäure regeneriert wird. Wl.

A. Haller und G. Blanc. Über die *β*-Phenyl- und *β*-Benzyl-*β*-cyanoxy-*α*-cyanacrylsäureester,  $C_6H_5-COR=C(-CN, -COOC_2H_5)$  und  $C_6H_5-CH_2-COR=C(-CN, -COOCH_3)$ <sup>3)</sup>. — Nachdem Haller<sup>4)</sup> die Einw. von Jodalkylen auf das Ag-Salz des Acetocyanessigesters studiert hatte, untersuchten die Vff. die Einw. von Jodalkylen auf die Ag-Salze der Benzoyl- und Phenylacetylcyanoessigsäureester. — *β-Phenyl-β-methoxycyanoacrylsäure-Äthylester*,  $C_6H_5-COCH_3=C(-CN, COOC_2H_5)$ , aus dem Ag-Salz des Benzoylcyanessigsäure-Äthylesters mit Jodmethyl in äth.

<sup>1)</sup> Ber. 33, 1294—1295. — <sup>2)</sup> Ann. Chem. 305, 39 (Note); JB. f. 1899, 032. — <sup>3)</sup> Compt. rend. 130, 1591—1595. — <sup>4)</sup> Daselbst, S. 1221; siehe auch JB., S. 879.

Lsg., weiße Kristalle, mäßig l. in A., wl. in Ä., fast unl. in 106 bis 107°, gibt in alkoh. Lsg. mit wäss.  $\text{NH}_3$  eine *Amido*- $\text{C}(\text{NH}_2)=\text{C}(-\text{CN}, -\text{COOC}_2\text{H}_5)$ , weißer, kristallinischer Körper, W., wl. in Ä., ll. in A., Smp. 125°.  $\beta$ -Phenyl- $\beta$ -äthoxyl- $\alpha$ -cyan-*Äthylester*,  $\text{C}_6\text{H}_5-\text{COC}_2\text{H}_5=\text{C}(\text{CN}, -\text{COOC}_2\text{H}_5)$ , mittels Jodäthyl Kristalle, Smp. 86°, gibt beim Behandeln mit  $\text{NH}_3$  die obige vom Smp. 125°.  $\beta$ -Phenyl- $\beta$ -propyloxy- $\alpha$ -cyanacrylsäure-*Äthyl*- $\text{COC}_3\text{H}_7=\text{C}(-\text{CN}, \text{COOC}_2\text{H}_5)$ , weiße Kristalle, ll. in A., w. in W., Smp. 95 bis 96°. *Phenylacetylcyaneessigsäure-Methyl*- $\text{CH}_2-\text{CO}-\text{CH}(-\text{CN}, -\text{COOCH}_3)$ , aus den Na-Verb. des Cyan mit Phenylacetylchlorid, schöne Kristalle, unl. in W., l. in A. Smp. 61°. Das Ag-Salz desselben reagiert ebenso wie die Ag-Benzylcyaneessigsäure-*Äthylester* mit Jodmethyl und Jodäthylaktionsprodd., der  $\beta$ -Benzyl- $\beta$ -methoxy- $\alpha$ -cyanacrylsäure- $\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}_2-\text{COCH}_3=\text{C}(-\text{CN}, -\text{COOC}_2\text{H}_5)$ , und der  $\beta$ -Benzyl- $\alpha$ -cyanacrylsäure-*Methylester*,  $\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}_2-\text{COC}_2\text{H}_5-\text{C}(-\text{CN}, -\text{COOCH}_3)$ , wurden nur als nicht kristallisierende und nicht destillierbare Körper erhalten. Mit  $\text{NH}_3$  gaben sie die *Amidoverb.*  $\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}_2-\text{C}(\text{NH}_2)-\text{C}(-\text{CN}, -\text{COOCH}_3)$ , weißer, kristallinischer Niederschlag, ll. in A., wl. in Ä., Smp. 102°. Hiernach verhalten sich die Benzoyl- und Phenylacetylcyaneester in Gestalt ihrer Ag-Verbb. ebenso wie die Ag-Salze der *essigester*. Der Komplex  $-\text{CO}(-\text{CN}, -\text{CH}-\text{COOR})$ , dessen Existenz diesen Estern durch ihre Synthese als nachgewiesen erscheint in der tautomeren Form  $-\text{C}(-\text{CN}, -\text{OH}=\text{C}-\text{COOR})$ , sobald die Funktion durch Ag neutralisiert ist. Dagegen scheinen vorläufige Untersuchungen der Na-Verbb. der Acetocyanessigester zu ergeben, dass sie sich wie die Na-Salze wirklicher Methinester verhalten und den Komplex  $-\text{CO}-\text{C}(-\text{CN}, -\text{Na}-\text{COOR})$  enthalten. Die Existenz obiger Ester würde demnach durch den Eintritt des Ag-Metalls bestimmt werden, und die Rolle, welche dieses Metall in der Bildung derjenigen des AgCN zu vergleichen, das beim Behandeln mit Carbylamine und keine Nitrile liefert.

Rudolph Fittig und Harry Salomon. Einwirkung von Phosphorsäureanhydrid auf tricarbaldehyd saures Natrium<sup>1)</sup>. — Bei der Einwirkung von Phosphorsäureanhydrid auf tricarbaldehyd saures Natrium erhielt man ein *Ketodilacton* der  $\beta$ -Benzoylglutarsäure, welches beim Kochen in wäss. Lsg. von kohlen-saurem Alkali die Säure liefert und bei Behandlung mit 4%igem Na-Amalgam in alkalischer Lsg. in *butyrolactonessigsäure* übergeführt wird. Diese wird durch Behandlung mit Kalkmilch in die zweibasische Oxysäure umgewandelt und durch Dest. ein Gemenge saurer und neutraler Prodd., woraus  $\beta$ -Methylnaphtol-*isocrotonsäure* und  $\beta$ -Methylnaphtol abgeschieden wurden.

der  $\beta$ -Benzoylglutarsäure,  $\text{C}_6\text{H}_5-\text{C}(-\text{O}-\text{CO}-\text{CH}_2, -\text{CH}_2-\text{CO}-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_5)$ , sehr schöne, klare Kristalle, welche nach Messungen von Bravais rhombischen System angehören, ziemlich ll. in A. und C. in Wärme, fast unl. in Ä. und  $\text{CS}_2$ , l. in sd. W., Smp. 137°. *glutarsäure*,  $\text{C}_6\text{H}_5-\text{CO}-\text{CH}(-\text{CH}_2-\text{COOH}, -\text{CH}_2-\text{COOH})$ , ä.

<sup>1)</sup> Ann. Chem. 314, 58—73.



ße, zu Büscheln gruppierte Nadeln aus Ä. durch Zusatz von Ligroin, p. 122°. *Ba-Salz*,  $C_{12}H_{10}O_6Ba \cdot 4H_2O$ , strahlig-kristallinische, harte Masse, sl. in W., unl. in A. *Ca-Salz*,  $C_{12}H_{10}O_6Ca$ , sehr schöne Kristalle, äußerst schwer l. in W. *Ag-Salz*,  $C_{12}H_{10}O_6Ag_2$ , weißer, voluminöser Niederschlag. *Phenylbutyrolactonessigsäure*,  $C_{12}H_{12}O_4$ , sehr schöne, derbe Prismen, schwer l. in Ä. und sd. W., fast unl. in kaltem und  $CS_2$ . *Ba-Salz*,  $(C_{12}H_{11}O_4)_2Ba \cdot 3H_2O$ , kleine, gut ausgebildete, prismatische Kristalle. *Ca-Salz*,  $(C_{12}H_{11}O_4)_2Ca \cdot H_2O$ , sehr schöne, derbe Prismen, schwer l. in W. und in A., kristallisiert in wasserfreiem Zustande in sehr schönen, klaren Säulen. *Ag-Salz*,  $C_{12}H_{11}O_4Ag$ , weißer, flockiger Niederschlag. Salze der zweibasischen Oxyssäure: *Ca-Salz*,  $H_{12}O_6Ca \cdot H_2O$ , blendend weißer, kristallinischer Niederschlag. *Ba-Salz*,  $C_{12}H_{12}O_6Ba \cdot H_2O$ , sl. in W., unl. in A. *Ag-Salz*,  $C_{12}H_{12}O_6Ag_2$ , kaseinartiger, weißer, sehr lichtempfindlicher Niederschlag, äußerst schwer in W. Aus diesen Salzen die freie Oxyssäure abzuscheiden, gelang nicht. *β-Methylphenylisocrotonsäure*,  $C_6H_5-CH=C(CH_3)CH_2-COOH$ , kleine, weiße Nadelchen aus Ä., sehr schwer l. in W., ziemlich ll. in Ä., p. 113°. *β-Methylnaphthol*,  $C_{10}H_6(-OH, -CH_3)$ , feine, farblose, lange Nadeln, Smp. 92°.

Wt.

Rudolph Fittig und Wilhelm Sternberg. Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf tricarbaldehyd Natrium bei Gegenwart von Benzaldehyd<sup>1)</sup>. — Vff. erhielten durch etwa 50 stündiges Erhitzen von tricarbaldehyd Natrium mit Essigsäureanhydrid und Benzaldehyd das Ketodilacton der Benzal-β-acetglutarsäure. Daneben findet sich in dem Reaktionsprod. noch das Ketodilacton der Acetglutarsäure vom Smp. 99°. Beim Kochen mit starken Basen liefert das Ketodilacton die Salze der Benzal-β-acetglutarsäure. Die freie Säure aus demselben zu isolieren, gelang nicht, weil sie sich stets in das Lacton zurückverwandelt. Mit Natrium gibt das Ketodilacton ein Dibromid und bei der Reduktion mit Zinn in essigsaurer Lsg. wird es in das α- und β-Ketodilacton der Benzyl-β-acetglutarsäure umgewandelt, welche durch Bzl. getrennt werden, in welcher Lsg. die α-Verb. zuerst ausfällt. Beim Kochen mit starken Basen liefert das α-Lacton die Salze der Benzyl-β-acetglutarsäure, das β-Lacton die Salze der isomeren Ketonsäure. Diese gesättigten Ketodilactone durch weitere Reduktion in die entsprechenden Lactonsäuren zu überführen, gelang bis jetzt nicht. *Ketodilacton der Benzal-β-acetglutarsäure*,  $CH_3-C(-O-CO-CH, -CH, -O-CO-C=CH-C_6H_5)$ , gut ausgebildete, glänzende Kristallblättchen, unl. in W., Ä.,  $CS_2$ , Ligroin, ll. in A., Bzl., Chlf., Smp. 162°. *Salze der Benzal-β-acetglutarsäure*: *Ca-Salz*,  $C_{14}H_{12}O_6Ca \cdot 1\frac{1}{2}H_2O$ , pulverige Masse. *Ba-Salz*,  $C_{14}H_{12}O_6Ba \cdot H_2O$ , körnige Masse. *Ag-Salz*,  $C_{14}H_{12}O_6Ag_2$ , käsiger Niederschlag. *Dibromid Ketodilactons*,  $C_{14}H_{12}Br_2O_4$ , nadelförmige Kriställchen aus Bzl., ll. in Chlf., unl. in Ä.,  $CS_2$ , Ligroin, Smp. 163° unter Zers. *α-Ketodilacton der Benzyl-β-acetglutarsäure*,  $C_{14}H_{14}O_4$ , ll. in A., Bzl., Chlf., Aceton in der Wärme, wl. in Ä., Smp. 134°. *Ca-Salz*,  $C_{14}H_{14}O_6Ca \cdot 2H_2O$ , kristallinischer Niederschlag. *Ba-Salz*,  $C_{14}H_{14}O_6Ba \cdot 2H_2O$ , sl. in W. *Ag-Salz*,  $C_{14}H_{14}O_6Ag_2$ , dicker, weißer Niederschlag. *β-Ketodilacton der*

<sup>1)</sup> Ann. Chem. 314, 28—39.

**Benzyl- $\beta$ -acetylglutarsäure**,  $C_{14}H_{14}O_4$ , kleine quadratische Chlf. oder sternartig gruppierte Blättchen aus A., Smp. 160°.  $C_{14}H_{14}O_5Ca \cdot 2\frac{1}{2}H_2O$ , kristallinische Masse. *Ba-Salz*,  $C_{14}H_{14}O_5Ba \cdot 4H_2O$ , weißes, kristallinisches Pulver. *Ag-Salz*,  $C_{14}H_{14}O_5Ag$ , weißer, feiner Niederschlag.

Rudolph Fittig und Ernst Roth. Darstellung des Benzaldehyds aus dem Ketodilacton der Benzaldehydsäure<sup>1)</sup>. — Vf. fanden, daß das Ketodilacton der Benzaldehydsäure,  $C_{14}H_{12}O_4$ , vom Smp. 162° auch beim Erhitzen von saurem Natrium mit Essigsäureanhydrid und Benzaldehyd entsteht.

Hans Stobbe. Über die Anlagerung des Bernsteinsäureanhydrids an  $\alpha\beta$ -ungesättigte Ketone und Säureester. [Erste Abhandlung über die Anlagerung des Bernsteinsäureanhydrids an  $\alpha\beta$ -ungesättigte Ketone; ihre Synthese und ihre Anwendung zur Darstellung von Cyclopentanonderivaten<sup>2)</sup>. — Vf. fand, daß die Einw. von Benzylidenacetophenon auf Bernsteinsäureester zu  $\gamma$ -phenylbrenzweinsäure führt, von denen die bei 175 bis 177° schm. als die  $\gamma$ -phenylbrenzweinsäure erkannt wurde, während die andere bei 159° schm., wahrscheinlich der ersteren stereoisomer ist. Die  $\gamma$ -phenylbrenzweinsäure wird bei der Oxydation mit  $\beta$ -Benzoylpropionsäure und Benzoylameisensäure gespalten (D. 1,2) zu Benzoësäure und deren Nitrierungsprod., vornehmlich zu Benzoylbenzoesäure, oxydiert und gibt bei der Reduktion eine als *valerolactonessigsäure* bezeichnete Säure. Beim Behandeln mit Natrium in absolut äth. Suspension wird der  $\gamma$ -Phenacyl- $\gamma$ -phenylbrenzweinsäureester in den 2-Benzoyl-3-phenylcyclopentanon-4-Methylester übergeführt, welcher in hervorragendem Maße die Eigenschaften einer tautomeren Substanz zeigt. Gegen sd. 30° ist er sehr beständig, er wird aber durch Alkalilauge unbeständig und leicht zu Phenacylbrenzweinsäure aufgespalten.  $\gamma$ -Phenacylbrenzweinsäure,  $C_6H_5-CO-CH_2-CH(C_6H_5)-CH(-CH_2-CO-C_6H_5)-CO-C_6H_5$ , rhombische Tafeln aus W. oder Ä., schwer l. in Chlf., unl. in A., Smp. 175 bis 177°. *Na-Salz*,  $C_{19}H_{16}O_5Na_2 \cdot 4\frac{1}{2}H_2O$ , Nadeln. *Ba-Salz*,  $C_{19}H_{16}O_5Ba \cdot 3H_2O$ , kleine Nadelchen. *Ca-Salz*,  $C_{19}H_{16}O_5Ca \cdot 4H_2O$ , feines, mehliges Pulver. *Ag-Salz*,  $C_{19}H_{16}O_5Ag$ , weißer, feiner Niederschlag. *Methylester*,  $C_{17}H_{16}O(COOCH_3)_2$ , beständiger Niederschlag. *Methylester*,  $C_{17}H_{16}O(COOCH_3)_2$ , große, verwachsene Tafeln, ll. in A., Ä., schwer l. in P.Ä., Smp. 79°. *Äthylester*, prächtige, große Platten von anscheinend rhombischem Habitus, Smp. 60 bis 62°. *Anhydrid*,  $C_{19}H_{16}O_4$ , sternförmige Kristalle, Smp. 119 bis 121,5°. *Oxim*,  $C_{19}H_{19}NO_5$ , mikroskopische Kristalle, Smp. 180 bis 184°. *Semicarbazon*,  $C_{20}H_{21}N_3O_5$ , Kristalle, Smp. 194 bis 198°. *Na-Verb.*,  $C_{20}H_{20}N_2O_5Na$ , zwischen 245 und 250° sich zers. Nadeln.  $\beta\delta$ -Diphenylvaleriansäure,  $C_{19}H_{18}O_4$ , schöne, glänzende Nadeln, aus einem Bzl. und P.Ä., ll. in A., Bzl., Chlf., W. in der Wärme, schwer l. in W., Smp. 185 bis 187°. *Ba-Salz der Oxydicarbonsäure*,  $(COO)_2Ba$ , blättrige Masse. *Verb.*  $C_{29}H_{26}O_4$ , Nebenprod. der Phenacylphenylbrenzweinsäure, feine, wollige Nadeln aus A.

<sup>1)</sup> Ann. Chem. 314, 39—40. — <sup>2)</sup> Dasselbst, S. 111—146.



schwer l. in Bzl. und Ä., ll. in Aceton, Smp. 224 bis 227°. Von dieser Verb. ist noch nicht aufgeklärt. 2-Benzoyl-3-tanon-4-carbonsäure-Methylester,  $C_{20}H_{18}O_4$ , feine verfilzte unlösliche Substanz in A. oder P. Ä., sl. in Chlf., Bzl., Aceton, schwer l. in W., Smp. 105 bis 116°. Monosemicarbazon,  $C_{21}H_{21}N_3O_4$ , sehr schwer löslich in A., zers. sich bei 231 bis 232°. Die Versuche ergeben, dass Carbonsäureester sich ebenso wie die Verbb. mit sogenannter Methylengruppe an ein  $\alpha\beta$ -ungesättigtes Keton anlagert. Bei diesen entstehen Ketondicarbonsäuren von der allgemeinen Formel  $CH_2-CH(X)-CH[-CH_2-COOH(a), -COOH(b)]$  (X = H oder OH). Dessenelben sind  $\delta$ -Ketonsäuren in bezug auf das Carboxyl b,  $\beta$ -Ketonsäuren in bezug auf das Carboxyl a. Der Ester einer solchen Carbonsäure, welche also eine Methylengruppe in  $\delta$ -Stellung besitzt, verhält sich ebenso wie der analog konstituierte Adipinsäureester bei der Veresterung mit Alkoholen. Wt.

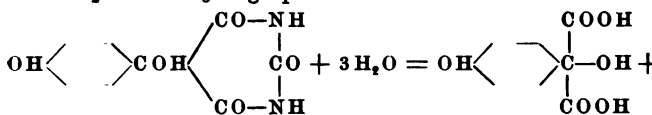
Wt. Über Tetrabromphenolphthalein<sup>1)</sup>. — Vf. erhielt bei der Einwirkung von 3 Moll.  $NH_2(OH) \cdot HCl$  auf Tetrabromphenolphthalein neben Tetrabromphenolphthaleinoxim von Friedländer und Stange<sup>2)</sup> auch Phtalanil. Dasselbe entsteht auch aus dem Tetrabromphenolphthaleinoxim durch Behandeln desselben in alkalischer oder neutralem Alkohol. Lsg. mit  $NH_2(OH) \cdot HCl$  und wurde auch synthetisch aus Br auf p-Oxyphthalanil erhalten. Dibrom-p-oxyphthalanil, sehr feine, äußerst feine, lange, farblose, kugelige Aggregate bildende Substanz, W., ll. in  $Na_2CO_3$  und Ätzalkalien, schwer l. in Ä., Chlf. Beim Kochen mit konz.  $HCl$  Phtalsäure und Dibromamido- Wt.

Über die Hydrierung des Succinylbernsteinsäureesters. [Mitteilung]<sup>3)</sup>. — Die bei der Einw. von Na-Amalgam auf Succinylbernsteinsäureester entstehenden Hydrierungsprod. lassen sich in der Weise trennen, daß man die vom Hg abgegossene Flüssigkeit neutralisiert, zur Trockne eindampft, das so erhaltene Öl mit Äthyl- bzw. Methyl-A. und  $HCl$  esterifiziert und das Gemisch fraktioniert destilliert. Dihydrosuccinylbernsteinsäure-Tetrahydrodioxyterephthalsäure-Diäthylester,  $C_{12}H_{18}O_6$ , dickflüssig, l. in W., Sdp.<sub>14</sub> 218 bis 219°, seine alkoh. Lsg. gibt mit Braunfärbung, mit  $Na_2CO_3$  und  $KMnO_4$  in der Kälte Braunfärbung. Dihydrosuccinylbernsteinsäure-Äthylester (Hexahydrodioxyterephthalsäure-Äthylester),  $C_{12}H_{20}O_6$ , weiße, kristallinische Masse, Smp. 135 bis 136°, gibt mit  $Na_2CO_3$  und  $KMnO_4$  keine Braunfärbung. Dihydroterephthaldithylestersäure,  $C_{10}H_{12}O_4$ , feine, seidenglänzende Substanz, l. in  $Na_2CO_3$ , Smp. 178 bis 179°, ist wahrscheinlich bei der Hydrierung der Hexahydrodioxyterephthalsäure-Diäthylester durch Abw. und Verseifung einer Äthoxylgruppe entstanden. Dihydrobernsteinsäure-Methylester (Tetrahydrodioxyterephthalsäure-Methylester),  $C_{10}H_{14}O_6$ , dickflüssiges Öl, wl. in W., Sdp.<sub>14</sub> 211 bis 212°, gibt mit  $KMnO_4$  Braunfärbung. Tetrahydrosuccinylbernsteinsäure-Methylester (Hexahydrodioxyterephthalsäure-Methylester),  $C_{10}H_{16}O_6$ , l. in W., Smp. 178 bis 179°, ist wahrscheinlich bei der Hydrierung der Hexahydrodioxyterephthalsäure-Diäthylester durch Abw. und Verseifung einer Äthoxylgruppe entstanden.

<sup>1)</sup> Akad. Ber. 109, IIb, 149—152. — <sup>2)</sup> Ber. 26, 2260; J.B. f. 1893, Ber. 33, 390—392.

schöne, durchsichtige Tafeln aus Methyl-A., l. in Chl., sublim. Smp. 187°, gibt mit  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  und  $\text{KMnO}_4$  keine Braunfärbung. *terephthaldimethylestersäure*,  $\text{C}_8\text{H}_6\text{O}_4$ , breite Nadelchen aus A., 224°, gibt mit  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  und  $\text{KMnO}_4$  Braunfärbung.

C. F. Böhringer u. Söhne in Waldhof bei Mannheim zur Darstellung von Oxyphenyltartronsäuren. [D. R.-P. Nr. 107720<sup>2)</sup>] — Die nach dem Verfahren des Patentes Nr. 107720<sup>2)</sup> und Alloxan erhältlichen Kondensationsprodd. lassen sich nach dem Verfahren des Patentes Nr. 112174<sup>3)</sup> zu Oxyphenyltartronsäuren verseifen. Hierbei wird der Harnstoffrest des Alloxanringes unter Abspaltung von  $\text{CO}_2$  und  $\text{NH}_3$  abgespalten.



Zweckmäßig wird mit überschüssigem Alkali in der Wärme Man erhält die Alkalisalze der Oxyphenyltartronsäuren; Fällen erweisen sich die schwerer l. Baryumsalze als vorteilhaft für die Trennung und Abscheidung der Säuren. Die Salze sind sehr beständig, freies Säuren sich schon in der Kälte unter Entw. von  $\text{CO}_2$  zu Salzen. Die Salze selbst sind in W. ll. starke Säuren. Ammoniakalische Salze zerfallen in der Hitze unter Bildung eines Silberspiegels red.

W. Carter und W. Trevor Lawrence. Derivate der Methylphenylcyanglutarensäure-Äthylesters<sup>4)</sup>. — Läßt man 2 Moleküle Methylphenylcyanglutarensäure-Äthylester aufeinander einwirken und unter Abspaltung von  $\text{H}_2\text{O}$  ein Kondensationsprod. mit Jodmethyl, so erhält man die beiden isomeren Formen des  $\alpha$ -Methyl- $\beta$ -phenyl- $\alpha$ -cyanglutarensäure-Äthylesters,  $\text{C}(\text{COOC}_2\text{H}_5)(\text{CH}_3)(\text{CN})\text{---CH}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{---CH}_2(\text{COOC}_2\text{H}_5)$ .  $\alpha$ -Methyl- $\beta$ -phenyl- $\alpha$ -cyanglutarensäure-Äthylester, Prismen aus Ligroin, Smp. 89°.  $\beta$ -Modifikation, Fl., Prismen aus W., Smp. 146°. Beide werden durch alkoh. KOH in K-Salze übergeführt, welche durch Zers. verschiedene Säuren liefern.  $\alpha$ -Säure, Prismen, ll. in W., Smp. 146°.  $\beta$ -Säure, schwer l. in W., Smp. 194°. Beide Säuren zerfallen durch HCl in Methylphenylglutarimid, durch  $\text{H}_2\text{SO}_4$  in Methylphenylglutarsäure und durch Kochen mit wäss. KOH in  $\alpha$ -Methyl- $\beta$ -phenyl- $\alpha$ - $\gamma$ -propantricarbonsäure übergeführt. Acetylchlorid verestert die  $\alpha$ -Säure in eine bei 110° schm., mit W. sich leicht zers. Veresterung der  $\beta$ -Säure in eine bei 146° schm., mit W. sich leicht zers. Veresterung. Eigenschaften, die  $\beta$ -Säure in eine neutrale, bei 146° schmelzende, beständige Verb. Methylphenylglutarimid, Prismen aus W., Smp. 125°.  $\alpha$ -Methyl- $\beta$ -phenyl- $\alpha$ - $\gamma$ -propantricarbonsäure,  $\text{C}(\text{COOH})(\text{CH}_3)(\text{CN})\text{---CH}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{---CH}_2(\text{COOH})$ , Smp. 148° unter Zers.  $\alpha$ -Methyl- $\beta$ -phenyl- $\alpha$ - $\gamma$ -propantricarbonsäure,  $\text{CH}(\text{CH}_3)(\text{COOH})\text{---CH}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{---CH}_2(\text{COOH})$ , ließ sich in beiden möglichen Modifikationen, wahrscheinlich der cis- und trans-Form, isolieren, Prismen aus W. oder Ligroin, Smp. 125°. Durch Zers. wird sie in die Acetylverb. ihres Anhydrids,  $[\text{C}(\text{COOCO})\text{---CH}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{---CH}_2\text{---CO}]_2\text{O}$ , übergeführt, asbestartige Masse, welche bei der Dest. das Methylphenylglutarsäureanhydrid liefert. Durch sd.  $\text{KMnO}_4$ -Lsg. wird die Methylphenylglutarsäure

<sup>1)</sup> Patentbl. 21, 1582. — <sup>2)</sup> Daselbst, S. 218; vgl. diesen J.

<sup>3)</sup> Patentbl. 21, 986; vgl. diesen JB., S. 1202. — <sup>4)</sup> Chem. News



gegriffen, durch sd. rauchende  $\text{HNO}_3$  wird sie wahrscheinlich in *o*-*p*-Nitrophenylmethylglutarsäure,  $\text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{O}_4(\text{NO}_2)$ , übergeführt, wovon die schwerere l. Säure bei  $208^\circ$ , die leichtere l. Säure bei  $179^\circ$  schm. Wz.

Paul Rabe. Beiträge zur Aufklärung der Tautomerieerscheinungen. [erste Abhandlung.] Über stereo- und desmotropisomere Benzylidenbisacetessigester<sup>1)</sup>. — Vf. faßt die wesentlichen Ergebnisse der Arbeiten seiner Hauptforscher über die *Tautomerieerscheinungen* in folgenden Sätzen zusammen: Strukturisomere, die sich nur durch Stellung eines Atoms im Mol. unterscheiden, nennt man *Desmotrop-isomere*. In den meisten Fällen sind diese Desmotrop-isomeren nur in Form von Derivaten erhalten, während von den Muttersubstanzen nur eine bekannt ist. Solche Substanzen nennt man *tautomere*. Man versteht also zurzeit unter „Tautomerie“ lediglich das Fehlen einer gewissen Art von Strukturisomerie (Desmotropie). Es wird unterschieden zwischen virtueller und funktioneller Tautomerie. „*Virtuelle Tautomerie*“ liegt vor, wenn die isomeren Isomeren in ihrem chemischen Charakter gleich sind, wie z. B. bei den Amidinen. Im anderen Falle liegt „*funktionelle Tautomerie*“ vor. Solche Fälle, bei denen nur eine Substanz für drei desmotropisomeren bekannt ist, werden nach Knorr als Fälle von „*Doppelttautomerie*“ bezeichnet. Desmotrop-isomere sind durch die Neigung zu einseitigen oder wechselseitigen Umlagerungen charakterisiert. Sie sind deshalb im flüssigen Zustande oder in Lsgg. nicht haltbar. Beim Schmelzen oder Auflösen irgend einer der beiden Desmotrop-isomeren erhält man im allgemeinen im Gleichgewicht befindliche Gemische der beiden in bedeutender wechselseitiger Umlagerung begriffenen Isomeren. Solche im Gleichgewicht befindliche Gemische werden als „*allotrope Gemische*“ bezeichnet. Bezüglich des Mengenverhältnisses der Isomeren im Gleichgewicht, das natürlich von ihren Umwandlungsgeschwindigkeiten abhängig ist, lassen sich die verschiedensten Abstufungen beobachten. Sehr häufig tritt die Menge des einen Isomeren so zurück, daß dieser im Gemisch nur ein kleiner Teil sich dem Nachweise entzieht. Solche Grenzfälle werden als „*seudomeriefälle*“ bezeichnet. Einseitige Umwandlungen von Desmotrop-isomeren werden nach Knorrs Ansicht außerdem sehr häufig durch Gleichgewichtsstörungen veranlaßt. Flüssige, tautomere Substanzen, wie Benzylidenbisacetessigester, die Blausäure usw., wird man in der Regel, abgesehen von den oben geschilderten Grenzfällen, als allotrope Gemische ansehen haben. Den festen, tautomeren Substanzen kommt, entgegen der Ansicht von Laar, eine bestimmte Struktur zu. Ihre Konstitution kann nicht sicher durch chemische Umsetzungen, wohl aber durch den Vergleich mit desmotropen Isomerenpaaren oder durch den Vergleich mit aus ihnen erhaltenen Salzen ermittelt werden, wobei auch physikalische Methoden wertvolle Dienste leisten. Hiermit ist das Tautomerieproblem in seinen wesentlichen Zügen aufgeklärt. Weiteren experimentellen Forschungen bleibt es vorbehalten, festzustellen, von welchen Umständen die größere oder geringere Beständigkeit der desmotropen Isomeren einer tautomeren Substanz abhängig ist. Zu dem Ende studierte die isomeren Benzylidenbisacetessigester,  $\text{C}_{19}\text{H}_{24}\text{O}_6$ , wobei es sich herausstellte, daß bei der Darst. des Benzylidenbisacetessigesters aus 1 Mol.

<sup>1)</sup> Ann. Chem. 313, 129—207.

Benzaldehyd und 2 Moll. Acetessigester unter Anwendung v als Kondensationsmittel nicht nur ein Ester, sondern drei Ester entstehen. Dieselben geben mit alkoh.  $\text{FeCl}_3$  direkte Färbung und werden als  $\beta_1$ ,  $\beta_2$ ,  $\beta_3$  bezeichnet. Sie sind zweifach als Doppelester aufzufassen.  $\beta_1$ -Ester, Hauptprod. der Rk., aus A., Smp. 149 bis 150°.  $\beta_3$ -Ester, Rhomben aus A., Smp. 90 bis 93°. Der wäss. Ester schm. bei 107 bis 108°.  $\beta$ -Ester lassen sich in Keto-Enolformen überführen, die mit einer roten Färbung liefern, und zwar gehört zu jedem ein besonderes  $\alpha$ . Diese Halbenole werden als  $\alpha_1$  (aus  $\beta_1$ ),  $\alpha_2$  (aus  $\beta_2$ ) unterschieden.  $\alpha_1$ -Ketoenolester, prismatische, 1 Mol. wasser enthaltende Nadeln, Smp. 68 bis 70°. Unter gleichzeitiger Umwandlung schm. er schon bei 60°. Im geschmolzenen Zust. ziemlich rasch in den  $\beta_1$ -Ester über und zeigt deshalb ein Smp.  $\alpha_2$ -Ketoenolester, zähflüssiges, allmählich unter Rückbildung  $\beta_2$ -Esters erstarrendes Öl.  $\alpha_3$ -Ketoenolester schm. bei 65°. Im geschmolzenen Zustande lagert er sich sehr langsam in den  $\beta_3$ -Ester um. Jedes dieser 3 Enole wird also durch Ketisierung in  $\beta$ -Ester, die  $\beta$ -Verbindung zurückverwandelt, aus der es dargestellt wird. Umwandlungen außer diesen Beziehungen konnten nicht beobachtet werden. *Benzylidenacetessigester*, durch Kondensation gleicher Moll. Benzaldehyd und Acetessigester, prächtig ausgebildete Rhomben aus A., Smp. 58 bis 59°. Den zweiten, von der Theorie geforderten  $\alpha$ -Ester,  $\alpha$ -Benzylidenacetessigester zu erhalten, gelang nicht. Der Benzylidenacetessigester lieferte bei der Überführung in den Benzylidenbisacetessigester  $\beta$ -Ester, während sich bei dieser Rk. theoretisch nur zwei isomere ketobenzylidenbisacetessigester erwarten lassen. Hierdurch wird der Anhaltspunkt für die Konfiguration der drei  $\beta$ -Benzylidenacetessigester gewonnen. Der Theorie nach müssen die Benzylidenacetessigester, da sie 2 Moll. Acetessigester enthalten, leicht in Doppel- $\beta$ -Ester überzuführen sein. Die  $\beta_1$ - und  $\beta_2$ -Benzylidenbisacetessigester sind aber nur Mononatriumsalze. Aus diesen werden die  $\alpha$ -Benzylidenacetessigester gewonnen, die demgemäß als „Halbenole“ bezeichnet sind. Doppelenolformen konnten bisher nicht aufgefunden werden.

Paul Rabe. Über isomere Ammoniakderivate des Benzylidenacetessigesters. [Benzyliden-acetessigester- $\beta$ -aminocrotonsäureester Phenyl - amino - heptenondicarbonsäureester]<sup>1)</sup>. — Vf. erhielt nach 48stündiger Einw. von überschüssigem, alkoh.  $\text{NH}_3$  auf Benzylidenacetessigester schm.  $\beta$ -Benzylidenbisacetessigester bei 0° den 4-Phenyl-2-(2)-on(6)-dicarbonsäure-Äthylester (3,5), (Benzyliden-acetessigester- $\beta$ -aminocrotonsäureester),  $\text{C}_{19}\text{H}_{25}\text{NO}_6$ . Derselbe wird durch Einwirkung in  $\text{NH}_3$  und  $\beta$ -Benzylidenbisacetessigester gespalten und in zwei Formen ( $\alpha$ - und  $\beta$ -Ester) isolieren, welche sehr leicht ineinander überführen lassen.  $\alpha$ -Ester, wollige, unscharf begrenzte, gleichzeitiger Umlagerung in die  $\beta$ -Form schm. Nadelchen, zerbrechliche, wohl ausgebildete Kristalle, Smp. 98°. Beide geben in A. und Wiederausfällen mit W. das gleiche Hydrat,  $\text{C}_{19}\text{H}_{25}\text{NO}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ .

<sup>1)</sup> Ber. 33, 3803—3806.

deln, Smp. ungefähr  $72^{\circ}$ , geht beim Trocknen im Vakuum über  $\text{H}_2\text{SO}_4$  scheinend quantitativ in den  $\alpha$ -Ester über. Ob es sich bei der hier vorkommenden Isomerie um physikalische Isomerie (Dimorphie) oder um Amin-Desmotropie handelt, konnte noch nicht entschieden werden. Wl.

Walter Noel Hartley und James J. Dobbie. Spektrographische Studien über Tautomerie. Die Absorptionskurven der Dibenzoylbernsteinsäure-Äthylester<sup>1)</sup>. — Von den drei bis jetzt bekannten *Dibenzoylbernsteinsäure-Äthylestern* sieht Knorr<sup>2)</sup> auf Grund chemischer Spekulationen den einen als einen *Enol*-, die beiden anderen als *Keto*-Ester an. Während die beiden letzteren sich in ihren chemischen Eigenschaften völlig gleichen, unterscheidet sich der Enol-Ester sowohl in seinen physikalischen, als auch in seinen chemischen Eigenschaften von ihnen. Die von den Vff. angestellte spektrographische Untersuchung der 3 Dibenzoylbernsteinsäure-Äthylester bestätigte die von Knorr über dieselbe ausgesprochene Ansicht. Während die Absorptionsspektren der beiden Keto-Ester sich als völlig identisch erwiesen, war dasjenige des Enol-Esters in demselben völlig verschieden. Die Absorption ist bei dem Enol-Ester im allgemeinen größer wie bei den Keto-Estern, und sein Absorptionsband liegt an einer ganz anderen Stelle wie das jener. Wl.

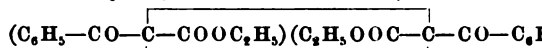
C. Paal und Heinrich Schulze. Über Dibenzoyl-Malein- und -mar-Säureester<sup>3)</sup>. — Vff. zeigten, daß der von Paal und Haertel<sup>4)</sup>

Dibenzoylfumarsäureester bezeichnete Dibenzoyläthylidencarbonester in Wirklichkeit der *Dibenzoylmalensäureester* (*cis-Dibenzoyläthylidencarbonsäureester*) und der aus diesem durch Umlagerung entstehende Körper der wirkliche *Dibenzoylfumarsäureester* (*trans-Dibenzoyläthylidencarbonsäureester*) ist. Der Nachweis wurde durch Überführung des ersteren Esters mittels Hydrazinhydrats in ein Pyridazinivat geführt. Während Phenylhydrazin und Hydroxylamin auf beide Ester nur unter Bildung amorpher Körper einwirken, werden dieselben durch Methylphenylhydrazin unter Bildung von  $\beta$ -Dibenzoylbernsteinsäureester red. Durch Verseifung der beiden Ester die entsprechenden Dicarbonsäuren zu erhalten, gelang nicht, da dieselben sich nur in ihren Estern und Salzen beständig erwiesen und sich beim Ausfällen aus ihren Salzen direkt in die *Dibenzoyläpfelsäure* umwandelten. Die *Dibenzoyläpfelsäure* dagegen existiert nur in freiem Zustande, da sie beim Versuche, Salze derselben zu erhalten, in dibenzoylfumarsaures Salz übergeht. *Dibenzoylmalensäureester* (*cis-Dibenzoyläthylidencarbonester*),  $(\text{C}_6\text{H}_5\text{--CO--C--COOC}_2\text{H}_5)(\text{C}_6\text{H}_5\text{--CO--C--COOC}_2\text{H}_5)$ , erwies

sich in allen Eigenschaften mit dem von Paal und Haertel beschriebenen Ester identisch, löst sich in konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  mit orangegelber Farbe. Beim Erwärmen färbt sich die Lsg. erst dunkelgrün, dann tiefblau und schließlich kirschrot. 3,6-Diphenylpyridazin-4,5-dicarbonsäureester,  $\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}_4$ , aus dem Maleinsäureester in essigsaurer Lsg. mit Hydrazinhydrat, lange, farblose, flache Nadeln oder längliche Blättchen aus A., in sd. A., Ä., Bzl., Smp.  $127$  bis  $128^{\circ}$ . *Diphenylpyridazindicarbonsäure*,

<sup>1)</sup> Chem. Soc. J. 77, 498—509. — <sup>2)</sup> Ann. Chem. 293, 70; JB. f. 1896, 311. — <sup>3)</sup> Ber. 33, 3784—3795. — <sup>4)</sup> Ber. 30, 1991; JB. f. 1897, S. 2089.

$C_{18}H_{12}N_2O_4$ , farblose, lange, 2 Moll. Kristallalkohol enthalten aus verd. A., ll. in Ä. und A., sehr schwer l. in W., Smp. 222 bis 224°. Zers. *K-Salz*,  $C_{18}H_{10}N_2O_4K_2$ , lange, weiße, seidenglänzende Nadeln. *W. Ag-Salz*,  $C_{18}H_{10}N_2O_4Ag_2$ , aus mikroskopischen, nicht beständigen Nadelchen bestehender weißer Niederschlag. Der Niederschlag des *K-Salzes* gibt mit  $CuSO_4$  einen aus feinen, hellblauen Nadelchen bestehenden Niederschlag, mit  $FeCl_3$  eine gelbbraune, amorph. Abscheidung, mit  $Co(NO_3)_2$  eine Abscheidung von langen, glänzenden, färbten Nadeln. *3,6-Diphenylpyridazin*,  $C_{16}H_{12}N_2$ , durch Erhitzen der Säure über ihren Smp., farblose, perlmutterglänzende, grobkristall. schwer l. in A., unl. in W., Smp. 221 bis 222°. *HCl-Salz*, farblos, filzte, schwach gelbliche Nadeln. *Au-Doppelsalz*, feine, gelbliche Nadeln. *Pt-Doppelsalz*, hellbräunlich gefärbter Niederschlag. *Salze der Maleinsäure*: *K-Salz*,  $C_{18}H_{10}O_6K_2$ , kleine, weiße Blättchen. *Ag-Salz*,  $C_{18}H_{10}O_6Ag_2$ , mikrokristallinischer Niederschlag. *Dibenzoylmaleinsäure* (trans-Dibenzoyläthylendicarbonsäureester),



durch Umlagerung aus dem Maleinsäureester durch Erhitzen desselben mit der drei- bis vierfachen Menge Anilin in der geschlossenen Röhre ausgebildete, farblose, trikline Prismen, unl. in W., schwer l. in Ä., Smp. 87 bis 88°, gibt mit Hydrazinhydrat ebenfalls Diphenylpyridazin und löst sich in konz.  $H_2SO_4$  mit schwarzer Farbe, die beim Erwärmen in Rotviolett übergeht. *Salze der Fumarsäure*: *K-Salz*,  $C_{18}H_{10}O_6K_2$ , Kristall-A. enthaltende, scheinbar flache Nadeln oder längliche Blätter. *Ag-Salz*,  $C_{18}H_{10}O_6Ag_2$ , aus mikroskopischen zugespitzten Prismen bestehender, schwach gelblicher Niederschlag. *Dibenzoyläpfelsäure*,  $C_{18}H_{14}O_7$ , l. in Ä., A., Eisessig, Chlf., Bzl., Ligroin, gibt beim Erwärmen mit konz.  $H_2SO_4$  die violette Farbenrk., welche auch der Dibenzoylfumarsäureester zeigt.

Josef Landau. Über gemischte Ester der Cochenillesäure. Vf. stellte die *Cochenillesäure* nach den Angaben von Liebermann und Voswinkel<sup>1)</sup> durch Oxydation von Carminsäure bzw. Coccarbinsäure mit Kaliumpersulfat dar und führte dieselbe in den Tetramethylester und die Trimethylestersäure über. *Cochenillesäure*,  $C_{18}H_{12}O_7$ , (COOH)<sub>3</sub>, schwach gelblich gefärbte, kristallinische Kristalle, Smp. 222 bis 224°. *Cochenillesäure-Tetramethylester*,  $C_{18}H_{14}O_7$ , (COOCH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, aus dem *Ag-Salz* durch fünfstündiges Erhitzen mit überschüssigem Jodmethyl im geschlossenen Rohre auf 100° in Nadeln oder Blättchen aus W. oder Methyl-A., Smp. 111 bis 112°. *Cochenilletrimethylestersäure*,  $C_{18}H_{16}O_7$ , (CH<sub>3</sub>, -OCH<sub>3</sub>, -COOH), Nadeln aus Methyl-A.-W., schm. bei 58 bis 62° und nach dem Erhitzen im Vakuum-Exsiccator bei 85 bis 87°, geht beim Erhitzen in Methylat bzw. Silberoxyd und Jodmethyl im geschlossenen Rohre in Tetramethylester über. Beim Behandeln mit 5%igem, wäss. oder 25%igem, wäss. KOH geben beide Ester nicht die violette Farbenrk. der Methylcochenillesäure, sondern direkt Cochenillesäure.

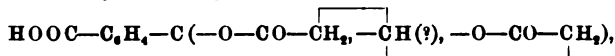
<sup>1)</sup> Ber. 33, 2442—2446. — <sup>2)</sup> Daselbst 30, 688; JB. f. 1891, 1212.



John McCrae und T. S. Patterson. Acetyl- und Phenacetyl-  
 ivate des Diäthyl-d-tartrats<sup>1)</sup>. — Vff. haben den Einfluß festzustellen  
 acht, welchen die Temperatur auf das spez. Drehungsvermögen der  
 Mono- und Diacetylverb. und der Mono- und Diphenacetylverb. des Di-  
 äthyl-d-tartrats ausübt. Während die beiden ersteren Verb. einen posi-  
 tiven Drehungskoeffizienten aufweisen, haben die beiden letzteren einen  
 negativen, und während derselbe bei der Monoacetylverb. größer ist  
 als bei der Diacetylverb., ist er bei der Monophenacetylverb. kleiner  
 als bei der Diphenacetylverb. Der Temperaturkoeffizient der Diäthyl-  
 tartrate nimmt von den Acetylverb., wo er einen beträchtlichen posi-  
 tiven Wert hat, durch die Mono-, Di- und Triacetylverb. ab und erhält  
 bei der Phenacetylverb. einen negativen Wert. *Monophenacetylverb.*  
*Diäthyl-d-tartrats*,  $C_{16}H_{20}O_7$ , farbloses, dickes, nicht erstarrendes  
*Diphenacetylverb. des Diäthyl-d-tartrats*,  $C_{24}H_{28}O_8$ , dickes, gelb-  
 es Öl.

W.

Rudolph Fittig und Oskar Gottsche. Einwirkung von Phthal-  
 anhydrid auf tricarballoylsaures Natrium<sup>2)</sup>. — Bei der Einw. von  
 Phthalanhydrid auf tricarballoylsaures Natrium erhält man das *Keto-*  
*lacton der  $\beta$ -Phthaloylglutarsäure*, welches eine einbasische Säure ist  
 und sich in sd. W. zum Teil unverändert löst, zum Teil in die dreibasische  
 Glutonsäure, die  $\beta$ -Phthaloylglutarsäure, umgewandelt wird. Letztere gibt  
 beim Behandeln mit 4%igem Na-Amalgam in alkalischer Lsg. die *Carb-*  
*phenylbutyrolactonessigsäure*. Aus dieser die dreibasische Oxyssäure  
 erhalten, gelang nicht, wohl aber die Darst. von Salzen dieser Säure.  
*lacton der  $\beta$ -Phthaloylglutarsäure*,



weiße, farblose Nadeln aus Chlf., ll. in A. und Aceton, sehr schwer l. in  
 unl. in  $CS_2$  und Ligroin, Smp. 208°.  $\beta$ -Phthaloylglutarsäure,  $HOOC-$   
 $C_6H_4-CO-CH(CH_2COOH)_2$ , kleine Nadelchen aus Ä., ll. in Aceton, fast  
 unl. in Chlf., unl. in Ligroin, besitzt keinen eigentlichen Smp. *Ca-Salz*,  
 $(C_{13}H_9O_7)_2Ca_3 \cdot 5H_2O$ , kleine, warzenartige Aggregate, unl. in A. *Ba-*  
*z.*,  $(C_{13}H_9O_7)_2Ba_3 \cdot 9H_2O$ , kristallinische Masse. *Ag-Salz*,  $C_{13}H_9O_7Ag_3$ ,  
 weißer, flockiger Niederschlag. *Carboxyphenylbutyrolactonessigsäure*,  
 $C_{13}H_{11}O_8$ , schöne, glänzende, 1 Mol. Kristallwasser enthaltende Tafeln mit  
 abgeplatteten Flächen aus W. und besonders schöne, dem monosymmetri-  
 schen System angehörende Tafeln aus Aceton, äußerst schwer l. in Ä.  
 und Chlf., unl. in Ligroin, Smp. 165°. *Ca-Salz*,  $C_{13}H_{10}O_6Ca \cdot 2H_2O$ ,  
 kleine, harte Würfchen, schwer l. in W. *Ba-Salz*,  $C_{13}H_{10}O_6Ba \cdot 6H_2O$ ,  
 weiße, gut ausgebildete Nadeln, ziemlich schwer l. in kaltem W.  
*Ag-Salz*,  $C_{13}H_{10}O_6Ag_3$ , weißer, flockiger Niederschlag. *Salze der drei-*  
*basischen Oxyssäure*: *Ba-Salz*,  $(C_{13}H_{11}O_7)_2Ba_3 \cdot 10H_2O$ , sehr ll. in W.  
*Ca-Salz*,  $(C_{13}H_{11}O_7)_2Ca_3 \cdot 10H_2O$ , harte, weiße Körner, ll. in W.  
*Ag-Salz*,  $C_{13}H_{11}O_7Ag_3$ , weißer, flockiger Niederschlag.

W.

Josef Landau. Über Diketohydrindenabkömmlinge der Cochenille-  
 säure<sup>3)</sup>. — Vf. gelang es, mittelst des Cochenillesäure-Tetramethyl-  
 esters die Wislicenusche Diketohydrindensynthese<sup>4)</sup> von der Phthal-

<sup>1)</sup> Chem. Soc. J. 77, 1096—1110. — <sup>2)</sup> Ann. Chem. 314, 74—89. — <sup>3)</sup> Ber.  
 2446—2453. — <sup>4)</sup> Ber. 30, 1740; JB. f. 1897, S. 2104.

säure auf die Cochenillesäure zu übertragen. *Na-Salz des Methylmethoxydiketohydrindendicarbonsäureesters*,  $C_{15}H_{13}NaO_7$ , aus dem Cochenillesäure-Tetramethylester mit Na-Draht und Essigsäure-Methylester (aus Cochenillesäure) gefärbte, gut ausgebildete, 1 Mol. Kristallwasser enthaltende, aus W., schwer l. in A., unl. in Ä. *Methylmethoxydiketohydrindendicarbonsäureester*,  $C_{15}H_{14}O_7$ , durch Zers. des Na-Salzes, orange bis 100° unter Zers. schm. Pulver, ll. in A., Ä., schwer l. geht bei der Verseifung in den *Methylmethoxydiketohydrindendicarbonsäure-Methylester*,  $C_{15}H_{12}O_5$ , über, farblose, glänzend schimmernde, aus Methylalkohol, ll. in Methylalkohol und Aceton, schw. unl. in kaltem W., Smp. 160 bis 161° unter Zers. *3,4-Dioxymethylmethoxydiketohydrindendicarbonsäure-Methylester*,  $C_{20}H_{16}O_7$ , catechualdehyds, braungelbe, undeutlich kristallinische, prächtiger, intensiv rotvioletter Farbe, l. in verd. kaustischen Alkalien, unl. in  $NH_3$  und Soda, färbt die Tonerdebeize orangefarben, die Eisenbeize braun, Smp. 264 bis 266°. *Anhydrobismethylmethoxydiketohydrindendicarbonsäure-Dimethylester*,  $C_{26}H_{22}O_9$ , durch dreistündiges Erhitzen des Na-Salzes mit rauchender HCl im geschlossenen Rohre, hellgelblich, unl. in Ä., ll. in sd. Eisessig, schwer l. in sd. A., Bzl., l. in verd. wässrigen und kohlensaurigen Alkalien und  $NH_3$  mit prächtiger, cochenilleähnlicher Farbe, Smp. 243 bis 244°. Eine vollständige Verseifung dieses Esters gelingt nicht, mittels der Alkalien geht die Verseifung der Carboxylgruppen, aber nicht die der Methoxylgruppen vor. *Bismethylmethoxydiketohydrindendicarbonsäure-Monomethylester*,  $C_{26}H_{24}O_9$ , hellgelbe Nadelchen aus Eisessig, schwer l. in A., Smp. 243 bis 244°. *Anhydrobismethylmethoxydiketohydrindendicarbonsäure*,  $C_{26}H_{20}O_9$ , feine hellgelbe Nadelchen, schwer l. in sd. A., Smp. 294 bis 295° unter Zers.

Société chimiques des Usines du Rhone, an der Spitze von P. Monnet und Cartier in Lyon. Verfahren zur Darstellung von Eosin und anderen Halogenderivaten der Fluoresceingruppe mit Hilfe des elektrischen Stromes. [D. R.-P. Nr. 108838]<sup>1)</sup>. — Man erhält Eosin in hoher Reinheit bei Anwendung der theoretischen Menge von Halogen. Man bringt dieselben in den Anodenraum und auf Fluorescein in alkalischer Lsg. einwirken läßt. Nebenprodd., wie sie bei der Darstellung von Eosin, Erythrosin usw. auftreten, bilden sich bei diesem Verfahren nicht. Dargestellt wurden *Eosin*, *Erythrosin*, *bromiertes Erythrosin* und *Tetrachlorfluoresceine*.

John Theodore Hewitt und Bryan W. Perkins. Kenntnis fluorescierender Substanzen. Teil I. Die Nitrofluoresceine<sup>2)</sup>. — Während die Tetrabrom- und Tetraacetylnitrofluoresceine in alkalischer Lsg. deutliche Fluorescenz zeigen, zeigen die korrespondierenden Nitroverbb. diese Eigenschaft nicht. Die Autoren suchten folgende derselben. *Diacetyldinitrofluorescein*,  $C_{24}H_{16}N_2O_{10}$ , Acetylierung von Dinitrofluoresceinhydrat, rosettenförmig, unl. in Wasser, farblose Nadeln aus Eisessig, geht beim Kochen mit A. in Dinitrofluoresceinhydrat von Essigäther in das Hydrat über, das sich in kalter NaOH-Lsg. in gelber Farbe löst und beim Kochen mit NaOH eine blaue

<sup>1)</sup> Patentbl. 21, 448. — <sup>2)</sup> Chem. Soc. J. 77, 1324—1334.



**Natriumsalz des Dinitrofluoresceinhydrat**,  $C_{20}H_6O_{10}N_2Na_4$ , mit alkoh. OH, kristallinische, purpurrote Masse. **Wasserfreies Dinitrofluorescein**,  $H_{10}(NO_2)_2O_6$ , durch Erhitzen der Diacetylverb. mit 80%iger  $H_2SO_4$ , orangefarbener Niederschlag, zeigt in alkoh. Lsg. keine Fluorescenz. **Benzoyldinitrofluorescein**,  $C_{30}H_8(NO_2)_2(CO-C_6H_5)_2O_5$ , mittels Benzoylchlorids, glänzendes, farbloses, aus mikroskopischen, rhomboidalen Tafeln bestehendes Pulver, ziemlich ll. in Aceton, Essigäther, Pyridin, schwer l. in A., Bzl. **Tetranitrofluorescein** von von Baeyer<sup>1)</sup> erwies sich als das Hydrat  $C_{20}H_{10}(NO_2)_4O_6$  und nicht als die wasserfreie Verb.  $C_{20}H_6O_{11}N_4$ , die von Baeyer sie aufgefaßt hatte. **Na-Salz**,  $C_{20}H_8N_4O_{14}Na_2 \cdot 8H_2O$ , kleine, glänzende, rote Tetraäder. **Ba-Salz**,  $C_{20}H_8N_4O_{14}Ba \cdot 4H_2O$ , kleine, rote Kristalle. **Acetylverb.** explodiert leicht. Vf. ziehen aus ihren Untersuchungen den Schluß, daß der Eintritt von Nitrogruppen in das Fluorescein-Mol. in Orthostellung zu den Hydroxylgruppen die Fluorescenz in wässriger Lsg. aufhebt, was davon herrührt, daß der gewöhnliche Pyronlacton- und Chinonoidcarboxylsäure-Tautomerismus des Fluoresceins durch einen sekundären Tautomerismus zwischen den Nitro- und Phenolhydroxylgruppen aufgehoben wird. Gleichzeitig wird der Pyronring so abgeschwächt, daß W. leicht unter Bildung eines wahren Phthalens polymerisiert wird.

Richard Meyer. Über gefärbte Schwefelverbindungen der Diäthyl- und Triphenylmethanreihe. I.<sup>2)</sup> — Vf. studierte behufs Gewinnung neuer Beiträge zur Frage der Beziehungen zwischen chemischer Struktur und Fluorescenz organischer Verb. den Einfluß des Austausches von O gegen S bei solchen Verb. und zog aus seinen Untersuchungen folgende Schlüsse: In den Körpern der Fluoresceingruppe läßt sich der des Pyronringes durch Schmelzen mit Alkalisulfid gegen S austauschen; die Rk. scheint aber an die Anwesenheit von OH-Gruppen, bzw. an den sauren Charakter der betreffenden Körper gebunden zu sein. Durch Schmelzen mit  $P_2S_5$  tritt S an die Stelle von O in den Pyronring und die Ketogruppe, während der Pyron-O unberührt bleibt. Diese Umsetzung erfolgt, im Gegensatz zu der vorigen, leicht an OH-führenden Körpern. Der in den Pyronring eingetretene S ist in demselben sehr fest gebunden, dagegen wird der S des Thiolactonringes und der Thioketogruppe sehr leicht wieder durch O substituiert. Hinsichtlich der Fluorescenz ergeben sich keine bestimmten Regelmäßigkeiten. Bei dem Xanthon wird die Fluorescenz durch den Eintritt je eines S-Atoms an die Stelle von O, sowohl in der Ketogruppe wie im Pyronring, bedeutend abgeschwächt; sobald aber beide O-Atome durch S ersetzt sind, wird sie wieder vollständig schwächer. Ebenso zerstört der S die Fluorescenz des Fluorans beim Eintritt in den an der Fluorescenz an sich ganz unbeteiligten Pyronring fast vollständig; beim Fluorescein wird sie durch Schwefelung des fluorophoren Pyronringes bedeutend geschwächt, durch Schwefelung der OH-Gruppen bzw. der OH- und Chinongruppe ganz vernichtet. Die intensive Färbung der besprochenen Thiolactone und Thioketone im Gegensatz zu der Farblosigkeit der S-freien Verb. ist ein neuer Beweis für die stark chromophoren Eigenschaften des S in gewissen Atomverb. Die chromophore Natur der Ketogruppe ist an sich nur schwach und

<sup>1)</sup> Ann. Chem. 183, 33. — <sup>2)</sup> Ber. 33, 2570—2576.

bedarf bestimmter unterstützender Umstände, um sie in die treten zu lassen. Die Thio keto- und Thiolactongruppe bzw. an C gebundene S ist ein viel stärkerer Chromophor. Bei sind auch die Smp. der besprochenen Körper im Vergleich der entsprechenden O-Verbb. In der Fluoranreihe schm. niedriger als ihre O-Analogen; bei dem an sich niedrig sch phtalid bewirkt dagegen die S-Substitution eine Erhöhung der Xanthon wird der Smp. durch Eintritt des S in die CO-Gruppe durch Eintritt in den Pyronring dagegen erhöht. Für die des Fluorans bzw. Fluoresceins schlägt Vf. schließlich f

zifferung vor:  $\text{O}-\overset{[3]}{\text{CO}}-\overset{[2]}{\text{C}_6\text{H}_4}-\overset{[4]}{\text{C}}[-\overset{[5]}{\text{C}_6\text{H}_3(\text{OH})}-\overset{[1]}{\text{O}}-\overset{[5]}{\text{C}_6\text{H}_3(\text{OH})}]$ ,

Wylersche Körper<sup>1)</sup> den Namen *1-Thiofluorescein* und *mannsche Körper*<sup>2)</sup> den Namen *4,5-Dithiofluorescein* erhalten.

Richard Meyer und J. Szanecki. Über gefärb verbindungen der Diphenyl- und Triphenyl-Methanreihe. II. schreiben die von ihnen dargestellten S-Verbb. des Fluorans,

und Xanthons. *2,3-Dithiofluoran*,  $\text{S}-\text{CS}-\text{C}_6\text{H}_4-\overset{[4]}{\text{C}}(-\overset{[5]}{\text{C}_6\text{H}_4}-\text{aus Fluoran mit } \text{P}_2\text{S}_5$ , dicke, hochrote Nadeln, ll. in Ä., Bzl. l. in A., unl. in W., Smp. 155° bis 156°, wird durch alk Fluoran, durch alkoh. NaOH und Zn-Staub in Hydrofluor geführt und gibt bei der Dest. mit gebranntem Kalk Phen und wahrscheinlich einen Kohlenwasserstoff. *Dithiofluoresce*

*thiodichlorfluoran*),  $\text{S}-\text{CS}-\text{C}_6\text{H}_4-\overset{[4]}{\text{C}}(-\overset{[5]}{\text{C}_6\text{H}_4}\text{Cl}-, -\overset{[5]}{\text{C}_6\text{H}_4}\text{Cl})\text{O}$ , ceinchlorid mit  $\text{P}_2\text{S}_5$ , hellrote Kriställchen, ziemlich ll. in C schwer l. in A., unl. in W., Smp. 196 bis 197°. *Dithiodip*

$\text{S}-\text{CS}-\text{C}_6\text{H}_4-\overset{[4]}{\text{C}}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ , aus Diphenylphtalid mit  $\text{P}_2\text{S}_5$ , zie matische Nadeln, ll. in Ä., Bzl., schwer l. in A., unl. in W bis 162°. *Xanthion*,  $\text{CS}(-\overset{[5]}{\text{C}_6\text{H}_4}-, -\overset{[5]}{\text{C}_6\text{H}_4}-)\text{O}$ , aus Xanthon mit sich als völlig identisch mit dem von C. Graebe und P. R schriebenen Körper. *Dithioxanthon* (*Thioxanthion*),  $\text{CS}(-\overset{[5]}{\text{C}_6\text{H}_4}$  aus Thioxanthon mit  $\text{P}_2\text{S}_5$ , gelbes, gegen 215° unter Zers. s

*1-Thiofluorescein*,  $\text{O}-\text{CO}-\overset{[3]}{\text{C}_6\text{H}_4}-\overset{[4]}{\text{C}}[-\overset{[5]}{\text{C}_6\text{H}_3(\text{OH})}-\overset{[1]}{\text{S}}-\overset{[5]}{\text{C}_6\text{H}_3}(\text{ nach den Angaben von M. Wyler<sup>3)</sup>}, hochrotes, amorphes$

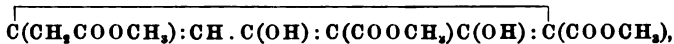
unter Zers. schm. Pulver. *1-Thiofluoresceinbromid*,  $\text{O}-\overset{[3]}{\text{C}_6\text{H}_4}-\overset{[4]}{\text{C}}(-\overset{[5]}{\text{C}_6\text{H}_3}\text{Br}, -\overset{[5]}{\text{C}_6\text{H}_3}\text{Br})\text{S}$ , mittels  $\text{PBr}_5$ , braunes, aus kugelige bestehendes Pulver, ll. in sd. Bzl. und Chlf., unl. in W., Sm

Farbwerke vorm. Meister, Lucius u. Brünig in Verfahren zur Herstellung von Phtaleinfarbstoffen aus Sul des Fluoresceins. [D. R.-P. Nr. 116415]<sup>4)</sup>. — Die durch l Fluoresceins mit den Chloriden der aromatischen Sulfosäure *Sulfosäureester des Fluoresceins* werden mit primären oder Basen der fetten oder aromatischen Reihe umgesetzt. So

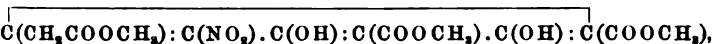
<sup>1)</sup> Inaug.-Dissert. Zürich 1894. — <sup>2)</sup> Ber. 32, 1127; JB. f. — <sup>3)</sup> Ber. 33, 2577—2584. — <sup>4)</sup> Ber. 32, 1688; JB. f. 1899 <sup>5)</sup> Inaug.-Dissert. Zürich 1894. — <sup>6)</sup> Patentbl. 21, 1609.

ch Behandeln des *p*-Toluolsulfosäureesters des Fluoresceins (durch Erhitzen von trockenem Fluorescein mit *p*-Toluolsulfochlorid durch einige Stunden auf 140°, ll. in Bzl., Smp. 163 bis 165°) mit salzsaurem Dimethylamin bei Ggw. von  $\text{ZnCl}_2$  und Kalk bei 220° *Tetramethylrhodamin* neben etwas Rhodol, welches leicht durch kochende NaOH entfernt werden kann. Verwendet man statt des salzsauren Dimethylamins das salzsaure Diäthylamin, so erhält man weit weniger *Tetraäthylrhodamin*, für aber in guter Ausbeute *Diäthylrhodol*. Salzsaures Monoäthylamin zerfällt neben symmetrischem *Diäthylrhodamin Monoäthylrhodol*, das in Alkalien leicht, in Säuren schwerer mit rötlich gelber Fluoreszenz l. Essigsäure fällt die Monoäthylrhodolbase aus ihrer alkalischen Lsg. in Form eines flockigen ziegelroten Niederschlages. Mit salzsaurem Anilin bzw. Anilin und *p*-Toluolsulfosäurefluoresceinester entsteht der in Violamin analoge, wie dieses leicht sulfurierbare Farbstoff. *Oett*.

F. W. Dootson. Kondensation des Acetondicarbonsäure-Dimethylesters. Konstitution der Orcinricarbonsäureester <sup>1)</sup>. — Während Acetondicarbonsäure-Diäthylester erst beim Erhitzen mit Na sich zum Orcinoldicarbonsäure-Triäthylester kondensiert <sup>2)</sup>, findet die analoge Kondensation des *Acetondicarbonsäure-Dimethylesters* schon beim Erhitzen für sich auf 170 bis 180° (unter Abspaltung von Methylalkohol) statt. *Orcinricarbonsäure-Trimethylester*,



nahezu farblose Nadeln, ll. in A., Bzl., Eisessig, wl. in W., Smp. 144 bis 145° (unkorr.). Die verd. wäss. Lsg. gibt mit  $\text{FeCl}_3$  eine dunkelbraune Färbung. Durch Erwärmen mit verd. NaOH wird der Ester verseift zur *Dihydrophenylessigsäure*, deren Pb-Salz,  $(\text{C}_8\text{H}_7\text{O}_4)_2\text{Pb}$ , 2  $\text{H}_2\text{O}$ , analysiert wurde. Mit  $\text{HNO}_3$  (D. 1,40) liefert der Ester glatt und in guter quantitativer Ausbeute *Nitroorcinricarbonsäure-Trimethylester*,



Smp. 157 bis 158° (unkorr.). Der analog dargestellte *Nitrotriäthylester*,  $\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{O}_7\text{N}$ , schm. bei 98 bis 99° (unkorr.). Beide lösen sich in Alkalien in blutroter Farbe. Bei der Verseifung mit verd. wäss. NaOH spaltet der nitrierte Trimethylester  $\text{CO}_2$  ab und liefert *Nitroorcinricarbonsäure*,

$\text{CH}_2\text{COOH}:\text{C}(\text{NO}_2):\text{C}(\text{OH}):\text{CH}:\text{C}(\text{OH}):\text{C}(\text{COOH})$ , Smp. 197 bis 198° (unkorr., Zers.), ll. in W., A., Eisessig, unl. in Bzl., Chlf., P. Ä. Bei der Reduktion mit Sn + HCl oder mit NaOH + Al liefert der Nitrotrimethylester unter Abspaltung von  $\text{CH}_3\text{OH}$  *Dimethyldihydroxyoxindoldicarbonsäure-Dimethylester*,  $\text{C}(\text{CH}_3\text{CO}):\text{C}(\text{NH}):\text{C}(\text{OH}):\text{C}(\text{COOCH}_3):\text{C}(\text{OH}):\text{C}(\text{COOCH}_3)$ , Nadeln, wl. in den üblichen Lsgs.-Mitteln, Smp. 260 bis 265° (unkorr., Zers.). Auch der homologe *Diäthylester*,  $\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{O}_7\text{N}$ , Smp. 235 bis 236° (unkorr., Zers.), wurde durch Reduktion des Nitrotriäthylesters

erhalten. <sup>1)</sup> Chem. Soc. J. 77, 1196—1202. — <sup>2)</sup> Vgl. Cornelius und Pechmann, Ber. 19, 1446; JB. f. 1886, S. 1277f.; Pechmann und Wolman, Ber. 31, 144; JB. f. 1898, S. 1901; Jerdan, Chem. Soc. J. 71, 1106; 75, 808; JB. f. 1907, S. 1938; f. 1899, S. 1882.

<sup>1)</sup> Chem. Soc. J. 77, 1196—1202. — <sup>2)</sup> Vgl. Cornelius und Pechmann, Ber. 19, 1446; JB. f. 1886, S. 1277f.; Pechmann und Wolman, Ber. 31, 144; JB. f. 1898, S. 1901; Jerdan, Chem. Soc. J. 71, 1106; 75, 808; JB. f. 1907, S. 1938; f. 1899, S. 1882.





dimethylphthalsäure<sup>1)</sup>. — Vff. erhielten bei der Oxydation der nach Angaben von G. Grassi<sup>2)</sup> aus dem Santonon gewonnenen *Bisdihydrocarminsäure* mit  $\text{KMnO}_4$  in alkalischer Lsg. ein Gemisch von 2 Säuren, welche durch ihre Ba-Salze getrennt wurden. Das in W. l. Ba-Salz ist dasjenige der *Bis-p-dimethyl-o-carbozimsäure*, das darin als das Ba-Salz der *Bis-p-dimethylphthalsäure*. *Bis-p-dimethyl-carbozimsäure*,  $\text{C}_{24}\text{H}_{22}\text{O}_8$ . *Ba-Salz*,  $\text{C}_{24}\text{H}_{18}\text{O}_8\text{Ba}_2$ , weißer Niederschlag, in W. *Ag-Salz*,  $\text{C}_{24}\text{H}_{18}\text{O}_8\text{Ag}_4$ , unl. in W. *Bis-p-dimethylphthalsäure*,  $\text{H}_{18}\text{O}_8$ . *Ba-Salz*,  $\text{C}_{20}\text{H}_{14}\text{O}_8\text{Ba}_2$ , unl. in W. *Wt.*

C. Liebermann, P. Höring und F. Wiedermann. Über Abkömmlinge der Carminsäure<sup>3)</sup>. — Vff. haben eine Anzahl der Carminre nahestehender und als rein erkennbarer Abkömmlinge untersucht, die empirische Formel der *Carminsäure* festzulegen. Diese ist sehr wahrscheinlich  $\text{C}_{22}\text{H}_{22}\text{O}_{13}$ ; die Carminsäure enthält eine Carboxylgruppe, die  $\text{CO}_2$  abzuspalten vermag. *Carminsäure Salze*: Saures Ag-Salz,  $\text{H}_{21}\text{O}_{13}$ . Ag, kristallinischer, orangefarbener Niederschlag. *Äthylamin*,  $\text{C}_{22}\text{H}_{25}\text{O}_{13}$  ( $\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2$ ), braune, metallglänzende Nadelchen (aus A.), in W. und Ä. *Benzylaminsalz*,  $\text{C}_{22}\text{H}_{22}\text{O}_{13}$  ( $\text{C}_7\text{H}_7\text{NH}_2$ ), Aussehen die letzte Verb. *Hexabenzoylcarminsäure*,  $\text{C}_{22}\text{H}_{16}\text{O}_{13}$  ( $\text{C}_7\text{H}_5\text{O}$ ), aus Carminsäure (2 g) und Benzoylchlorid (5 ccm) bei 70 bis 110°; orangefarbenes Pulver, ll. in Bzl. und Ä. *Dibromcarminsäurehydrobromid*,  $\text{H}_{20}\text{O}_{13}\text{Br}_2$ . HBr, entsteht durch Einw. von Br (10 g) auf eine Lsg. von Carminsäure in 50%iger Essigsäure (50 g) bei —6 bis —1°; wird durch sd. W. und Eisessig in BrH,  $\text{CO}_2$  und Decarboxy-dibromcarmin gespalten; sehr leicht zersetzlich; citronengelbe Kriställchen, unl. in W. *Decarboxy-dibromcarminsäure*,  $\text{C}_{21}\text{H}_{20}\text{Br}_2\text{O}_{11}$ , rote Nadelchen, unl. in kaltem, ziemlich schwer l. in sd. W., färbt die Beizen wie Cochenille, die Färbeeigenschaften der Cochenille beruhen also nicht auf der in dieser Verb. abgespaltenen  $\text{COOH}$ -Gruppe. *Decarboxyhexabenzoyldibromcarminsäure*,  $\text{C}_{21}\text{H}_{14}\text{O}_{11}\text{Br}_2$  ( $\text{C}_7\text{H}_5\text{O}$ ), Darst. wie bei der Hexabenzoylcarminsäure, orangerot, Smp. 160 bis 170° unter Zers., unl. in Alkali. *Decarboxyhexaacetyldibromcarminsäure*,  $\text{C}_{21}\text{H}_{14}\text{O}_{11}\text{Br}_2$  ( $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}$ ), aus Decarboxy-dibromcarminsäure, Essigsäureanhydrid, Na-Acetat. Orangefarbenes Pulver. Vff. geben verbesserte Vorschriften zur Darst. der *Bromcarmine* an. *p-Toluidinsalz* des  $\beta$ -Bromcarmins,  $\text{C}_{11}\text{H}_5\text{O}_4\text{Br}_3$ .  $\text{C}_7\text{H}_5\text{N}$ , Nadeln; die Salze des  $\beta$ -Bromcarmins mit organischen Basen sind zur Verwendung dieser Verb. von  $\alpha$ -Bromcarmin geeignet, da  $\alpha$ -Bromcarmin unter den angegebenen Bedingungen keine Salze liefert. *Schm.*

Pio de Stefani. Versuche, aktive Isomere der Hydro- und der Dihydro-mellithsäure zu erhalten<sup>4)</sup>. — Vf. versuchte vergeblich, verunreinigt des *Penicillium glaucum* und des *Aspergillus niger* bzw. des *Penicillium glaucum* und des *Mucor mucedo* die *Hydro-* und die *Hera-*mellithsäure in optisch-aktive Isomere überzuführen. *Wt.*

<sup>1)</sup> Gazz. chim. ital. 30, II, 122—127. — <sup>2)</sup> Dasselbst 23, I, 58; JB. f. 1893, 367. — <sup>3)</sup> Ber. 33, 149—159. — <sup>4)</sup> Gazz. chim. ital. 30, I, 187.

## Aldehyde.

Société chimique des Usines du Rhone, anc. P. Monnet u. Cartier in Lyon. Verfahren zur Darstellung aromatischer Aldehyde. [D. R.-P. Nr. 107722]<sup>1)</sup>. — Im Verfahren Nr. 101221<sup>2)</sup> ist ein Überschuß des mit  $\text{MnO}_2$  und  $\text{H}_2\text{SO}_4$  behandelten Körpers nicht nötig, hingegen scheint es vorteilhaft, die  $\text{H}_2\text{SO}_4$  zu vermehren.

Farbwerke vorm. Meister, Lucius u. Brünig in Basel. Verfahren zur Darstellung aromatischer Aldehyde. [D. R.-P. Nr. 101221] — Bei der Oxydation aromatischer Dibenzylamine tritt ein Aldehyd ein: 
$$\begin{array}{c} \text{RCH}_2 \\ \text{RCH}_2 \end{array} > \text{NC}_6\text{H}_5 + \text{O} = \text{R} \cdot \text{C} \begin{array}{c} \text{O} \\ \text{H} \end{array} + \text{RCH}_2\text{CHO}$$

Das entstehende monobenzylierte Amin kann auch nach Patent Nr. 101221 in Benzylidinanilin übergehen und dieses durch Mineralsäuren in Amin gespalten werden, so daß man aus dem Dibenzylamin Benzylgruppen als Aldehyd abspalten kann. So erhält man *o*- und *p*-Nitrobenzaldehyd aus Dibenzylanilin, Dibenzyltoluol, Dibenzylxylylin oder aus den Dibenzylverbindungen der Sulfosäuren bzw. aus den entsprechenden *o*- und *p*-Nitroverbindungen.

Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer u. Co. in Elberfeld. Verfahren zur Darstellung von aromatischen Oxyaldehyden. [D. R.-P. Nr. 101333] — Im Verfahren des Patents Nr. 101333<sup>3)</sup> kann das Aldehyd auch wegbleiben. Das so abgeänderte Verfahren führt besonders zur Verwendung von mehrwertigen Phenolen zu günstigen Ergebnissen.

Th. Curtius. Darstellung von aromatischen Aldehyden (s. zugehörigen Säuren mittels Hydrazin<sup>7)</sup>). — Als Davidis Hydrazinhydrat auf Traubenzucker in sehr schwach alkalischer Lösung wirken lassen, glaubte er zu einem Osazon gelangt zu sein. 4 Moll. Benzhydrazid mit 1 Mol. Glucose in Rk. getreten. Curtius, Pinkus, welcher auf Veranlassung von E. Fischer die Rk. durchführte, welche mit der Entstehung der Phenyllosazone im Widerspruch stand, wiederholte, sollte nun bei dieser Rk. ein Gemisch von Benzaldehyd und des Glyoxals und des Methylglyoxals, hervorgegangen durch Spaltung des Zuckermol., entstehen. Vf., der jetzt den Versuch wiederholt, zeigt, daß weder das eine, noch das andere genannte Rk.-Produkt, sondern vielmehr *Benzalbenzoylhydrazin*,  $\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{ON}_2 = \text{C}_6\text{H}_5\text{CONH.N:CH.C}_6\text{H}_5$ , vom Smp. 204 bis 205° resultiert, welches sehr leicht aus Benzaldehyd und Benzhydrazid in wässriger Lösung werden kann. Beim Kochen mit verd.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  wird Benzalbenzoylhydrazin gespalten:  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CONH.N:CH.C}_6\text{H}_5 + 2\text{H}_2\text{O} = \text{C}_6\text{H}_5\text{COCHO} + \text{C}_6\text{H}_5\text{CHO}$ . Der Zucker ist nun, wie weitere Versuche zeigen, bei obiger Rk. gar nicht nötig, sondern es ist eine Rk. des Benzalazids in alkalischer Lsg. für sich, wobei das Säurehydrazid durch den Verbrauch des Hydrazins Selbstreduktion erfährt. Es sind

<sup>1)</sup> Patentbl. 21, 218. — <sup>2)</sup> Daselbst 20, 77; vgl. JB. f. 1897, S. 2107. — <sup>3)</sup> Patentbl. 21, 712. — <sup>4)</sup> Vgl. JB. f. 1897, S. 2107. — <sup>5)</sup> Patentbl. 21, 712. — <sup>6)</sup> Daselbst 20, 77; vgl. JB. f. 1899, S. 1894. — <sup>7)</sup> Ber. 33, 210.

<sup>8)</sup> Ber. 29, 2310; vgl. JB. f. 1896, S. 993.



ssung des Vfs. von Melsbach tertiäre Hydrazone,  $R \cdot CONH \cdot N$  (R, dargestellt und durch Dest. mit verd.  $H_2SO_4$  in die zugehörigen Aldehyde übergeführt worden. In alkalischer Lsg. gehen nach Melsbach die Säurehydrazide schließlich in Aldazim über. Tr.

Johannes Thiele und Ernst Winter. Über Oxydationen bei Gegenwart von Essigsäureanhydrid und Schwefelsäure<sup>1)</sup>. — Als Vff. oxydierte aromatische Verbb. in Ggw. von Essigsäureanhydrid und  $O_2$  oxydierten, ging  $CH_3$  in  $CHO$  über und es resultierte das Diacetat des entsprechenden Aldehyds. o- und p-Nitrotoluol geben unter diesen Bedingungen o- und p-Nitrobenzaldehyddiacetat, aus p-Kresylat entsteht p-Oxybenzaldehydtriacetat, aus Trioxytoluol das Pentaacetat des Oxyhydrochinonaldehyds, während die drei Xylole die Tetraacetate der drei Phtalaldehyde geben. Durch Verseifen solcher Acetate gewinnt man die freien Aldehyde. Das angewandte Oxydationsverfahren beruht darin, daß die zu oxydierende Substanz in einem Gemisch von Essigsäureanhydrid und konz.  $H_2SO_4$  gelöst und bei niedriger Temperatur unter heftigem Rühren allmählich mit fester  $CrO_3$  versetzt wurde. Wird die Reaktionsmasse durch gebildetes  $Cr_2(SO_4)_3$  zu zäh, so verd. man mit Eisessig. Nach beendeter Rk. gießt man auf Eis, wobei die Aldehydacetate meist ausfallen. Muß man sie ausäthern, so entfernt man aus dem Ätherextrakt die Essigsäure mit  $Na_2CO_3$ . p-Nitrobenzaldehyddiacetat,  $C_{11}H_{11}O_6N = NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH(OCOCH_3)_2$ , weiße Prismen (aus A.), Smp. 125°. o-Nitrobenzaldehyddiacetat,  $C_{11}H_{11}O_6N$ , weiße Prismen (aus Ligroin), Smp. 87 bis 88°. p-Oxybenzaldehydtriacetat,  $C_{13}H_{14}O_6 = CH_3CO \cdot C_6H_4 \cdot CH(OCOCH_3)_2$ , wird aus p-Kresylacetat,  $C_9H_{10}O_2$  (farbloses Sdp. 208 bis 209°), durch obige Reaktion erhalten. Das Aldehydacetat bildet breite, schiefe abgeschnittene Prismen (aus Ligroin), Smp. 94 bis 94°. Trioxylbenzaldehydpentaacetat,  $C_{17}H_{18}O_{10} = (CH_3CO \cdot O)_3 \cdot H_2CH(OCOCH_3)_2$ , weiße, verfilzte Nadeln, Smp. 130°. Dieser aus Trioxyltoluolacetat gewonnene Körper läßt sich auch durch Behandlung von Gattermann und Koebner<sup>2)</sup> beschriebenen Oxyhydrochinonaldehyds mit Essigsäureanhydrid und  $H_2SO_4$  gewinnen. Terephtalaldehyddiacetat,  $C_{16}H_{16}O_6 = C_6H_4[CH(OCOCH_3)_2]_2$ , weiße Blättchen (aus A.), Smp. 164°. Durch Kochen mit verd.  $HCl$  entsteht aus dem Tetraacetat der bei 115 bis 116° schm. Terephtalaldehyd,  $C_8H_6O_2$ . Isophtalaldehydtetraacetat,  $C_{16}H_{18}O_8$ , farblose Prismen (aus Methylalkohol), Smp. 100°. Kochen des Acetats mit verd.  $HCl$  liefert den bei 89° schm. Isophtalaldehyd,  $C_8H_6O_2$ . o-Phtalaldehydtetraacetat,  $C_{16}H_{18}O_8$ , kleine, bei 133° schm. Kristalle (aus Methylalkohol). Destilliert man das Tetraacetat im Dampfstrom in Ggw. 5%iger  $H_2SO_4$  und schüttelt das mit  $Na_2SO_4$  gesättigte Destillat mit Essigäther aus, so geht in letzteren o-Phtalaldehyd,  $C_8H_6O_2$ , ein und wird aus einem Gemisch von Ligroin und P. Ä. in gelblichen, schwach nach Benzaldehyd riechenden Kristallen Smp. 55 bis 56° erhalten. Der Aldehyd ist ll. in W. Die mit einigen Tropfen  $NH_3$  versetzte wäss. Lsg. färbt sich beim Ansäuern mit Essigsäure tief dunkelviolett und scheidet gleich darauf unter Entfärbung der Lsg. einen tiefblauschwarzen, sehr voluminösen Niederschlag ab. Einw.

<sup>1)</sup> Ann. Chem. 311, 353—362. — <sup>2)</sup> Ber. 32, 282; vgl. JB. f. 1899, 894.

von  $\text{NH}_2\text{OH}$  auf o-Phtalaldehyd führt zu der schon von M. beschriebenen Verb.  $\text{C}_8\text{H}_6\text{O}_2\text{N}_2$  (Smp.  $251^\circ$  unter Zers.). Die weißen Nadeln (aus A.) erhaltene Verb. enthält 2 H-Atome, das zu erwartende Dioxim.

Jos. Hanuš. Quantitative Bestimmung der Aldehyde (Hydrazine<sup>1)</sup>). — Vf. hat verschiedene Methoden zur Bestimmung von Aldehyden ausprobiert und schließlich, um eine möglichst quantitative Bestimmung von Vanillin zu erreichen, das Verhalten desselben gegen Hydrazine geprüft. Benzoylhydrazon des Vanillins,  $\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{O}_2\text{N}_2$ , aus wäss. Lsg. nicht quantitativ gefällt. Lange, weiße Nadeln, Smp.  $124,5^\circ$ . Nicht zu gebrauchen ist ferner die Abscheidung des Vanillins als Benzylphenylhydrazon, da sich A. zum Auswaschen nicht löst und W. aus der alkoh. Lsg. auch Hydrazin abscheidet. Für die quantitative Bestimmung ist das Diphenylhydrazon, da es beim Filtrieren durch Filter geht. Das  $\alpha$ -Naphthylhydrazon,  $\text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{O}_2\text{N}_2$  (kugelig, Smp.  $140^\circ$ ), ist im Goochtiiegel schwer zu filtrieren und zu waschen. Durch  $\beta$ -Naphthylhydrazinchlorhydrat läßt sich das Vanillin aus wäss. Lsg. bei fünfstündigem Stehen quantitativ als  $\beta$ -Naphthylhydrazon,  $\text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{O}_2\text{N}_2$ , abscheiden. Dasselbe bildet mehr oder weniger Kristalle vom Smp.  $179$  bzw.  $182^\circ$ . Bei der quantitativen Bestimmung des Hydrazon im Goochtiiegel gesammelt, mit heißem W. gewaschen, dann bei  $90^\circ$  getrocknet. Das Vanillindiphenylhydrazon,  $\text{C}_{20}\text{H}_{18}\text{O}_2\text{N}_2$ , wird unvollkommen abgeschieden und zers. sich beim Trocknen. Vorzüglich eignet sich zur quantitativen Bestimmung das p-Naphthylhydrazon,  $\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{BrO}_2\text{N}_2$ , Kristalle (aus Xylol), Smp.  $145,5^\circ$ . Für die quantitative Bestimmung läßt man die Komponenten in wäss. Lsg. aufeinander einwirken, sammelt im Goochtiiegel und trocknet. Etwa vorhandene Vanillinsäure beeinflusst diese Bestimmung nicht.

A. Haller. Über eine neue Reaktion, welche gewisse Aldehyde gegenüber Natriumborneol zeigen<sup>2)</sup>. — Nach C. stehen beim Erhitzen von Benzaldehyd mit  $\text{CH}_3\text{ONa}$  Benzylidenborneol, der Methyl-, sowie der Benzylester der Benzoësäure. Um zu untersuchen, ob nun Benzaldehyd und Borneolnatrium miteinander reagieren, versetzte die Komponenten in P. Ä. zusammen. Die Mischung erwärmte sich, bei, nach beendigter Rk. neutralisiert man mit Eisessig, entfernt aus der äth. Fl. mittels  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  die Benzoësäure und verdunstet dann das Rk.-Prod. Hierbei geht erst Borneol, dann ein dickflüssiges, gleitendes Öl und schließlich kristallinischer Benzylidenborneol. Derselbe schm. bei  $95$  bis  $96^\circ$ . Denselben Benzylidenborneol erhielt Vf. in folgenden Umsetzungen im Drehungsvermögen ( $[\alpha]_D + 424,53$  bis  $+ 437,5$ , wäss. Lsg.) erhielt Vf., als er als Ausgangsmaterial 1. künstliches Borneol, das etwas Isoborneol enthielt, 2. ein fast reines Isoborneol und 3. ein drehendes Borneol wählte. Bei der genannten Rk. geht Natriumborneol in Natriumcampher über, und letzterer kondensiert sich mit Benzaldehyd zu Benzylidenborneol. Der bei dieser Umsetzung frei werdende H führt möglich Benzaldehyd in Benzylalkohol über. Vf. hat auch andere Aldehyde mit 1-Borneol einwirken lassen. 1-o-Methoxybenzylidenborneol.

<sup>1)</sup> Zeitschr. Unters. Nahrungs- u. Genußm. 3, 531—537.  
<sup>2)</sup> rend. 130, 688—691.

*cylicidencampher*), aus Methylsalicylaldehyd bereitet, Smp. 93 bis 94°,  $n_D^{20} = 1.414^{\circ} 58'$ . *l-p-Methoxybenzylidencampher* (*l-Anisylidencampher*), Smp. 125°,  $[\alpha]_D^{20} = 528^{\circ} 17'$ . *l-Piperonylidencampher*, feine, bei 159,5° schmelzende Nadeln,  $[\alpha]_D^{20} = 393^{\circ} 8'$ . Diese Rk. soll noch auf andere Alkohole, besonders cyclische Körper, ausgedehnt werden.

Tr.

P. N. Raikow. Doppelverbindungen von aromatischen Aldehyden mit aromatischen Estern mit Orthophosphorsäure<sup>1)</sup>. — Als Vf. zwecks Polymerisation von *Benzaldehyd* denselben mit konz.  $H_3PO_4$  in einer verschlossenen Flasche 10 Tage belichtete, war das flüssige Gemisch in eine kristallinische Masse verwandelt, in der wohl eine ähnliche Doppelverbindung vorliegt, wie sie Klages bei gewissen Ketonen beobachtet hat. Bei den verschiedenen vom Vf. geprüften Aldehyden der Fett- und Aromatreihe gaben Form-, Acet-, Valer-, Önanth-, Zimt- und Cuminaldehyd bei der Doppelverb. mit  $H_3PO_4$ , während solche leicht mit *Benzaldehyd* zu *Anisaldehyd* erhalten wurden. Aldehyde, bei denen das o-H-Atom substituiert ist, zeigen diese Rk. nicht, während ein Substituent in p-Stellung die Aktivität des Aldehyds nicht aufhebt. Salicylaldehyd reagiert demnach nicht, wohl aber Anisaldehyd. Daß bei der genannten Rk. aber nicht die chemische Natur des Aldehyds maßgebend ist, beweist der Versuch, daß alle drei Nitrobenzaldehyde mit  $H_3PO_4$  nicht reagieren. Bei der *Benzoësäureestern* gab nur *Methylbenzoat* mit  $H_3PO_4$  eine kristallinische Verb. Vf. hat schließlich noch eine Reihe anderer aromatischer Aldehyde in ihrem Verhalten gegen  $H_3PO_4$  geprüft und kommt hierbei zu dem Schlusse, daß die Aktivität der aromatischen Aldehyde, Ketone und Ester gegen  $H_3PO_4$  nur durch die aromatisch gebundene CO-Gruppe bedingt ist.

Tr.

O. Herzog und O. Kruh. Über einige Kondensationsversuche von Isobutyraldehyd mit aromatischen o-Aldehyden<sup>2)</sup>. — Läßt man auf Isobutyraldehyd Isobutyraldehyd in Ggw. von wäss. konz.  $K_2CO_3$ -Lösung wirken, so gelangt man über eine gelbe Kaliumverb. zu einer dickflüssigen, zähen Verb.  $C_{11}H_{14}O_3 = OH.C_6H_4.CH.OH.C(CH_3)_2COH$ . Bei der zur Eisessigsäure der genannten Aldehyde  $1/20$  Vol. konz. HCl gegeben wurde, konnte nach mehrtägigem Stehen, nach vorheriger Neutralisation mit  $CaCO_3$ , sowie Verdünnen mit W. durch Ä. dieselbe Verb.  $C_{11}H_{14}O_3$  abgeschieden werden. Der Ä. wird im Vakuum verdunstet. Oxim,  $C_{11}H_{15}O_3N$ , dickflüssiger, hellgelber Rückstand. Das Aldol mit Al- bzw. Na-Amalgam reduziert, gelang nicht. Oxydation des Aldols mit  $KMnO_4$  in Pyridinlösung lieferte neben einem großen Teil unangegriffener Substanz nicht die erwartete Oxyssäure, sondern die den aldolbildenden Aldehyden entsprechenden Säuren. Analog verlief die Oxydation mit  $KMnO_4$  in Ggw. von  $Na_2SO_4$ . Bei der Oxydation des Aldols mit  $CrO_3$  in Eisessig entstand vermutlich *o-Isopropoxyphenon*,  $C_{10}H_{12}O_2$  (farblose, sechseckige, bei 64 bis 66° schmelzende Tafeln). Als Vf. alkoh. KOH auf ein Gemisch von Salicylaldehyd und Isobutyraldehyd reagieren ließ, bildete sich Salicylaldehyd-Aldol, und der Isobutyraldehyd ging in das Glycol,  $CH(CH_3)_2CHOH.CH_2OH$ , über. Zu Glycolen von der Formel  $R.O.C_6H_4.CH_2OH$  gelangte Vf., als er  $6\frac{1}{2}\%$ iges alkoh. KOH auf ein Gemisch von Isobutyraldehyd und Äthyl- bzw. Methyläther des Salicyl-

<sup>1)</sup> Chemikerzeit. 24, 367—368. — <sup>2)</sup> Wien. Akad. Ber. 109, II b, 867—882.

*aldehyds* einwirken ließ. Hierbei resultierte die *Verb.*  $C_{13}H_{10}$  zähflüssiges Prod., Sdp.<sub>16</sub> 203 bis 205° bzw. die *Verb.*  $C_{17}H_{14}$  185 bis 186°). Die diesen beiden Verbb. entsprechende  $C_{17}H_{14}O_5$  bzw.  $C_{16}H_{12}O_5$ , bilden farblose Öle vom Sdp.<sub>17</sub> 187° bzw. Sdp.<sub>18</sub> 187°. Ein *Glycol*,  $C_{11}H_{15}O_4N = NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2OH$ , entsteht bei Einw. von alkoh. KOH auf ein Gemisch *benzaldehyd* und Isobutyraldehyd. Derbe, gelbliche Kristall. Ein bei 190 bis 193° unter Zers. schm. *Aldol*,  $C_{13}H_{18}O_3$ , wenn man auf das Äthylderivat des Salicylaldehyds Isobutyropottaschelsg. reagieren läßt. Die Reduktion dieses Aldols mit Al-Amalgam führte zum *Glycol*,  $C_{13}H_{20}O_3$  (Sdp.<sub>14</sub> 198°).

Gilbert Thomas Morgan. Einwirkung von aromatischen Aldehyden auf Derivate von  $\beta$ -Naphthylamin<sup>1)</sup>. — Läßt man Äthylamin in Eisessigsig. mit Benzaldehyd stehen, so tritt allmählich im Sinne der Gleichung  $3C_6H_5CHO + 2C_{10}H_7NH_2 \cdot C_2H_5 = 3C_6H_5CH_2OH + H_2O$  ein. Diese *Verb.*  $C_{45}H_{42}O_2N_2 = C_6H_5CH[OCH(C_6H_5)C_{10}H_7]_2$  bildet farblose, glänzende Blättchen vom Smp. 141°. In alkoh. Lsg. blaue Fluorescenz. In dieser *Verb.* kann ein Molekül nicht mit dem Naphtalinkern verbunden sein, da sie leicht durch Säuren in ihre Komponenten gespalten wird. Das bei der Einwirkung von HCl resultierende Äthyl- $\beta$ -naphthylamin wurde durch Überführung in das bei 162 bis 163° schm. *p*-Nitrobenzolzäthyl- $\beta$ -naphthylamin,  $C_6H_4 \cdot N_2 \cdot C_{10}H_6NHC_2H_5$ , charakterisiert. In warmer Eisessigsig. löst sich die *Verb.*  $C_{45}H_{42}O_2N_2$  durch Phenylhydrazin unter Bildung von Phenylhydrazon und Äthyl- $\beta$ -naphthylamin zerlegt. Durch Einwirkung der *Verb.*  $C_{45}H_{42}O_2N_2$  mit Äthyl- $\beta$ -naphthylamin konnte Phenylmethan nicht erhalten werden. Mit Benzaldehyd gaben die Derivate des  $\beta$ -Naphthylamins gefärbte Anhydrobasen. So erhielt man aus Eisessigsig. aus 1-Brom-2-naphthylamin und Benzaldehyd das 1-brom-2-naphthylamin,  $C_{17}H_{13}NBr = C_{10}H_6Br \cdot N : CH \cdot C_6H_5$ , gelbe Prismen (aus P. Ä.), Smp. 93 bis 94°. Dieses lagert Hydrocyanid,  $C_{17}H_{13}NBr \cdot CH(CN) \cdot C_6H_5$ , farblos, bei 92° schmelzend. Cuminylden-1-brom-2-naphthylamin, schwefelgelbe, bei 110° schmelzende Nadeln. Hydrocyanid,  $C_{21}H_{19}N_2Br$ , farblos, bei 110° schmelzende Blättchen. *p*-Hydroxybenzyliden-1-brom-2-naphthylamin, hellgelbe, bei 189 bis 190° schmelzende Blättchen. Hydrocyanid, rhombische Platten, die sich bei 143 bis 144° zers. *o*-Hydroxybenzyliden-1-brom-2-naphthylamin (schon bekannt, Smp. 144°) bildet ein Hydrocyanid vom Smp. 152°. *p*-Methoxybenzyliden-1-brom-2-naphthylamin, hellgelbe, bei 107° schmelzende Blättchen. Hydrocyanid,  $C_{19}H_{15}N_2O$ , Nadeln, die beim raschen Erhitzen bei 150 bis 151° schmelzen. 1-brom-2-naphthylamin,  $C_{10}H_7NBr$ , goldgelbe Nadeln, Smp. 142 bis 143°. 1-chlor-2-naphthylamin,  $C_{17}H_{13}NCl$ , hellgelbe, bei 98 bis 99° schmelzende Hydrocyanid,  $C_{18}H_{13}N_2Cl$ , kleine, bei 76 bis 77° schmelzende Cuminylden-1-chlor-2-naphthylamin,  $C_{20}H_{18}NCl$ , braungelbe, bei Smp. 85°. Hydrocyanid,  $C_{21}H_{18}N_2Cl$ , durchscheinende, farblose

<sup>1)</sup> Chem. Soc. J. 77, 1210—1219.



m. Blätter. *Cinnamyliden-1-chlor-2-naphtylamin*,  $C_{19}H_{14}NCl$ , goldgelbe Nadeln, Smp. 133 bis 134°. *Hydrocyanid*,  $C_{20}H_{15}N_2Cl$ , farblose, 155 bis 156° schm. Blätter. *p-Hydroxybenzyliden-1-chlor-2-naphtylamin*, hellgelbe, bei 191° schm. Blätter. *Hydrocyanid*, farblose, rhombische Platten, Smp. 151 bis 152°. *p-Methoxybenzyliden-1-chlor-2-naphtylamin*, gelbe, bei 116 bis 117° schm. Blätter), *Hydrocyanid*,  $C_{19}H_{15}ONCl$ , weiße, 132° schm. Nadeln. *o-Hydroxybenzyliden-1-chlor-2-naphtylamin*, orangefarbene, tafelförmige, bei 152 bis 153° schm. Prismen. *Hydrocyanid*, weiße Blätter, die unter vorherigem Dunkelwerden bei 148° schm. Um den Einfluß der  $NO_2$ -Gruppe zu prüfen, wurden folgende Verbb. dargestellt, die aber HCN nicht addierten. *o-Nitrobenzyliden-1-brom-2-naphtylamin*,  $C_{17}H_{11}O_2N_2Br$ , goldgelbe, bei 137 bis 138° schm. Nadeln. *Nitrobenzyliden-1-brom-2-naphtylamin*, Smp. 154 bis 155°. *o-Nitrobenzyliden-1-chlor-2-naphtylamin*,  $C_{17}H_{11}O_2N_2Cl$ , goldgelbe, bei 142° schm. Nadeln. *p-Nitrobenzyliden-1-chlor-2-naphtylamin*, goldgelbe, bei 151° schm. Platten. Tr.

M. Rogow. Über die Einwirkung von  $\beta$ -Naphtol auf Aldehyde<sup>1)</sup>. — hat, da über die Zus. derartiger Kondensationsprodd. in der Literatur verschiedene Meinungen existieren, die Einw. von Aldehyden auf Phenole nochmals einer Untersuchung unterzogen. Die Kondensation wurde entweder durch Erhitzen der Komponenten mit Essigsäure im Rohr auf 200° oder durch Kochen der essigsauren Lsg. in Ggw. von wenig  $H_2SO_4$  in runden Gefäßen ausgeführt. Aus *Vanillin* und  $\beta$ -Naphtol entstand hierbei die Verb.  $C_{28}H_{20}O_3 = [C_6H_5(OCH_3)(OH)COH + 2C_{10}H_7(OH-H_2O)]$ , Prismen (aus Eisessig), Smp. 211°. *Piperonal* und  $\beta$ -Naphtol geben die Verb.  $C_{28}H_{18}O_3$ , sechskantige Tafeln (aus Eisessig), Smp. 237°. *Cuminol* und  $\beta$ -Naphtol liefern die Verb.  $C_{30}H_{24}O$ , mikroskopische Täfelchen, Smp. 180°. Aus *Anisaldehyd* und  $\beta$ -Naphtol bildet sich die Verb.  $C_{28}H_{20}O_2$ , sechskantige Täfelchen, Smp. 208°. *Salicylaldehyd* gibt mit  $\beta$ -Naphtol die Verb.  $C_{27}H_{18}O_2$ , langgestreckte, bei 208° schm. Stäbchen. Tr.

R. von Walther und A. Wetzlich. Über die Einwirkung von Aldehyden auf Phenylessigsäure und Benzylcyanid und einige Abkömmlinge derselben zur Erzeugung von Stilben und Stilbenderivaten<sup>2)</sup>. — durch Erhitzen von Aldehyden mit Phenylessigsäure und ihren Derivaten entstehen nicht Zimtsäuren, sondern *Stilbene*. Die Vff. haben ferner die *Meyersche Kondensation*<sup>3)</sup> von Aldehyden mit Cyaniden auf substituierte Benzylcyanide und Benzaldehyde ausgedehnt. Die entstehenden Cyanide lassen sich aber in der Mehrzahl der Fälle nicht zu den substituierten Zimtsäuren verseifen. *Experimentelles*. *Stilben*,  $C_6H_5.CH:CH.H_5$ , aus Benzaldehyd und *Phenylessigsäure* im Rohr bei 250° (unter Ausschuß von Eisen), Ausbeute 20 Proz. Beim Erhitzen der Ingredienzien unter normalem Druck ist die Ausbeute schlecht. Große Blätter und Platten, Smp. 124°. *Stilbendibromid*,  $C_6H_5.CHBr.CHBr.C_6H_5$ , aus Stilben und der berechneten Menge Br in Ä., Smp. 237°. Liefert beim Kochen mit  $AgNO_3$  in Eisessig *Hydrobenzoinidinitrat*, mit Silberacetat *Hydrobenzoinidacetat*. Phenylhydrazin regeneriert Stilben. *Hydrobenzoinidinitrat*,  $C_6H_5.CH(ONO_2).CH(ONO_2)C_6H_5$ , mikrokristallinisches Pulver,

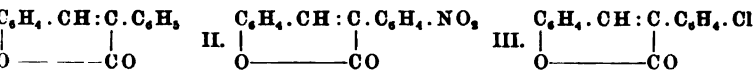
<sup>1)</sup> Ber. 33, 3535—3538. — <sup>2)</sup> J. pr. Chem. [2] 61, 169—198. — <sup>3)</sup> Ann. Chem. 250, 147; vgl. JB. f. 1889, S. 652 u. 659.

Smp. 132°. *p*-Methoxystilben,  $\text{CH}_3 \cdot \text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ , Aldehyd und Phenyllessigsäure im Rohr bei 240°, Ausbeute Blättchen aus Eisessig, Smp. 136°. *p*-Methoxystilbendibromid,  $\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CHBr} \cdot \text{CHBr} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ . Die Addition von Br erfolgt leicht in Lsg. Feine, seideglänzende Nadeln aus Eisessig, Smp. 177°. *p*-Nitrostilben,  $\text{C}_3\text{H}_7 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ , aus Cuminaldehyd und Phenyllessigsäure im Rohr bei 300°. Große, weiße Blätter aus Eisessig, Smp. 177°. *propylstilbendibromid*,  $\text{C}_3\text{H}_7 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CHBr} \cdot \text{CH} \cdot \text{Br} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ , Smp. 177°. Salicylaldehyd gibt mit Phenyllessigsäure und Natriumacetat noch keine faßbare Menge o-Oxystilben, sondern nur geringe Mengen einer bei etwa 137° schmelzenden Substanz und etwas *Phenylcumarin* aus Eisessig, Smp. 140,5°. Dieses ist auch das Hauptprodukt aus Benzaldehyd und Phenyllessigsäure für sich auf 275° erhitzt. *p*-Zimtsäure,  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH} : \text{C}(\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NO}_2) \cdot \text{COOH}$ , aus Benzaldehyd und Phenyllessigsäure im Rohr bei 205°. Glasglänzende Nadeln, Smp. 140°. Das II. Ammonsalz gibt mit  $\text{AgNO}_3$  das Silbersalz  $\text{C}_{15}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_4$ , mit  $\text{CuSO}_4$  einen hellgrünen, mit Bleiacetat einen flockigen, mit  $\text{FeSO}_4$  einen hellen, flockigen und mit  $\text{FeCl}_3$  einen gelblichen Niederschlag. *p*-Nitrophenylzimsäureäthylester,  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH} : \text{C}(\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NO}_2) \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5$ , aus der Säure und A. beim Einleiten von  $\text{HCl}$ -Gas in A., Smp. 86°. Der Methylester entsteht auf analoge Weise aus A., Smp. 104°. — *p*-Methoxy-*p*-nitrophenylzimsäure, aus Benzaldehyd und *p*-Nitrophenyllessigsäure erwartet wurde, entsteht aber nicht, sondern stets *p*-Methoxy-*p*-nitrostilben,  $\text{CH}_3 \cdot \text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NO}_2$ . Dasselbe wird auch aus dem Aldehyd und der Säure bei 210° im Rohr erhalten. Goldgelbe, glänzende Blättchen aus Eisessig, Smp. 133°. *p*-Nitrostilben,  $\text{C}_3\text{H}_7 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NO}_2$ , aus Cuminaldehyd und *p*-Nitrophenyllessigsäure bei 210° im Rohr. Dunkelgelbe, glänzende Blättchen aus Eisessig, Smp. 132°. *p*-Nitrophenylcumarin, aus Salicylaldehyd und *p*-Nitrophenyllessigsäure im Rohr bei 220° erhalten. Gelbe Kristalle aus Pyridin, Smp. 262°. *Kondensation von p-cyanid und p-Chlorphenyllessigsäure*. Das *p*-Chlorbenzylcyanid,  $\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CN}$ , als Einwirkungsprodukt von Cl auf Toluol in der Kälte und durch das Weiterchlorieren in der Siedehitze nie rein zu gewinnen, sondern o-Verb. zugegen ist. — *p*-Chlorbenzylcyanid,  $\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NCl} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CN}$ . Kochen des Chlorids mit überschüssigem KCN in A. (90°) Prismatische Nadeln (unter +10°), Sdp. 265 bis 267°. Konstante Schmelztemperatur. Leicht mit aromatischen Aldehyden bei Ggw. von Spuren  $\text{C}_2\text{H}_5\text{ONa}$  zu *p*-Chlorphenylzimsäurenitril,  $\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH} : \text{C}(\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{Cl}) \cdot \text{CN}$ , aus *p*-Chlorbenzylcyanid und Benzaldehyd bei Ggw. von Spuren  $\text{C}_2\text{H}_5\text{ONa}$  erhalten. Lose Prismen aus A., Smp. 112,5°. *p*-Methoxy-*p*-chlorphenylzimsäurenitril,  $\text{CH}_3 \cdot \text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH} : \text{C}(\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{Cl}) \cdot \text{CN}$ , aus Anisaldehyd und *p*-Chlorbenzylcyanid. Breite Prismen aus A., Smp. 127,5°. *p*-Methoxy-*p*-nitrophenylzimsäurenitrildibromid,  $\text{CH}_3 \cdot \text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CHBr} \cdot \text{CBr}(\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{Cl}) \cdot \text{CN}$ , in Ä. erhalten. Seideglänzende Prismen aus Eisessig, Smp. 164°. *p*-Chlorphenylacrylsäurenitril,  $\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{O} \cdot \text{CH} : \text{C}(\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{Cl}) \cdot \text{COOH}$ , gelbe, lange, samtartige Nadeln aus verd. A., Smp. 80°. *p*-Methylendioxyzimsäurenitril,  $\text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_3 \cdot \text{CH} : \text{C}(\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{O}) \cdot \text{CN}$ , aus Piperonal und *p*-Chlorbenzylcyanid. Prismatische Aggregate.



p. 165°.  $\alpha$ -Phenylmethylenedioxyzimtsäurenitril,  $\text{CH}_2 < \text{O} > \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{CN}$ , aus Piperonal und Benzylecyanid. Kristalle aus A., Smp.

2°. *p*-Nitrophenylmethylenedioxyzimtsäurenitril,  $\text{CH}_2 < \text{O} > \text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2) \cdot \text{CH}(\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2)\text{CN}$ , aus Piperonal und *p*-Nitrobenzylecyanid. Gelbe Nadeln aus viel sd. A., Smp. 187°. *p*-Chlorphenyl-*o*-nitrozimtsäurenitril,  $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_3(\text{Cl}) \cdot \text{CH} : \text{C}(\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl})\text{CN}$ , aus *o*-Nitrobenzaldehyd und *p*-Chlorbenzylecyanid. Hellgrüne, seidenartige Aggregate, Smp. 161°.



*Chlorphenyl-m-nitrozimtsäurenitril*,  $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_3(\text{Cl}) \cdot \text{CH} : \text{C}(\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl})\text{CN}$ , aus *m*-Nitrobenzaldehyd und Chlorbenzylecyanid. Hellgelbe, breite, prismatische Tafeln aus Eisessig, Smp. 191°. *p*-Chlorphenyl-*p*-nitrozimtsäurenitril,  $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH} : \text{C}(\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl})\text{CN}$ , aus Nitrobenzaldehyd und Chlorbenzylecyanid. Gelbe, feine Nadeln aus Eisessig, Smp. 166°. *p*-Chlorphenylisopropylzimtsäurenitril,  $\text{C}_3\text{H}_7 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH} : \text{C}(\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl})\text{CN}$ , aus Anilinol und *p*-Chlorbenzylecyanid. Feine, perlmutterglänzende Blätter oder zwillingsförmige Tafeln aus A., Smp. 126°. *p*-Chlorphenyl-*p*-methoxymonobromzimtsäurenitril,  $\text{CH}_3 \cdot \text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_3\text{Br} \cdot \text{CH} : \text{C}(\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl})\text{CN}$ , aus Bromanisaldehyd und *p*-Chlorbenzylecyanid. Mikrokristallinische Masse aus A., Smp. 164°. *Isonitro-o-p-chlorbenzylecyanid*,  $\text{Cl} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{C}(\text{NOH})\text{CN}$ , aus Amylnitrit und *p*-Chlorbenzylecyanid entsteht durch alkoh.  $\text{C}_2\text{H}_5\text{ONa}$  Na-Salz, welches durch Säuren bei 0° zers. wird. Feine, weiße Nadeln, Smp. 110°. *Benzylidenbenzylecyanid* und die oben erwähnten Derivate werden durch die gewöhnlichen Mittel nicht verseift. Der einzige Fall der Verseifung wurde bei dem aus Benzylecyanid und Salicylaldehyd bei 240° gebildeten Phenylcumarin beobachtet, wobei das bei der Rk. gebildete W. verseifend wirkte. *p*-Chlorbenzylecyanid wird durch konz. KOH zu *p*-Chlorphenylelessigsäure,  $\text{Cl} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOH}$ , verseift. Nadeln, Smp. 105°. *p*-Chlorphenylelessigsäureäthylester,  $\text{Cl} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COO} \text{C}_2\text{H}_5$ , feine, weiße Nadeln, Smp. 32°, Sdp. 260°. *Methylester*, Fl., Sdp. über 200°. — *p*-Chlorstilben,  $\text{Cl} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ , aus *p*-Chlorphenylelessigsäure und Benzaldehyd im Rohr bei 300° (20 Stdn.). Weiße Blätter aus Eisessig, Smp. 129°. *p*-Methoxy-*p*-chlorstilben,  $\text{CH}_3 \cdot \text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}$ , aus Anisaldehyd und *p*-Chlorphenylelessigsäure. Ins Violette übergehende Blättchen, Smp. 177,5°. *p*-Methoxy-*p*-chlorstilbendibromid,  $\text{CH}_3 \cdot \text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_3(\text{Br})_2 \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}$ , durch Br in Ä. gebildet. Wird durch Eisessig zers. *p*-Chlorphenylcumarin (III), aus Salicylaldehyd und *p*-Chlorphenylelessigsäure im Rohr bei 300° (20 Stdn.). Rötliche Prismen aus Eisessig, Smp. 184°. *p*-Methoxymonobromstilben,  $\text{CH}_3 \cdot \text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_3\text{Br} \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ , aus Bromanisaldehyd vom Smp. 52° und Phenylelessigsäure bei 220° im Rohr (24 Stdn.). Glänzende Blätter aus A., Smp. 138°. *p*-Chlorphenyl-*o*-nitrobenzaldehyd und Monobromsalicylaldehyd reagieren mit Phenyl- und Chlorphenylelessigsäure nicht.

Bsch.

J. H. Ziegler in Zürich. Verfahren zur Darstellung von Aldoximen aromatischen Reihe. [D. R.-P. Nr. 114 195<sup>1)</sup>]. — Die Aldehyd- bzw.

<sup>1)</sup> Patentbl. 21, 1474.

Aldoximgruppe wurde, von Knallquecksilber ausgehend, von daraus entstehenden Formochloridoxims in den aromatischen geföhrt. Als Reaktionsvermittler kommen je nach den Ausgan trockene HCl oder  $\text{AlCl}_3$  in Anwendung. Dargestellt wur oxim, *o*- und *p*-Tolylaldoxim, Pyrogallolaldoxim und Phlorog Die Aldehyde werden aus den Oximen durch Erhitzen mit erhalten.

Walter Noel Hartley und James J. Dobbie. Die molekularen Schwingungen des Benzantialdoxims und des

oxims<sup>1)</sup>. — Wenn die beiden Formeln der Benzaldoxime

für das Benzantialdoxim und  $\text{C}_6\text{H}_5-\text{C}-\text{H}$  für das Benzsyn  
 $\begin{array}{c} \parallel \\ \text{N}-\text{OH} \end{array}$

Konstitution korrekt ausdrücken, müssen beide Verbb. als die gleiche Art und Stärke der Absorption zeigen. Vff. f Tat, daß die Kurven der mol. Schwingungen der beiden V Lsg. identisch sind, welches Resultat den Schluß bestätigt isomere Verbb., zum Unterschiede von den strukturisom identische Absorptionsspektren liefern.

Friedrich Wegener. Intramolekulare Umlagerung einiger Isoaldoxime<sup>2)</sup>. — Benzyl-*p*-nitroisobenzaldoxim gel rend<sup>3)</sup> beim Erhitzen mit wenig  $\text{C}_2\text{H}_5\text{ONa}$  in alkoh. Lsg. das isomere *p*-Nitrobenzylisobenzaldoxim über und umgeke mit Benzyl-*m*-nitroisobenzaldoxim angestellte Versuche zeigt ebenfalls in das Isomere verwandelt werden kann, doch schie bauer<sup>4)</sup> eine Umkehrung dieser Rk. nicht möglich zu se versuche des Vfs. zeigen jedoch, daß sowohl Benzyl-*m*-nit oxim in *m*-Nitrobenzylisobenzaldoxim umgelagert werden k die umkehrbare Rk. trotz der negativen Befunde von Behr Neubauer möglich ist. Vf. hat nun auch die von Neu geworfene Frage der Umlagerung von Oximäthern am Be isobenzaldoxim,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2.\text{N}-\text{CH}.\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}$ , geprüft. Der V

daß beim Kochen mit wenig  $\text{C}_2\text{H}_5\text{ONa}$  in absolut alkoh. L benzylisobenzaldoxim,  $\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{ONCl} = \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}-\text{N}.\text{CH}_2.\text{C}_6\text{H}_4$   
 $\begin{array}{c} \diagup \text{O} \diagdown \\ \text{N} \end{array}$

Smp. 75 bis 77°), entstand. Auch diese Rk. ist umkehrbar, dann langsamer als die vorige.

S. Siebert. Zur Bereitung von Bittermandelwasser<sup>5)</sup> der Bereitung dieses Präparates zu vermeiden, daß Zers. stehen, mischt Vf. die möglichst fein gepulverten bitteren Buchenholzspänen, befeuchtet das Gemisch und treibt die f standteile nicht mit überhitztem Wasserdampf, sondern Dampfstrom über. Diese Methode gilt natürlich auch für Bittermandelöl und läßt sich auch für äth. Öle benutzen.

<sup>1)</sup> Chem. Soc. J. 77, 509—511. — <sup>2)</sup> Ann. Chem. 314,

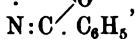
<sup>3)</sup> Daselbst 265, 238; vgl. JB. f. 1891, S. 1235. — <sup>4)</sup> Ann. Chem. vgl. JB. f. 1897, S. 2110. — <sup>5)</sup> Pharm. Centr.-H. 41, 47—48.

meranz. Über die Reaktionsgeschwindigkeit bei der Einwirkung von Natriumhydroxyd auf Benzaldehyd<sup>1)</sup>. — Vf. hat den zeitlichen Verlauf der Rk. bei der Einw. von NaOH auf Benzaldehyd studiert, den Verlauf des Vorganges und die Wirkungsweise des NaOH in sich festzustellen. Für sämtliche Versuche wurde 75%iger A. die Versuchstemperatur war 30°. Bei Ausführung der Versuche wurde Benzaldehyd in 75%igem A. gelöst und die Lsg. in einem abgemessenen Kolben im Thermostaten auf die Versuchstemperatur gebracht. Nach Zufügen der berechneten Menge 10%iger NaOH und Umrühren mit A. bis zur Marke wurde der Kolbeninhalt geschüttelt und nach einer gewissen Zeit die Menge der umgesetzten NaOH titrimetrisch bestimmt.

Die vom Vf. angestellten Versuche zeigen nun, daß man in Übereinstimmung mit der Theorie Werte erhält, die mit der Konstanten einer Rk. dritter Ordnung übereinstimmen, obwohl eine kontinuierliche Abnahme mit fortschreitender Rk. nicht zu verkennen ist. Auf diese Abnahme in konz. Lsg., die in einer Komplikation des Verlaufes ihre Erklärung findet. Als Vf. die Konz. des Benzaldehyds in der Lsg. zu derjenigen des NaOH sehr groß wählte, entsprach die Geschwindigkeit der Rk. zweiter Ordnung. Die Rk. verläuft wahrscheinlich nach folgender Gleichung:  $2\text{C}_6\text{H}_5\text{CHO} + \text{NaOH} = (\text{C}_6\text{H}_5\text{CHO})_2\text{NaOH}$ ;  $(\text{C}_6\text{H}_5\text{CHO})_2\text{NaOH} + \text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^- + \text{Na}^+ + \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{OH}$ . Die erste Phase ist eine Rk. zweiter Ordnung, die zweite eine solche erster Ordnung. Die Bildung einer bestimmten Menge des Additionsproduktes geht in konz. Lsg. viel rascher vor, während die Zeit, in welcher dieselbe Menge Additionsprodukt entsteht, mit der Konz. von  $\text{C}_6\text{H}_5\text{COONa}$  und  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{OH}$  zerfällt, als Vorgang erster Ordnung von der Konz. unabhängig ist.

Tr.

Bamberger. Über die Oxydation des Benzaldoxims<sup>2)</sup>. — Das Verhalten des Caroschen Reagens gegen Benzaldoxim wurde untersucht, als er von 20 g Oxim ausging, nachstehende Mengen des Reaktionsproduktes erhielt: 0,3 g Benzaldehyd, 7,6 g Benzoesäure, salzsaure, 0,9 g Dibenzenzylazoxim,  $\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{ON}_2 = \text{C}_6\text{H}_5\text{C}(\text{N})\text{N}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ .



Benzamid, 2,6 g Benzhydroxamsäure,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}(\text{OH})\text{NOH}$ , und Phenylnitromethan,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}:\text{NOOH}$ . Vermutlich wird ein Teil des Oxims verbrannt, möglicherweise entstehen auch kleinere Mengen Benzoesäure. Das Isophenylnitromethan bildet sich erst aus dem entstehenden Phenylnitromethan. Das Benzamid resultiert wahrscheinlich aus der Beckmannschen Umlagerung.

Tr.

W. Kipping. Notiz über die Zersetzung von Semicarbazonen. — Vf., welcher beim Schmelzen verschiedener Semicarbazone die Zers. beobachtet hatte, hat zunächst die Zers. des Benzaldehyds semicarbazons studiert. Etwas über seinen Smp. erhitzt, liefert dieses Semicarbazon theoretischer Ausbeute das Azin,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}:\text{N}:\text{N}:\text{CH}.\text{C}_6\text{H}_5$ , das aus dem Oxim mit dem aus Benzaldehyd und Hydrazin bereiteten Produkt durch Zers. von Semicarbazonen scheint auch zu erfolgen. Erhitzt man z. B. Benzyl-p-tolylketon auf dem

<sup>1)</sup> A. Akad. Ber. 109, IIb, 283—300. — <sup>2)</sup> Ber. 33, 1781—1788. — Ber. 31, 143.

Wasserbade mit einer wäss. alkoh. Lsg. von Semicarbazid und Natriumacetat, so scheint erst das farblose Semicarbazid zu stehen, beim längeren Erhitzen aber erhält man gelbe Natriumazins,  $[C_6H_5CH_2(C_6H_4CH_3)C:N]_3Na$ . Die Azine aus den Semicarbazonen scheint daher eine Azine zu sein.

George Young und Ernest Witham. Hydrolyse von Benzalazinen<sup>1)</sup>. — Zu dieser vorläufigen Mitteilung werden die Vff. ihre Arbeit von Kipping<sup>2)</sup> veranlaßt. Vff. beobachteten nämlich, daß *dicarbamid* allmählich verschwindet unter Entw. von  $\text{NH}_3$  und wenn es einige Tage mit W. gekocht wird. Als die Hydrolyse im offenen Rohre ausgeführt wurde, konnte *semicarbazidcarbonsaures Benzalazin* ( $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}:\text{N}:\text{NH}:\text{COONH}_4$ ) erhalten werden, das beim Erhitzen im offenen Gefäß in  $\text{CO}_2$ ,  $\text{NH}_3$  und Semicarbazid, welches weiter zerfällt, zerfällt. Erhitzt man *Benzalsemicarbazon* mit W. am Rückfluß, so nimmt es infolge der Bildung von Benzalazin eine gelbe Farbe an. Wird Benzalsemicarbazon mit W. im Rohr erhitzt, so erhält man eine farblose Lsg., welche beim Sieden rascher nach Zufügen von Wasser Benzalazin liefert. In beiden Fällen wird  $\text{CO}_2$  frei. Diese Beobachtung gemäß den Gleichungen zu erfolgen  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}:\text{N}:\text{NH}:\text{COONH}_4 = \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}:\text{N}:\text{NHCOONH}_4 = \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}:\text{N}:\text{NHCOOH} = \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}:\text{N}:\text{NHCO}_2\text{H} = \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}:\text{N}:\text{NHCO}_2\text{H} + \text{CO}_2 + \text{NH}_3$   
: $\text{N}:\text{NH}_2 = \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}:\text{N}:\text{N}:\text{CH}:\text{C}_6\text{H}_5 + \text{N}_2\text{H}_4$ . Das Filtrat wird beim Schütteln mit Benzaldehyd weitere Mengen Azin.

Theodor Hackhofer. Über ein Aldol und Glycol aus Propionaldehyd<sup>3)</sup>. — Eine Aldolkondensation zwischen *Propionaldehyd* erzielte Vf., als er das Aldehydgemisch mit  $\text{K}_2\text{CO}_3$ -Lsg. unter Vermeidung von Erwärmung und Ausschütteln behandelte. Dieses *Aldol*,  $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}_3 = \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CHOH} \cdot \text{CH}(\text{CH}_3) \cdot \text{CH}_2\text{OH}$ , bildet ein dickflüssiges, gelblich gefärbtes Öl, das durch Destillation gereinigt werden kann. Reduktion dieses Aldols in wäss. alkalischer Lsg. mit Al-Amalgam führt zu dem *Glycol*,  $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_2$ , dicke, gelbe Flüssigkeit, Sdp. 280° bei normalem Drucke. *Diacetat des Glycols*,  $\text{C}_{14}\text{H}_{18}\text{O}_4$ , bewegliche, etwas grünliche Fl., Sdp. 287 bis 290°. Einwirkung von alkoh. KOH auf ein Gemisch von Benz- und Propionaldehyd führt zu *Benzoësäuren* den *Methylzimaldehyd* und nicht das gewöhnliche Aldol,  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH} \cdot \text{OH} \cdot \text{CH}(\text{CH}_3) \cdot \text{CH}_2\text{OH}$ . Für die Aldehydnatur des Aldols spricht einerseits sein Verhalten gegen ammoniakalische Lsg., sowie die Existenz eines *Oxims*,  $\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{O}_2\text{N}$ , welches bei 100° schm. Kristalle bildet. Oxydation des Aldols mit  $\text{KMnO}_4$  führt nicht zur reinen *Oxysäure*,  $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}_3$ , da diese von der *Benzoësäure* schwer zu trennen ist. Erhitzt man das Aldol mit  $\text{NaOAc}$ -Lsg. auf 120 bis 130°, so geht es unter Abspaltung von  $\text{H}_2\text{O}$  in *Methylzimaldehyd*,  $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{O}$  (Sdp.<sub>20</sub> 130 bis 132°), über. Einwirkung von  $\text{H}_2\text{SO}_4$  auf das oben genannte Glycol 20%ige  $\text{H}_2\text{SO}_4$  im Rohr bei 75 bis 80° und 150° isoliert werden. Aus letzterer Kollidation erhält man  $\text{NaHSO}_4$ , der *Methylhydrozimaldehyd*,  $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}$ , vom Sdp. 130 bis 132°.

— <sup>3</sup>) Wien. Akad. Ber. 109, IIb, 1010—1023.



konnen werden. Die niedriger sd. Fraktion scheint aus Benzylalkohol bestehen.

Tr.

H. Carette. Über einige Derivate des Methylnonylketons<sup>1)</sup>. — hat das *Methylnonylketon* (farblose Fl., Sdp.<sub>766</sub> 230,6°, Sdp.<sub>24</sub> 122°, <sub>17</sub> 112°) aus Rautenöl mittels Ammoniumbisulfit isoliert und aus erhaltenen kristallinischen Bisulfitverb. das Keton durch Erhitzen W. auf 100° regeneriert. *Methylnonylketoxim*,  $\text{CH}_3 \cdot (\text{C}_8\text{H}_{15})\text{C}:\text{NOH}$ , lein, unl. in W., ll. in A., Smp. 45°. *Kondensation mit Benzaldehyd*. tritt eine Rk. ein, wenn man auf die Komponenten KOH einwirken, doch sind die Rk.-Prodd. verschieden entsprechend der Temperatur, Lösungsmittel und der angewandten KOH. Läßt man ein Gemisch Benzaldehyd und Methylnonylketon nach Zugabe einer Lsg. von KOH in 400 g 76%igem A. unter Wasserkühlung 24 Stdn. stehen, erhält man die Verb.  $\text{C}_{18}\text{H}_{26}\text{O}$  (farblose, bei 41 bis 42° schm. Kristalle, <sub>35</sub> 245°). Führt man dieselbe Rk. mit 1%iger alkoh. KOH bei 100°, so entsteht neben der genannten Verb. eine zweite Verb.,  $(\text{C}_{18}\text{H}_{26}\text{O})_2$ , (aus A.), Smp. 116°, Sdp.<sub>35</sub> 310 bis 340°. Aus der ersten Verb. vom Smp. 41 bis 42° entsteht die zweite, bei 116° schm. Verb., wenn man 1%ige alkoh. KOH in der Wärme einwirken läßt.

Tr.

Johannes Thiele. Über Kondensationsprodukte des Indens<sup>2)</sup>. — Marckwald<sup>3)</sup> ist ein Kondensationsprod. von Inden und Benzaldehyd, eine gelbe Verb. von der Zus.  $\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{O} = \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{C}_5\text{H}_5 \cdot \text{CH}(\text{OH})\text{H}_5$ , beschrieben worden. Vf. hat, da ihm diese Formel wenig Wahrscheinlichkeit bot, die Darst. dieser Verb. wiederholt und fand anstatt der Formel  $\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{O}$  für diese Verb. die Formel  $\text{C}_{23}\text{H}_{18}\text{O}$ . Es handelt sich in diesem Körper um ein Benzaldehydadditionsprod. des Benzylidenindens, für welches Vf. vorläufig den Namen *Oxybenzylbenzylideninden* vorschlägt. Läßt man  $\text{CH}_3\text{COCl}$  auf diesen Körper reagieren, so resultiert eine bei 110 bis 111° schm. Verb., die nicht, wie Marckwald annimmt, das Acetat des Oxybenzylidens ist, sondern vielmehr ein *Chlorbenzylbenzylideninden*,  $\text{C}_{23}\text{H}_{17}\text{Cl}$ , darstellt. Durch  $\text{Ag}_2\text{O}$  geht dieses Chlorid wieder in Oxybenzylbenzylideninden über. Red. man das Chlorid mit Zn und Eisessig oder mit Natriumamalgam, so entsteht ein Gemisch verschiedener Körper, darunter ein farbloser Kohlenwasserstoff, vielleicht ein *Isomeres des Benzylbenzylidenindens*,  $(\text{C}_{23}\text{H}_{18})_x$ , farblose Nadeln (aus Benzol), Smp. 212 bis 213°. *Benzylideninden*,  $\text{C}_{16}\text{H}_{12} = \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{C}_5\text{H}_5 : \text{CHC}_6\text{H}_5$ , (aus Blättchen (aus A.)), Smp. 88°, entsteht in geringer Menge neben dem Oxybenzylbenzylideninden und kann aus dem Rohprod. durch systematisches Umkristallisieren aus Ligroin und A. isoliert werden. Bei der Kondensation von Zimtaldehyd mit Inden in Ggw. von  $\text{CH}_3\text{OK}$  erhält man *Cinnamylideninden*,  $\text{C}_{18}\text{H}_{14} = \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{C}_3\text{H}_5 \cdot \text{CH}:\text{CH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$  (leuchtende Nadeln, bei 190° schm. Nadeln), als Nebenprod. bildet sich ein dem Oxybenzylbenzylideninden entsprechendes *Additionsprod. von Zimtaldehyd und Inden*,  $\text{C}_{27}\text{H}_{22}\text{O}$ , feine, gelbe Nadelchen, Smp. 160 bis 161°. Vf. gibt dann noch einige Vorschriften über die Isolierung des *Oxybenzylbenzylidenindens*. Dieser Ester kondensiert sich mit p-Nitrobenzoylchlorid in Ggw. von Pyridin zu p-Nitrobenzoylindenoxyalester,

<sup>1)</sup> Compt. rend. 131, 1225—1227. — <sup>2)</sup> Ber. 33, 3395—3401. — <sup>3)</sup> Ber. 28, 1895, 1517.

$C_{30}H_{15}O_6N = C_6H_4 \cdot C_3H_2 : C(COOC_2H_5) \cdot O \cdot COC_6H_4NO_2$   
 körner, Smp. 113 bis 114°. Das analog dargestellte Benzaldehyd, dickes, rotes Öl. Aus dem Indenoxalester kann man die  $C_{11}H_8O_8$ , in roten, glänzenden, bei 153 bis 154° schmelzenden, gewinnen.

M. Gröneberg. Über Benzylidenderivate des Triaminodiphenylamins<sup>1)</sup>. — Das zu seinen Versuchen nötige Triaminodiphenylamin, indem er das aus p-Phenylendiamin und Brombenzol gewonnene Aminodinitrodiphenylamin red. Löst in Ä. Lsg. des salzsauren Triaminodiphenylamins (1 Mol.) Benzaldehyd einwirken und neutralisiert mit NaOH, so bildet sich ein roter Niederschlag, der, vom überschüssigen Benzaldehyd durch Dampf befreit, durch Lösen in Ä. und Fällen mit P.Ä. in Ä. erhalten wurde. Die Analyse ergab, daß *Tribenzylidendiphenylamin*,  $C_{33}H_{26}N_4 = C_6H_5CH : N \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot C_6H_5 (N : CH)$  erhalten wurde. Aus dieser Verb. wird beim Erwärmen derselben mit 15 Moll. Wasserbadwärme unter Abspaltung von Benzaldehyd 2 Moll. Triaminodiphenylamin und 3 Moll. Benzaldehyd, das *di-triaminodiphenylamin*,  $C_{45}H_{40}N_8$  (weiße, bei 122° schmelzende Flocken), erhalten. Die Salze dieser Base sind ll., durch Reinigung der Base wurde verwertet das Oxalat.

Kalle u. Co. in Biebrich a. Rh. Verfahren zur Darstellung von o-Chlorbenzaldehyd. [D. R.-P. Nr. 110 010]<sup>2)</sup>. — Entschieden enthält das bei der unvollständigen Chlorierung von Toluol gewonnene Rk.-Prod. neben unverändertem Nitrotoluol das gewünschte *o-Nitrobenzylchlorid*, sondern auch neben anderen Nebenprodd. Chlortoluol und Chlorbenzylchlorid. Bei der Aufarbeitung des Rohprod. nach den Verfahren der Patente Nr. 104 360 und 104 360<sup>3)</sup> kann die o-Chlorverb. leicht gewonnen werden, da seine Flüchtigkeit leicht erhältliche o-Chlorbenzylalkohol durch Oxidation in den *o-Chlorbenzaldehyd* übergeführt und mittels Ä. von seinen Begleitern (o-Nitrotoluol, o-Chlortoluol) getrennt werden kann.

Kalle u. Co. in Biebrich a. Rh. Verfahren zur Darstellung von o-Nitrobenzaldehyden. [D. R.-P. Nr. 106 712]<sup>4)</sup>. — Die bei der Aufarbeitung des Patentes Nr. 104 360<sup>5)</sup> erhaltenen Ester des o-Nitrobenzylalkohols bzw. der o-Nitrobenzylalkohol selbst können aufgearbeitet werden, daß sie 1. dem Rk.-Prod. durch starkes Ziehen mit Wasser gezogen werden und dann die  $H_2SO_4$ -Lsg. oxydiert wird, ohne sie von dem unveränderten Nitrotoluol zu trennen, oder 2. worauf erst die Isolierung des entstandenen *o-Nitrobenzylalkohols* durch Dest., Kristallisation oder Extraktion mit Bisulfit erfolgt.

Carl Erhart in Neuwied a. Rh. Verfahren zur Darstellung von o-Nitrobenzaldehyds von den Isomeren. [D. R.-P. Nr. 106 712]<sup>4)</sup>. — Aus dem Gemenge der Bisulfitverbb. werden die schwerer löslichen des m- und p-Nitrobenzaldehyds durch Kristallisation entfernt, das Filtrat der *o-Nitrobenzaldehyd* in bekannter Weise aufgearbeitet.

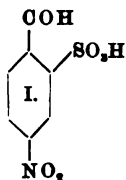
<sup>1)</sup> Ber. 33, 215—217. — <sup>2)</sup> Patentbl. 21, 711. — <sup>3)</sup> D. R.-P. Nr. 104 360, 675; vgl. JB. f. 1899, S. 1890. — <sup>4)</sup> Patentbl. 21, 155. — <sup>5)</sup> D. R.-P. Nr. 104 360, 675; vgl. JB. f. 1899, S. 1890. — <sup>6)</sup> Patentbl. 21, 1604.



Farbwerke vorm. Meister, Lucius u. Brüning in Höchst a. M. Verfahren zur Darstellung von o- und p-Nitrobenzaloxim und deren homologen. [D. R.-P. Nr. 107 095] <sup>1)</sup>. — o- bzw. p-Nitrobenzaloxim wird erhalten durch *Einw.* von Salpetrigsäureestern auf o- bzw. p-Nitroaldehyd bei Ggw. alkalischer Kondensationsmittel.  $C_6H_4CH_2NO_2 + R.O.N : O + R.O.Na = C_6H_4NO_2.CH : NOna + 2ROH$ . Die Oxime können bekannter Weise in die Aldehyde übergeführt werden.

Nach einem weiteren Patente derselben Firma „Verfahren zur Darstellung von Oximen aromatischer Nitrokörper“ [D. R.-P. Nr. 109 663] <sup>2)</sup> ist die Rk. auch Anwendung bei solchen Nitrokörpern, welche anstatt einer Methylgruppe eine nicht mit einem negativen Radikal verbundene Methylengruppe enthalten. So erhält man aus o-Nitroäthylbenzol mit Äthylnitrit und Natriumäthylat o-Nitroacetophenonoxim,  $C_6H_4NO_2.CH_2CH_3 + R.O.N : O + R.O.Na = C_6H_4NO_2.C \begin{smallmatrix} N.ONa \\ \diagup \\ CH_3 \end{smallmatrix} + 2ROH$ . In analoger Weise entstehen aus m-p<sub>1</sub>-Dinitrodiphenylamin und aus p-Nitroäthylphenyläther m-p<sub>1</sub>-Dinitrobenzophenonoxim bzw. Phenyl-p-nitrobenzophenonhydrozamsäure. Die neuen Substanzen sollen zur Darst. von Ketonen, B. o-Nitroacetophenon, dienen. Oett.

Levinstein Limited in Manchester. Verfahren zur Darstellung substituierter Benzaldehyd-o-sulfosäuren. [D. R.-P. Nr. 115 410] <sup>3)</sup>. — p-Dinitrostilben-o-disulfosäure, welche durch CrO<sub>3</sub> zu Carbonsäure oxydiert bzw. vollständig zerstört wird, liefert durch vorsichtige Einw. in neutraler oder schwach alkalischer Lsg. wirkenden Oxydationsmitteln, wie Permanganaten oder unterchlorigsauren Salzen, Nitro-o-sulfobenzaldehyd (I). In gleicher Weise werden auch Azoxy- bzw. Dinitrostilbendisulfosäure (Mikadogelb oder Direktgelb des Handels) bei Einw. von CrO<sub>3</sub> zerstört, dagegen bei vorsichtiger Oxydation mit Permanganaten zu aromatischen Aldehyden oxydiert. p-Nitro-o-sulfobenzaldehyd kann weniger vorteilhaft auch durch Oxydation von p-Nitrostilbensulfosäure erhalten werden. Die Aldehydsulfosäuren sollen zur Darst. von Triphenylmethanfarbstoffen Verwendung finden. Oett.



C. F. Boehringer u. Söhne in Waldhof bei Mannheim. Verfahren zur Darstellung aromatischer Amidoaldehyde. [D. R.-P. Nr. 108 026] <sup>4)</sup>. Die aus Alloxan und aromatischen Basen entstehenden Additionsprodd., wie die daraus durch Einw. von Alkalien gewonnenen Säuren gehen beim Erhitzen mit H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> unter Abspaltung von CO<sub>2</sub>, CO und NH<sub>3</sub> in Amidoaldehyde über. So entsteht aus dem Dimethylanilalloxan p-Diäthylamidobenzaldehyd,  $C_{12}H_{13}N_3O_4 + 2H_2O = C_6H_4(CHO)N(CH_2CH_3)_2 + 2NH_3 + 2CO_2 + CO$ . Dargestellt wurden weiter: p-Diäthylamidobenzaldehyd, p-Äthylamidobenzaldehyd, p-Amidobenzaldehyd, p-Amido-methylaldehyd, p-Amido-m-methoxybenzaldehyd. Oett.

Farbwerke vorm. Meister, Lucius u. Brüning in Höchst a. M. Verfahren zur Darstellung von o- und p-Amidobenzaldehyd. [D. R.-P. Nr. 106 509] <sup>5)</sup>. — Die Reduktion der Nitrogruppe bei gleichzeitiger Oxydation der Benzylgruppe tritt außer bei den im Verfahren des Patentes

<sup>1)</sup> Patentbl. 21, 130. — <sup>2)</sup> Daselbst, S. 588. — <sup>3)</sup> Daselbst, S. 1561. — <sup>4)</sup> Daselbst, S. 271. — <sup>5)</sup> Daselbst, S. 215.

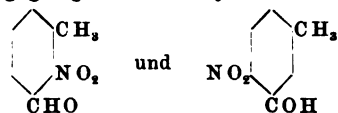
Nr. 99 542<sup>1)</sup> verwendeten Nitrobenzylanilinen und deren Salze, auch bei anderen der Oxydation zu Nitrobenzaldehyd fähigen Benzylverbindungen ein, wenn man sie der Einwirkung von Schwefelalkalimetallen aussetzt. So erhält man aus *o*- und *p*-Nitrobenzylalkohol *Amidobenzaldehyd*  $(\text{NO}_2)(\text{CH}_2\text{OH}) + \text{Na}_2\text{S} = 2 \text{C}_6\text{H}_4(\text{NH}_2)\text{CHO} + \text{Na}_2\text{SO}_4$ . Glycerin, Äther und Ester der Nitrobenzylalkohole, sowie die Diamine, Alkylamine und ihre Sulfosäuren.

Aktiengesellschaft für Anilinfabrikation in Berlin. Verfahren zur Herstellung von *p*-Dimethylamidobenzaldehyd [D. R.-P. Nr. 107 918]<sup>2)</sup>. — *o*-Chlor-*p*-dimethylamidobenzaldehyd wird durch Erhitzen mit neutralen Sulfiten unter Druck *p*-Dimethylamidobenzaldehyd-*o*-sulfosäure. Die Verbindung soll zur Herstellung von Farbstoffen Verwendung finden.

Hugo Erdmann in Halle a. S. Verfahren zur Darstellung von Phenylacetaldehyd [D. R.-P. Nr. 107 229]<sup>3)</sup>. — Das  $\alpha$ -Oxyphenylpropionsäure- $\beta$ -lacton [Patent Nr. 107 228]<sup>4)</sup> zerfällt beim Erhitzen oder bei Ggw. von W. glatt in Phenylacetaldehyd,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CHO}$ . Anwendung von Alkaliverbindungen des  $\alpha$ -Oxyphenylpropionsäure- $\beta$ -lactons unter Zusatz von Säure mit Wasserdampf destilliert.

J. Bougault. Über die Einwirkung von Jod und Jodwasserstoffsäure auf Styrol und Safröl<sup>5)</sup>. — 7 g Styrol, aus 2 g Styrol erhalten<sup>6)</sup>, werden in 35 ccm A. (95 Proz.) gelöst und in Ggw. von  $\text{HgO}$  allmählich mit 17 g J versetzt. Man fällt mit 150 ccm W. ab, etwa 10 g KJ und wenig  $\text{NaHSO}_3$  zugesetzt waren. Es erhält man ein farbloses Öl ab, welches ohne Zers. nicht destilliert und dem wahrscheinlich die Zus.  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$  zukommt. Verb. gibt in äth. Lsg. mit konz.  $\text{AgNO}_3$ -Lsg. Phenylacetessigsäure. Rkkn. vollziehen sich im Sinne folgender Gleichungen:  $2 \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH} + 2 \text{J}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{HgJ}_2 + 2(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CHO})$ ;  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CHO} + \text{A} = \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{COH}$ ;  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{COH} + \text{HNO}_3 + \text{C}_6\text{H}_5\text{O}$ . Aus Safröl hoffte Vf. vergeblich auf Safrölaldehyd,  $(\text{CH}_2\text{O}_2)\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COH}$ , zu erhalten.

Société chimique des usines du Rhône, anct. Gilliard et Cartier in Lyon. Verfahren zur Isolierung zweier isomere Nitro-m-Toluylaldehyde aus dem durch Oxydation von m-Toluylaldehyd erhaltenen Öl. [D. R.-P. Nr. 113 600]. Durch Nitrierung von m-Toluylaldehyd [Patent Nr. 21 683] erhält man ein Öl, das ein Gemisch von mindestens drei Nitrotoluylaldehyden enthält. Für die Indigobildung geeigneten Aldehyde:



können durch fraktionierte Dest. des Öles unter vermindertem Druck gewonnen werden; der eine schm. bei 64°, der andere bei 74°. Das Öl liefert für sich mit Leichtigkeit ein Indigo.

<sup>1)</sup> Patentbl. 19, 795; JB. f. 1898, S. 1915. — <sup>2)</sup> Patentbl. 19, 795. — <sup>3)</sup> Daselbst, S. 156. — <sup>4)</sup> Daselbst, S. 155. — <sup>5)</sup> Compt. rend. 131, 131. — <sup>6)</sup> Ann. Chem. 195, 131; vgl. JB. f. 1879, S. 712. — <sup>7)</sup> Patentbl. 4, 241 (1883).

reiner Nuance, von welchem der eine grün-, der andere rotstichig. Die Bedingungen hierfür sind aber für jeden Aldehyd verschieden, halb mit dem oben erwähnten Gemisch nur ein unvollkommenes Ergebnis erzielt wird.

Oett.

Joachim Biehringer. Über den p-Nitro- $\alpha$ -methylzimtaldehyd<sup>1)</sup>. Der p-Nitro- $\alpha$ -methylzimtaldehyd,  $C_6H_4(1)NO_2 \cdot (4)CH:C(CH_3) \cdot CHO$ , färbt sich, wenn man 10 g p-Nitrobenzaldehyd in 200 ccm A. löst, mit ccm W. verd. und nach dem Abkühlen mit 4 g Propionaldehyd und 10%iger NaOH versetzt, allmählich als gelbe, flockige Masse aus. (beute 8,5 g.) Aus heißem W., worin er schwer l. ist, schießt er in feinen, weißen Nadeln, aus heißem A. in gelben Nadeln vom Smp. 114°. Er löst sich leicht in Ä., Bzl., red. in der Wärme ammoniakalische Lsg. und gibt mit Phenylhydrazin ein tiefrotes Kondensationsprod.,  $C_6H_4(1)NO_2 \cdot (4)CH:C(CH_3) \cdot COOH$ , welches in A. schwer l. ist und daraus in roten, stark glänzenden Blättchen vom Smp. 196° kristallisiert. Erwärmt man 5 g des Aldehyds mit 7 g Silberoxyd mehrere Tage, so wird er zur p-Nitro- $\alpha$ -methylsäure,  $C_6H_4(1)NO_2 \cdot (4)CH:C(CH_3) \cdot COOH$ , oxydiert, welche sich als Silbersalz abscheidet. Letzteres wird durch kochende Natronlauge zersetzt und gibt die alkalische Lsg., mit heißem W. verd. und filtriert, Natriumsalz in kleinen, grünlich glänzenden Blättchen. Die daraus verd.  $H_2SO_4$  als gelber, kristallinischer Niederschlag erhaltene Säure färbt sich aus der mit W. versetzten alkoh. Lsg. in kleinen Würzchen, welche, in Weingeist unter Zusatz von Tierkohle umgelöst, bei 201° zerfällt. Sie ist unl. in W., Bzl., schwer l. in verd. A., Ä. Mit Salzsäure gibt sie ein Reduktionsprod., das noch eine freie Nitrogruppe enthält, aber weder selbst noch in Form von Salzen kristallisiert erhalten wurde.

Bie.

Adolf Strebel in Frankfurt a. M. Verfahren zur Darstellung von Cyklocitral aus Citral und Cyanessigsäure. [D. R.-P. Nr. 108 335]<sup>2)</sup>. — Durch Kondensation von Citral mit Cyanessigsäure bzw. einem Salz dieser Säure erhaltene Citralidencyanessigsäure (bzw. Salz dieser Ester) wird nach dem Verfahren des Patentes Nr. 75 062<sup>3)</sup> in die entsprechende cyclische Verb. umgewandelt und bei ausreichend hoher Temperatur mit Alkalilauge behandelt. Aus dem Rk.-Prod. erhält man Cyklocitral durch fraktionierte Dest. Cyklocitral kondensiert sich mit Citralon direkt zu  $\beta$ -Jonon.

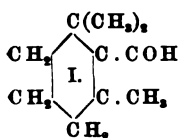
Oett.

Ferd. Tiemann. Über Cyklocitral<sup>4)</sup>. — Infolge der Reaktionsfähigkeit der Aldehydgruppe im Citral entspricht letzteres bei Einwirkung von Säuren nicht der für die Verbb. der Citralreihe geltenden Regel, sondern liefert Cymol. Anders verhalten sich Kondensationsprodd. des Citral mit Cyanessigsäure (Pseudojonon, Citralidencyanessigester). So erhält man aus Citralidencyanessigsäure ein cyclisches Prod., das bei Einwirkung von Alkalien Cyklocitral liefert. Es bildet sich hierbei ein Gemisch von  $\alpha$ - und  $\beta$ -Verb., von denen bisher nur die  $\beta$ -Verb. mit Hilfe ihres Semicarbazons rein erhalten werden konnte. Von den beiden stereoisomeren Citralidencyanessigsäuren (a und b) gelangt man beim Erhitzen mit  $H_2SO_4$  zur Cyklo-

<sup>1)</sup> Abhandlungen naturhistor. Ges. Nürnberg 8, 113—126 (1891) (vom Verf. selbst referiert). — <sup>2)</sup> Patentbl. 21, 387. — <sup>3)</sup> Daselbst 15, 484 (1894). — <sup>4)</sup> Nr. 33, 3719—3725.



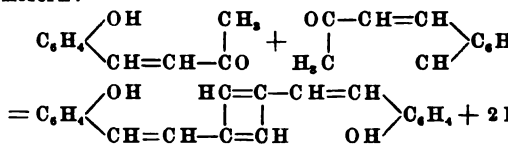
*citralidencyanessigsäure*, die beim Spalten mit KOH das  $\beta$  lieferte, dessen *Semicarbazon*,  $C_{11}H_{19}ON_3$ , glashelle, bei schm. Prismen bildet. Aus dem Semicarbazon entsteht mit Phthalsäureanhydrid im Wasserdampfstrom das reine  $C_{10}H_{16}O$ , als fast farbloses, dem Carvon ähnlich riechende



bis  $91^\circ$ , Sdp.<sub>15</sub> 95 bis  $100^\circ$ , D.<sub>15</sub> 0,95  $n_D$  1,49715 bei  $15^\circ$ . Das Cyklocitral lie carbazidchlorhydrat in Eisessigsäure. Das Semicarbazon, während bei Darst. dess von  $\text{CH}_3\text{COONa}$  oder  $\text{NaHCO}_3$  neben Semicarbazon ein *Additionsprod.* von Se

Cyklocitral von der Zus.  $C_{11}H_{21}O_2N_3$  (feine Nadeln) entsteht gibt Cyklocitral in Ggw. von  $\text{C}_2\text{H}_5\text{ONa}$  das  $\beta$ -Jonon. Bei von  $\beta$ -Cyklocitral mit  $\text{KMnO}_4$  entsteht neben  $\beta$ -Cyklo und weitergehenden Abbauprodd. die der  $\alpha\alpha$ -Dimethylac sprechende Methylketonsäure, die Geronsäure.  $\beta$ -Cyklo  $C_{10}H_{16}O_2$ , glashelle Prismen oder Tafeln, Smp.  $93$  bis  $100^\circ$ .  $\beta$ -Cyklogeraniumsäure weiter oxydiert, so resultieren eine *Ketonsäure*,  $C_9H_{12}O_3$ , sowie eine bei  $189^\circ$  schm. *Oxysäure*. Das Semicarbazon der Ketonsäure schm. bei  $240^\circ$ .

Rudolf Fabinyi in Klausenburg, Ungarn. Verfa stellung von Farbstoffen aus Salicylaldehyd und Ketone [D. R.-P. Nr. 110 520] <sup>1)</sup>. — Durch Kondensation von Salicyl Aceton oder Acetonderivaten, welche noch die Gruppe enthalten, bei niedriger Temperatur und Ggw. von kon stehen Prodd., welche durch Sulfonierung violettrosa bis bla Farbstoffe liefern:



Der Farbstoff aus Salicylaldehyd und Aceton ist schon sehr leicht in heißem W. mit dunkelviolettroter Farbe l. S. hellsten Rosaviolett bis zum dunkelsten Rotviolett gleich angefärbt (vorteilhaft bei Ggw. geringer Mengen von  $\text{H}_2\text{S}$  nuanciert die Farbe etwas heller.

Rudolf Fabinyi in Klausenburg, Ungarn. Verfa stellung eines neuen Seidenfarbstoffes. [D. R.-P. Nr. 110 521] Einw. von *Salicylaldehyd* (2 Moll.) auf Aceton (1 Mol.) konz. NaOH erhält man das Natriumsalz des *Di-o-oxy*. Dasselbe bildet fuchsinähnlich grün glitzernde Kristalle, ll. l. in A. Die Farbe einer 1%igen Lsg. ist ein dem Grün Rot, die der stark. verd. Lsg. rötlichgelb. Seide wird un gelb gefärbt. Durch HCl wird aus der verd. wäss. Lsg. ei artiger, sehr bald in lange, blättchenförmige Kristalle überge schlag gefällt, der mit *Di-o-oxydibenzalacetone* identisch ist

<sup>1)</sup> Patentbl. 21, 763. — <sup>2)</sup> Daselbst, S. 764.

Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer u. Co. in Elberfeld. Verfahren zur Darstellung von Halogenmethylderivaten aromatischer Oxyaldehyde. [D. R.-P. Nr. 114 194]<sup>1)</sup>. — Man erhält die Gruppe  $\text{CH}_2\text{X}$  (= Halogen) enthaltende Verbb. aromatischer Oxyaldehyde unter Einwirkung ganz bestimmter Bedingungen. Die durch Einw. von Halogenwasserstoffsäuren auf Formaldehyd erhaltenen Rk.-Prodd. läßt man bei Einw. von W. entziehenden starken Säuren (konz. Halogenwasserstoffsäure, konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , Phosphorsäure usw.) auf die im Patent Nr. 57 621<sup>2)</sup> erwähnten aromatischen Aldehyde einwirken. Statt der reinen Einkunktionsprodd. von Formaldehyd auf die Halogenwasserstoffsäuren, wie Br-, J-Methylalkohol usw., kann man auch die bei der Einw. von Formaldehyd oder Formaldehyd abspaltenden Körpern, wie Methylal, Methylalform, Oxychlormethyläther, Oxymethylsulfosäure usw., auf konz. Halogenwasserstoffsäuren erhaltenen Rohprodd. verwenden, ja man kann die Bildung dieser Einwirkungsprodd. bei Anwesenheit der Oxyaldehyde unternehmen, so daß dieselben gleich bei ihrer Entstehung unter Bildung der neuen Körper in Rk. treten. Dargestellt und beschrieben wurden das *Cl*-, *Br*-, *J*-Methylderivat des Salicylaldehyds und das *Cl*-Methylderivat des Vanillins. Das Halogen wird aus diesen Körpern schon durch Einwirkung in der Kälte als Halogenwasserstoff unter gleichzeitiger Bildung aromatischer Alkohole abgespalten. Durch Behandlung der neuen Körper mit Alkoholen der Fettreihe erhält man die entsprechenden Äther dieser aromatischen Alkohole, während durch Einw. von Phenolen oder Aminen wertvolle Kondensationsprodd. erhalten werden. Bei Einw. von Metallen wird das Halogen gegen den betreffenden Säurerest ausgetauscht. Die neuen Prodd. sollen in der Pharmazie und als Zwischenprodd. für die Darst. von Farbstoffen Verwendung finden. *Oett.*

J. Behrens. Vorkommen des Vanillins in der Vanille<sup>3)</sup>. — Nicht reife erntereife Vanillefrüchte zeigen den Geruch nach Vanille erst nach dem Absterben der Fruchtzellen, vermutlich infolge Glycosidspaltung durch ein Enzym. Blätter zeigen den Geruch, wenn sie mit verd.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  oder  $\text{HCl}$  auf  $100^\circ$  erhitzt werden. Es gelang dem Vf. nicht, in der Handelsvanille ein Enzym aufzufinden. *Tr.*

Walter Busse. Über die Bildung des Vanillins in der Vanillefrucht<sup>4)</sup>. — Die Tatsache, daß die frische Vanillefrucht, wenigstens in einem Erntestadium, freies Vanillin nicht enthält, daß aber ein Auszug aus solchen Früchten bei Behandlung mit  $\text{H}_2\text{SO}_4$  oder Emulsin Vanillin nachweisen läßt, bestärkt Vf. in der Ansicht, daß die Vanillebildung in der Vanille auf eine Fermentwirkung zurückzuführen ist. *Tr.*

Aug. Ludw. Frobenius. Vanillin in Essigessenzen<sup>5)</sup>. — Vf. teilt mit, daß er in einer Frankfurter Essigessenz neben Spuren eines Terpens einen Körper gefunden hat, der vermutlich *Coniferin* ist, da er bei der Oxydation Vanillin liefert. *Tr.*

A. Stocký. Vanillin in Weinessig<sup>6)</sup>. — Vf. hat bei der Untersuchung verschiedener Essigsorten Vanillin in diesen nachgewiesen. *Tr.*

<sup>1)</sup> Patentbl. 21, 1420. — <sup>2)</sup> Dasselbst 12, 606 (1891). — <sup>3)</sup> Centralbl. für Pharm. u. Chem. 29, 547–549; Ref. Chem. Centr. 71, II, 769. — <sup>4)</sup> Zeitschr. für Unters. Nahrungs- u. Genußm. 3, 21–25. — <sup>5)</sup> Chemikerzeit. 24, 369. — <sup>6)</sup> Zeitschr. für Unters. Nahrungs- u. Genußm. 3, 235.

W. Braeutigam. Der Nachweis und die Bildung von Vanillin aus den Kartoffelschalen<sup>1)</sup>. — Vf. hat gefunden, daß Kartoffelschalen unter gewissen Bedingungen Vanillin liefern und daß dieses nicht fertig gebildet vorkommt, sondern erst in der Wärme sich bildet, da der atmosphärische Sauerstoff bei dieser Wärme (90 bis 110°) in der Kartoffelschale ausgetrieben ist. Die Menge des Vanillins ist außer von den beiden Faktoren, der Wärme und der Menge des Sauerstoffs, von der Kartoffelsorte abhängig.

Jos. Hanuš. Die Bestimmung des Vanillins neben anderen Substanzen. — Vf. hat zunächst eine Anzahl von Farbenrkk. zur Bestimmung von Vanillin zu verwerthen versucht, gelangte aber hierbei zu keinem brauchbaren Resultat. Auch die Entstehung eines Kondensationsproduktes aus Vanillin in einer wäss. Vanillinlsg. mit neutraler oder saurer  $\text{FeCl}_3$  und Dehydrodivanillin darstellt, läßt sich deshalb zur Vanillinbestimmung nicht benutzen, weil das ausgeschiedene Prod. veränderlich ist und  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  verunreinigt ist. Führt man jedoch die genannte Lsg. mit  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$  in der nachstehend beschriebenen Weise aus, so kann man darauf eine quantitative Vanillinbestimmung gründen. 0,5 g Vanillin werden in Lsg. mit 10 ccm Platinchloridlsg. verdünnt und wird dann auf 50 bzw. 100 ccm aufgefüllt und im Wasserbad von 70 bis 80° erwärmt. Nach dem Abkühlen wird der Niederschlag im Gooch-Tiegel, wäscht mit kaltem Wasser und trocknet bei 100 bis 105°. Die Menge des Vanillins berechnet man aus dem

ermittelten Gewicht des Niederschlages nach den Formeln:  
 bzw.  $x = \frac{y + 38,25}{1,04}$ , je nachdem man 50 bzw. 100 ccm Lsg. verwendet.

hat.  $y$  bedeutet die Menge des erhaltenen Niederschlages. Die Methode beeinflusst, wie entsprechende Versuche des Vfs. zeigen, die Vanillinbestimmung nicht.

William B. Bentley. Die Einwirkung von Salpetersäure auf Vanillin<sup>2)</sup>. — Die vergeblichen Versuche von E. Menke, durch Einwirkung von Chlorvanillin Chlorvanillinsäure darzustellen, veranlaßte Vf. die Einw. von verd.  $\text{HNO}_3$  auf Vanillin behufs Darst. von Vanillinsäure zu prüfen. Als Rk.-Prodd. erhielt Vf. aber statt der erwarteten Vanillinsäure eine von Tiemann<sup>3)</sup> als Dehydrodivanillin,  $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{CO}$  bezeichnete Verb., daneben entstanden Nitrovanillin, Dinitrovanillin und eine kleine Menge einer Substanz, die nicht näher identifiziert werden konnte. Bei seinen Versuchen digerierte Vf. eine Lsg. von 1 g Vanillin in 80 Tln. W. nach Zusatz von 8 Tln.  $\text{HNO}_3$  (1,38) bei 70° 24 Stunden. Es schieden sich Fällungen ab, die gesammelt wurden und etwas weiterverarbeitet. Die angewandten Vanillins an Nitrovanillin ergaben. Dehydrodivanillin wurde durch sich bei diesem Prozeß etwa 20 Proz. Zur Trennung der einzelnen Substanzen wurde die Fällung nach kurzem Auswaschen mit W. mit Äther extrahiert und zog und gab dieser Auszug das bei 176° schmelzende Nitrovanillin,  $(\text{COH})(\text{OCH}_3)(\text{OH})\text{NO}_2$ . Dieses Nitrovanillin kann man durch die Einw. rauchender  $\text{HNO}_3$  auf die Lsg. des Vanillins in Eisessig

<sup>1)</sup> Pharm. Zeitg. 45, 164. — <sup>2)</sup> Zeitschr. Unters. Nahrungsmittel, 3, 657—667. — <sup>3)</sup> Amer. Chem. J. 24, 171—181. — <sup>4)</sup> Ber. d. Chem. Ges., 18, 1307.



(Elementaranalyse läßt im Stich). *Kaliumsalz*,  $C_6H_2(COH)(OCH_3)(OK)NO_3 + H_2O$ , lange, faserige Kristalle, die  $H_2O$ -haltig ziegelrot,  $H_2O$ -frei mehr dunkelrot aussehen. Das neben dem Nitrovanillin entstehende *Dehydrodivanillin* ist in allen organischen Lösungsmitteln unl., es löst sich hingegen in KOH und kann aus dieser Lsg. mit  $CO_2$  wieder gefällt werden. Sein Smp. liegt über  $300^\circ$ . Die  $HNO_3$ -Mutterlauge, aus welcher das Nitrovanillin getrennt war, enthält noch das von Hertzog schon beschriebene, bei  $123^\circ$  schm. *Dinitroguajacol*,  $C_6H_2(NO_2)_2OCH_3 \cdot OH$ , welches auch aus Nitrovanillin durch weitere Einw. von  $HNO_3$  gewonnen werden konnte. Als Nitrovanillin in alkalischer Lsg. mit der theoretischen Menge  $KMnO_4$  bei gewöhnlicher Temperatur behandelt wurde, resultierte nach dem Ansäuern neben unverändertem Nitrovanillin die *Nitrovanillinsäure*,  $C_6H_2(COOH)(OCH_3)OH(NO_2)$  (1, 3, 4, 5). Letztere wird durch Ä. entzogen und bildet nach dem Umkristallisieren aus Eisessig bei  $216$  bis  $216,5^\circ$  schm. Kristalle. Das obige Nitrovanillin enthält die Gruppen  $COH$ ,  $OCH_3$ ,  $OH$ ,  $NO_2$  in 1, 3, 4, 5 und besitzt demnach eine andere Konstitutionsformel als das von Tiemann durch Nitrieren von Acetvanillin erhaltene Prod. Tr.

J. Bougault. Oxydation des Anethols und analoger Körper (Isosafrol, Isoapiol usw.), welche eine Propenylgruppe enthalten<sup>1)</sup>. — Als Vf. auf die alkoh. Lsg. von *Anethol* in Ggw. von  $HgO$  Jod einwirken ließ, entstand gemäß der Gleichung  $(C_{10}H_{12}O + HgO + J_2 = HgJ_2 + C_{10}H_{12}O_2)$  ein *Aldehyd*,  $C_{10}H_{12}O_2 = CH_3O \cdot C_6H_4 \cdot C_2H_4 \cdot CHO$ , farblose, geruchlose, stark lichtbrechende Fl., die mit Wasserdampf flüchtig ist, Sdp.  $252$  bis  $254^\circ$ , fast unl. in W., l. in A., Ä. und Chlf. Bei obiger Rk. muß man kühlen und so lange Jod zufügen, als es aufgenommen wird. Das Rk.-Prod. fällt man mit W., dem etwas JK zur Lsg. des im A. gelösten  $HgJ_2$  zugesetzt ist, aus. Durch  $Ag_2O$  wird der Aldehyd in Ggw. von  $NaOH$  oxydiert zur *Säure*,  $C_{10}H_{12}O_3$ . Die mit  $HCl$  frei gemachte Säure bildet ein bald kristallisierendes Öl, die Kristalle lassen sich aus sd. W. umkristallisieren und schm. bei  $57^\circ$ . Bei der Oxydation geht diese Säure in Anissäure über, sie entspricht mithin der Zus.  $CH_3O \cdot C_6H_4 \cdot C_2H_4 \cdot COOH$ . Die analog dem obigen Aldehyd aus *Isosafrol*, *Isomethyleugenol* und *Isoapiol* gewonnenen Aldehyde haben die gleichen allgemeinen Eigenschaften wie das obige Prod. Oxydation mit  $Ag_2O$  liefert dann entsprechende Säuren. *Säure*,  $C_{10}H_{10}O_4$  (*Isosafrol*), Smp.  $80^\circ$ . *Säure*,  $C_{11}H_{14}O_4$  (aus *Isomethyleugenol*), Smp.  $60^\circ$ . *Säure*,  $C_{12}H_{14}O_6$  (aus *Isoapiol*), Smp.  $97^\circ$ . Tr.

### Ketone.

G. Perrier. Über die Rolle des Aluminiumchlorids bei der Friedel-Craftsschen Reaktion<sup>2)</sup>. — Nencki<sup>3)</sup> hat Gustavson die Aufklärung der Friedel-Craftsschen Rk. zugeschrieben. Vf. weist darauf hin, daß er bei der Darst. von Ketonen nach der Aluminium-

<sup>1)</sup> Compt. rend. 130, 1766—1768. — <sup>2)</sup> Ber. 33, 815—816. — <sup>3)</sup> Ber. 32, 2414; vgl. JB. f. 1899, S. 1917.

chloridmethode<sup>1)</sup> als erster gezeigt hat, daß sich die Rk. folgenden Phasen vollzieht:

1.  $2 \text{R} \cdot \text{CO} \cdot \text{Cl} + \text{Al}_2\text{Cl}_6 = (\text{R} \cdot \text{CO} \cdot \text{Cl})_2 \cdot \text{Al}_2\text{Cl}_4$ .
2.  $(\text{R} \cdot \text{CO} \cdot \text{Cl})_2 \cdot \text{Al}_2\text{Cl}_4 + \text{C}_m\text{H}_n = 2 \text{HCl} + (\text{R} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_m\text{H}_n)_2$ .

Diese Hypothese, welche sich durch Isolierung von Doppelverbindungen, Säurechloride mit  $\text{Al}_2\text{Cl}_6$  und durch deren Umsetzung mit Kohlenwasserstoffen stützen ließ, erlaubt folgende *Modifikation der Friedel-Craftsschen Rk.*: Man stellt zuerst die Doppelverbb.  $(\text{R} \cdot \text{CO} \cdot \text{Cl})_2 \cdot \text{Al}_2\text{Cl}_4$  durch gelindes Erwärmen äquimol. Mengen Säurechlorid und  $\text{Al}_2\text{Cl}_6$  her; darauf läßt man dieselben in  $\text{CS}_2$ -Lsg. auf die gleiche Menge Kohlenwasserstoff einwirken. Nachdem die theoreti. Menge  $\text{HCl}$ -Gas entwickelt ist, läßt man abkühlen. Hierbei schied sich die Doppelverb. des Ketons mit  $\text{Al}_2\text{Cl}_6$  kristallinisch ab, und dieselbe durch kaltes W. zu zerlegen, um zu dem fast reinen Keton zu gelangen.

J. Boeseken. Beitrag zur Kenntnis der Reaktion von Säurechloriden mit  $\text{AlCl}_3$  (Friedel-Crafts<sup>2)</sup>). — Schon Perrier hat gefunden, daß  $\text{AlCl}_3$  mit Säurechlorid die Verb.  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{Cl} \cdot \text{AlCl}_3$  gibt, die gegen Feuer empfindlich ist. Auch Vf. konnte diesen Körper isolieren und Benzol in  $\text{CS}_2$  auf denselben einwirken, wobei neben 1 Mol. Verb.  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{AlCl}_3$  entstand, welche gelb gefärbt ist. Mit W. wird dieselbe quantitativ in *Benzophenon* übergeführt. Vf. nimmt daher im Gegensatz zu Friedel und Gustavus die sogenannte Friedel-Craftssche Rk. in folgenden drei Phasen ab: 1.  $\text{RCOCl} + \text{AlCl}_3 = \text{R} \cdot \text{COCl} \cdot \text{AlCl}_3$ , 2.  $\text{R} \cdot \text{COCl} \cdot \text{AlCl}_3 + \text{H}_2$  wasserstoff bzw. Derivat  $\text{R}_1 = \text{R} \cdot \text{CO} \cdot \text{R}_1 \cdot \text{AlCl}_3 + \text{HCl}$ , 3.  $\text{R} \cdot \text{CO} \cdot \text{R}_1 \cdot \text{AlCl}_3 + n \text{H}_2\text{O} = \text{R} \cdot \text{CO} \cdot \text{R}_1 + \text{AlCl}_3 \cdot n \text{H}_2\text{O}$ . Die Annahme, daß der Verlauf der Friedel-Craftsschen Rk. sei, stützt Vf. nach dem Verlauf der einzelnen Phasen bei Einw. von Bzl., Toluol und Benzoylchlorid, m-Nitrobenzoylchlorid, p-Nitrobenzoylchlorid, Benzoylsulfochlorid. Vf. hat die einzelnen Reaktionsprodd. isoliert und den Al-Gehalt festgestellt, und durch Zers. der Additionsprodd. in die betreffenden Ketone, Benzophenon, Phenyltolylketon, Benzoylketon usw. erhalten. Die meisten dieser Verbb. sind bekannt, die *Sulfon*,  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{OCH}_3$ , Kristalle, Smp.  $81^\circ$ .

H. Kronberg. Zur Kenntnis der Friedel-Craftsschen Reaktion. — Vf. ist der Ansicht, daß bei der Friedel-Craftsschen Reaktion Ketone nicht, wie Boeseken<sup>4)</sup> annimmt, ein einfaches Additionsprodukt von  $\text{AlCl}_3$  und Säurechlorid, z. B.  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{Cl} \cdot \text{AlCl}_3$ , entsteht, sondern daß unter Aufschließung der Doppelbindung des Carbonsäurechlorids eine wirkliche Verb.  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C}(\text{Cl})_2 \cdot \text{O} \cdot \text{AlCl}_2$  zustande kommt. Diese liefert mit Benzol  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)_2 \cdot \text{Cl} \cdot \text{O} \cdot \text{AlCl}_2$ , welche mit Kohlenwasserstoffen nicht mehr reagiert, durch W. aber zu Benzophenon und dem ziemlich beständigen  $\text{HO} \cdot \text{AlCl}_2$  zerlegt wird.

<sup>1)</sup> Compt. rend. 116, 1300; vgl. JB. f. 1893, S. 1974. — chim. Pays-Bas [2] 19, 19—26; vgl. Kronberg, J. pr. Chem. nachfolgendes Referat. — <sup>2)</sup> J. pr. Chem. [2] 61, 494—496. — chim. Pays-Bas 19, 19; vgl. vorangehendes Referat.

E. Wedekind. Über eine neue Synthese von Ketonen<sup>1)</sup>. (Vorläufige Mitteilung.) — Nach Vf. war bei der Einw. organischer Säurechloride (*Acetylchlorid*, *Phenylacetylchlorid*) auf stark basische tertiäre Amine (*Triäthylamin*) entweder ein normales Additionsprod. oder ein durch den organischen Charakter des einen negativen Radikals bedingtes Ausweisprod. zu erwarten. Die in Ä. oder Bzl. ausgeführte Rk. verlief unter Bildung eines Ausweisprod. ohne intermediäre Bildung eines Additionsprod.  $(C_2H_5)_3N + C_6H_5CH_2COCl = (C_2H_5)_3N \cdot HCl + (C_6H_5CH \cdot CO)_2$ . Das Reaktionsprod. bildet ein dickes Öl, das bei 8 bis 10 mm teilweise destillierbar ist. Als Destillat erhält man ein hellgelbes Öl, aus dem ein gut kristallisierendes *Oxim* erhalten werden kann.  $H_2SO_4$  führt das *Oxim* in das Keton zurück. Dieses regenerierte Keton gibt dasselbe Phenylhydrazon wie das Rohöl. Das Rohöl hat aber trotzdem eine andere, d. h. normale Zus., und man kann aus ihm ein bei 170 bis 171° schm. Keton isolieren. Wirkt Acetylchlorid auf Triäthylamin ein, so entsteht infolge von Polymerisation des zunächst gebildeten Ketons *Dehydracetsäure* (Smp. 108°). Vf. glaubt so eine neue Ketonsynthese ausarbeiten zu können.

Tr.

P. Petrenko-Kritschenko und P. Kasanetzky. Zur Charakterisierung der Ketoxime<sup>2)</sup>. — Vor kurzem zeigte einer der Vf.<sup>3)</sup>, daß die Oxime der Tetrahydropyryronverbb. die Fähigkeit besitzen, mit vielen organischen Lösungsmitteln zusammen auszukristallisieren. Vff. zeigen nun jetzt, daß diese Eigenschaft auch anderen Ketoximen innewohnt. Die Doppelverbb. der Ketoxime mit hoch siedenden organischen Substanzen schm. niedriger als die Ketoxime selbst, diejenigen, welche niedrig siedende Substanzen enthalten, besitzen oft den Smp. der Oxime. Jedoch sind die Smp. nicht charakteristisch, weil sie von der Art des Erhitzens abhängen, sie werden daher von den Vff. nicht mitgeteilt. *β-Benzildioxim* liefert folgende Doppelverbb.: 1. mit *Glycol*,  $C_{14}H_{19}N_2O_2 + 1\frac{1}{2} C_2H_6O_2$ , 2. mit *Glycerin*,  $C_{14}H_{19}N_2O_2 + 1\frac{1}{2} C_3H_8O_3$ , 3. mit *Benzol*,  $C_{14}H_{19}N_2O_2 + C_6H_6$ , 4. mit *Anilin*,  $C_{14}H_{19}N_2O_2 + 2 C_6H_7N$ , 5. mit *Pyridin*,  $C_{14}H_{19}N_2O_2 + 2 C_5H_5N$ , 6. mit *Essigsäure*,  $C_{14}H_{19}N_2O_2 + 1\frac{1}{2} C_2H_4O_2$ , 7. mit *Aceton*,  $C_{14}H_{19}N_2O_2 + C_3H_8O$ . Das *Oxim des Ketoxytriphenyltetrahydrobenzols*,  $C_{24}H_{21}O_2N$ , liefert die folgenden Doppelverbb.: 1. mit *Äthylalkohol*,  $C_{24}H_{21}O_2N + C_2H_6O$ , 2. mit *Glycerin*,  $C_{24}H_{21}O_2N + 1\frac{1}{2} C_3H_8O_3$ , 3. mit *Essigsäure*,  $C_{24}H_{21}O_2N + 3 C_2H_4O_2$ , 4. mit *Anilin*,  $C_{24}H_{21}O_2N + 2 C_6H_7N$ , 5. mit *Aceton*,  $C_{24}H_{21}O_2N + 3 C_3H_8O$ . Das *Diacetyldioxim* liefert 1. mit *Pyridin*,  $C_4H_8N_2O_2 + 2 C_5H_5N$ , 2. mit *Glycol*,  $C_4H_8N_2O_2 + 1\frac{1}{2} C_2H_6O_2$ .

Lw.

Angelo Angeli. Über die Nitroketone und Orthonitroderivate<sup>4)</sup>. — Vf. weist in eingehender theoretischer Begründung darauf hin, daß er gemeinschaftlich mit Rimini<sup>5)</sup> das erste Nitroketon dargestellt hat, und zwar in Form des Isomeren, welches aus dem *Nitrosol des Saffrols* durch Kochen mit A. entsteht. Gegenüber Hantzsch<sup>6)</sup> werden Prioritätsansprüche geltend gemacht.

Fa.

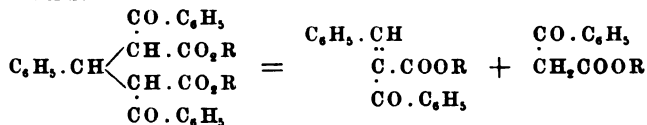
<sup>1)</sup> Verh. d. Vers. Deutsch. Naturf. u. Ärzte 1899, S. 108—110; Ref. Chem. Centr. 72, II, 561. — <sup>2)</sup> J. russ. phys.-chem. Ges. 32, 287—290. — <sup>3)</sup> Dasselbst 31, 560 u. 901; JB. f. 1899, S. 2291. — <sup>4)</sup> Gazz. chim. ital. 30, II, 261—267; Accad. dei Lincei Rend. [5] 9, I, 41—47. — <sup>5)</sup> Gazz. chim. ital. 25, II, 188; JB. f. 1895, S. 1682. — <sup>6)</sup> Ber. 32, 575, 3137; JB. f. 1899, S. 1471 u. 1514.

Fr. Kunckell und R. Zimmermann. Über Selenmatischer Ketone<sup>1)</sup>. — Durch Einw. von  $\text{SeCl}_4$  auf eine Acetophenon entsteht *Dichlorselenoacetophenon*,  $(\text{C}_6\text{H}_5\text{COCH}_2)_2\text{SeCl}_2$ . Vff. haben nun aus diesem Dichlorid, das auch beim Zusatz des Ketons mit einer Lsg. von  $\text{SeO}_2$  in mit  $\text{HCl}$  gesättigter das Halogen mittels  $\text{Zn}$ -Staub in  $\text{CS}_2$ -Lsg. entzogen und *Selenoacetophenon*,  $\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{O}_2\text{Se} = (\text{C}_6\text{H}_5\text{COCH}_2)_2\text{Se}$  (feine, gefärbte, bei  $73^\circ$  schm. Nadeln), gelangt. Neuere Versuche von K. und Köning haben gezeigt, daß man diese Reduktion noch rascher bewirken kann, wenn man die alkoh. Lsg. Selencyankalium versetzt. Es wird hierbei rotes Se abgefiltrat, das Filtrat enthält das Keton. Bei Anwendung von überschüssigem Selencyankalium bildet sich zuweilen auch Diselenoketon,  $(\text{C}_6\text{H}_5\text{COCH}_2)_4\text{Se}_2$ . *Phenylhydrazon des Selenoacetophenons*,  $[\text{C}_6\text{H}_5\text{C}(\text{N} \cdot \text{NH})\text{COCH}_2]_2\text{Se}$ , bildet sich aus dem Keton, wenn man zu dessen alkoh. Lsg. des Phenylhydrazins in Essigsäure gibt. Kristalle (aus verdünnter Essigsäure) vom Smp.  $102^\circ$  haben. *Dibromselenoacetophenon*,  $(\text{C}_6\text{H}_5\text{COCH}_2)_2\text{SeBr}_2$ , entsteht bei Einw. von  $\text{Br}$  auf die äth. Lsg. des Ketons. V. Nadeln, die direkt gefällt bei  $97^\circ$  schm., aus  $\text{Chlf.}$  kristallisiert vom Smp.  $102^\circ$  haben. *Dijodselenoacetophenon*,  $(\text{C}_6\text{H}_5\text{COCH}_2)_2\text{SeI}_2$ , glänzende, bei  $112^\circ$  schm. Nadeln. *Dichlorselenoacetophenon*,  $(\text{C}_6\text{H}_5\text{COCH}_2)_2\text{SeCl}_2$ . In dieser Verb. lassen sich die 2  $\text{Cl}$  durch  $\text{O}$ , noch durch  $\text{OH}$  ersetzen, versucht wurde in der die Einw. von  $\text{Ag}_2\text{O}$  und  $\text{KOH}$ . Im ersten Falle war wenig eingetreten, im zweiten Falle war  $\text{SeO}_2$  neben Acetophenon entstanden und ein Teil des letzteren durch  $\text{SeO}_2$  zu *Diselenoacetophenon*,  $(\text{C}_6\text{H}_5\text{COCH}_2)_4\text{Se}_2$ , unter Bildung von  $\text{Se}$  und  $\text{CO}_2$  oxydiert worden. *Diselenoacetophenon*,  $(\text{C}_6\text{H}_5\text{COCH}_2)_4\text{Se}_2$ , gelblichweiße, glänzende, lichtbrechende, vom Smp.  $125^\circ$ . Zur Darst. dieser Verb. wird Dichlorselenoacetophenon mit  $\text{W.}$  angerieben und mehrere Stunden mit  $\text{Ä.}$  geschüttelt.  $\text{CaCl}_2$  getrocknete äth. Fl. liefert beim Einengen und Abdampfen die genannte Verb., die man zur Reinigung aus  $\text{Ä.}$  kristallisiert.  $\text{Cl}$  in die Suspension von Diselenoacetophenon in  $\text{Ä.}$ , so bildet sich. Lsg. erfolgt, Chlorselen und Chloracetophenon. Essigsäurehydrazin gibt mit der alkoh. Lsg. von Diselenoacetophenon harzigen Körper, der ein unreines Hydrazon darstellt. Bei der Einw. von  $\text{W.}$  auf Dichlorselenoacetophenon zerfällt dieses zunächst in *Diselenoacetophenon*, Chloracetophenon und  $\text{Chlor.}$  Letzteres oxydiert sich zu Teil des Chloracetophenons zu Benzoessäure. Dem Acetophenon verhielten sich *p*-Acetaminoacetophenon und *p*-Oxymethylacetophenon der Einw. von  $\text{SeCl}_4$ . Hierbei entstanden *Dichlorseleno-p-acetaminoacetophenon*,  $(\text{CH}_3\text{CONH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4\text{COCH}_2)_2\text{SeCl}_2$ , gelbes, bei  $130^\circ$  schm. Nadeln, sowie *Dichlorselenomethylanisylketon*,  $(\text{CH}_3\text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4\text{COCH}_2)_2\text{SeCl}_2$ , seidenglänzende, bei  $122^\circ$  schm. Nadeln. Propiophenon liefert *Dichlorselenopropiophenon*,  $(\text{C}_6\text{H}_5\text{COC}_2\text{H}_5)_2\text{SeCl}_2$ , weiße, bei  $122^\circ$  schm. Nadeln, die leicht zers. werden. *p*-Tolylmethylketon gibt *Dichlorselenomethyl-p-tolylketon*,  $(\text{C}_7\text{H}_7 \cdot \text{COCH}_2)_2\text{SeCl}_2$ , Masse, Smp.  $126^\circ$ , aus  $\text{Chlf.}$  Smp.  $132^\circ$ . Zerfällt beim Erhitzen.

<sup>1)</sup> Ann. Chem. 314, 281—295.

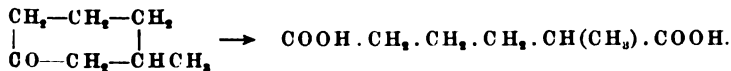
auf 180° in Se und Chlormethyltolylketon (Smp. 56°). Mit Zn-Staub in CS<sub>2</sub> red., gibt die Dichlorverb. das *Selenomethyl-p-tolylketon*, (C<sub>7</sub>H<sub>7</sub>.COCH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>Se, feine, schwach gelb gefärbte Nadeln (aus A.), Smp. 103°. *Phenylhydrazon*, gelbe, kristallinische Masse ohne bestimmten Smp. *Dibromselenomethyl-p-tolylketon*, (C<sub>7</sub>H<sub>7</sub>.COCH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>SeBr<sub>2</sub>, weiße, derbe, bei 112° schm., wenig beständige Nadeln. *Dichlorselenomethyl-m-xylylketon*, (C<sub>8</sub>H<sub>5</sub>.COCH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>SeCl<sub>2</sub>, aus m-Xylylmethylketon und SeCl<sub>4</sub> dargestellt, bildet feine, weiße, bei 125° schm. Nadeln, aus Chlf. Smp. 128°. *n-Propylphenylketon* reagiert nicht mit SeCl<sub>4</sub>. Aus Methylpseudocumylketon und SeCl<sub>4</sub> entsteht *Dichlorselenomethylpseudocumylketon*, (C<sub>9</sub>H<sub>11</sub>.COCH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>SeCl<sub>2</sub>, feine weiße, bei 139° schm. Nadeln. *Dichlorselenomethylcumylketon*, [(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CH.C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>.COCH<sub>2</sub>]<sub>2</sub>SeCl<sub>2</sub>, weiße, derbe, bei 119° schm. Nadeln. Aus Diphenylacetyl bzw. α-Methylnaphtylketon wurden erhalten: *Dichlorselenoacetyldiphenyl*, (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>.C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>.COCH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>SeCl<sub>2</sub>, weiße, bei 136° schm. Nadeln (aus Chlf.), sowie *Dichlorselenomethylnaphtylketon* (weiße, krümelige, bei 116° schm. Masse). Aus Äthylnaphtylketon läßt sich nur schwierig ein entsprechendes Dichlorselenoketon bereiten. Tr.

D. Vorländer. Über die Anlagerung von Ketonmethanderivaten an ungesättigte Verbindungen<sup>1)</sup>. — Die Addition von Natriummalonester tritt oft in alkoh. Lag. nicht ein, wohl aber in Bzl. oder Ä. Vf. findet, daß *Benzalbisbenzoylessigester* durch Natriumäthylat in A. gespalten wird:



Ebenso zerfällt *Pulegonmalonester* durch Natriumäthylat in A., in Pulegon und Malonester. Die Rk. der Ketonmethanderivate mit ungesättigten Verbb. ist also umkehrbar und verläuft je nach den Bedingungen der Rk. nach der einen oder anderen Richtung. Vf. dehnt die Schlüsse aus diesen Beobachtungen auch auf andere Klassen von Verbb. aus. Fro.

Wl. Markownikow. Die Oxydation cyklicher Verbindungen<sup>2)</sup>. — Wie Vf. und andere Forscher gezeigt haben, verläuft die Oxydation der einfachen cyclischen Polymethylene, ebenso der entsprechenden Ketone, durch HNO<sub>3</sub> so, daß eine zweibasische Säure mit derselben Anzahl C-Atome entsteht. Bei substituierten Polymethylenen und Ketonen aber verläuft die Rk. komplizierter. Um die bei ihnen geltenden Gesetzmäßigkeiten festzustellen, oxydierte Vf. das β-Methylhexanon mit HNO<sub>3</sub>. Sie erhielten eine Säure, Smp. 52 bis 53°, deren Ester linksdrehend ist und Sdp.<sub>40</sub> 160°, Sdp.<sub>760</sub> 252 bis 253° unter merklicher Zers. hat. Es fand also die Rk. statt:



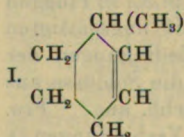
Die gebildete Säure ist die α-Methyladipinsäure. Vf. will auch die anderen Ketone dieser Reihe untersuchen. Aus der α-Methyladipinsäure will er das α-Methyladipinketon und andere, bisher fast unbekannte, Derivate dieser Reihe darstellen. Die Verwendung der HNO<sub>3</sub> als Oxy-

<sup>1)</sup> Ber. 33, 3185—3187. — <sup>2)</sup> J. russ. phys.-chem. Ges. 32, 305—307.



dationsmittel empfiehlt sich deshalb, weil sie schneller wasserlöslich ist als die Oxidation weniger kompliziert verläuft.

J. Kondakow und J. Schindelmeiser. Zur Synthese der Terpenreihe <sup>1)</sup>. — Nach einem historischen Rückblick, in dem die Erklärung der Aufspaltung von ungesättigten  $\alpha\beta$ -Ketonen gegeben wird, werden die Eigenschaften des aus Pulegon dargestellten *Methyl-1-cyklohexanon* besprochen. Sdp.<sub>759</sub> 168,5 bis 169°, D.<sub>20</sub><sup>20</sup> 0,9129, D.<sub>4</sub><sup>20</sup> 0,8961, Molekularrefraktion 32,44,  $[\alpha]_D + 12^\circ 24'$  im 1 dem-Rohr. In der Tabelle sind dann die Eigenschaften dieses Ketons zusammen mit denen zum Vergleich mit den von anderen Forschern dargestellten Ketone. Die Reduktion dieses Ketons, welche vorläufig nicht näher beschrieben ist, lieferte neben einem kristallinen Prod. das *Methyl-1-cyklohexanol*. Sdp.<sub>764</sub> 174°, D.<sub>20</sub><sup>20</sup> 0,9150, D.<sub>4</sub><sup>20</sup> 0,9135,  $n_D$  1,45809, Molekularrefraktion 33,96,  $[\alpha]_D - 4^\circ 7'$ . In einer Tabelle sind die angeführten Eigenschaften mit denjenigen verglichen, welche von anderen Forschern erhalten wurden. Mischt man den genannten A. mit bei  $-20^\circ$  gesättigter HCl-Lösung, so erhält man bei gewöhnlicher Temperatur drei Schichten. Die mittlere Schicht, wenn die mittlere Schicht verschwunden ist, und man das *Methyl-1-cyklohexanolbromid-3*, Sdp.<sub>11</sub> 60°, D.<sub>2</sub><sup>20</sup> 1,2634,  $n_D$  1,49794,  $[\alpha]_D + 1^\circ 23'$ , Molekularrefraktion 41,04. Das Bromid unterscheidet sich im Sdp. von dem von Knoevenagel beschriebenen Prod., im Drehungsvermögen von dem von Zincke erhaltenen Prod. Wird das genannte Bromid mit alkoh. KOH in Wasserbade behandelt, so resultiert *Tetrahydrotoluol*, Sdp.<sub>7</sub> 103,5°, D.<sub>21,8</sub><sup>21,8</sup> 0,80177, D.<sub>20</sub><sup>20</sup> 0,8022, D.<sub>4</sub><sup>20</sup> 0,8013,  $n_D$  1,44445, Molekularrefraktion 31,73,  $[\alpha]_D + 80^\circ 46'$ . Die Eigenschaften



gleichens wie die, welche von anderen Forschern für *Tetrahydrotoluol* ermittelt sind. Für ein *Tetrahydrotoluol* könnte die Formel I sprechen. Knoevenagel aus dem A. mit  $P_2O_5$  bei  $100^\circ$  erhaltenes *Tetrahydrotoluol* zeigte folgende Eigenschaften: Sdp.<sub>7</sub> 103,5°,  $n_D$  1,44445, D.<sub>20</sub><sup>20</sup> 0,8028, Molekularrefraktion 31,78. Es werden wahrscheinlich bei der Knoevenagelschen Darstellung mehr von inaktiven Isomeren gebildet. Das aus dem Bromid bereitete *Tetrahydrotoluol* gibt mit  $CH_3COCl$  von  $ZnCl_2$  ein nach Carvon riechendes Chlorketon, das ein *Chlorketon* und aus dem durch Austausch von OH gegen Cl ein Keton entsteht. Ferner addiert *Tetrahydrotoluol* Essigsäureanhydrid zu Essigsäure. Der bei der oben geschilderten Darst. des A. erhaltene kristalline Körper ist mit Wasserdampf nicht flüchtig, bleibt beim Dest. zurück. Aus W. erhält man dieses Prod. in zarten Kristallen, die über CaO 45,5 Proz. an Gewicht verlieren. Kristall. Smp.  $73^\circ$  (aus A.), Smp.  $92,5^\circ$  (über CaO getrocknet), Smp.  $83^\circ$  (an der Luft verwittert), Smp. 83 bis  $84^\circ$ . In 10%iger Lösung im Rohr bei  $20^\circ$   $\alpha = +1^\circ 1'$ . Mit HBr entstehen zwei Bromide, ein flüssiges und ein kristallinisches (Smp.  $126^\circ$ ). Mit AgO entstehen Bromide einen intensiv nach Pelargoniumöl riechenden Körper.

<sup>1)</sup> J. pr. Chem. [2] 61, 477—490.



O. Wallach. Zur Kenntnis der Terpene und der ätherischen Öle. 50. Abhandlung. Neue Synthesen in der Terpenreihe<sup>1)</sup>. — Vf. hat in Ketone Säureradikale durch Vermittelung von Zn in Ggw. von halogenisierten Säureestern eingeführt. I. *Derivate des β-Methylcyklohexanons* (mitbearbeitet von Jul. Salkind). Gibt man die berechnete Menge Zn-Späne zu dem Gemisch von Methylhexanon und Bromessigsäureäthylester, bringt die Rk. durch Erwärmen in Gang, gießt nach vollendeter Rk. das Prod. in verd. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, äthert das abgeschiedene Öl aus und unterwirft das Reaktionsprod. nach Verdunsten des Ä. der fraktionierten Dest., so erhält man neben hoch sd. Prodd. (vermutlich Kondensationsprodd. des Ketons) den *β-Methylcyklohexanolessigsäureäthylester*, C<sub>11</sub>H<sub>20</sub>O<sub>3</sub>,  
 $\text{CH}_3\text{CH}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOCH}_2\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ , Sdp. 254 bis 256°, Sdp.<sub>21</sub> 127

bis 129°, D.<sub>18</sub> 1,0035, n<sub>D</sub><sup>18</sup> = 1,4581. *β-Methylcyklohexanolessigsäuremethylester*, analog dargestellt, Sdp. 240°, Sdp.<sub>23</sub> 120 bis 125°. Beim Kochen mit C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>ONa geben die genannten Ester die *β-Methylcyklohexanolessigsäure*, C<sub>7</sub>H<sub>12</sub>(OH)CH<sub>2</sub>COOH. Zähflüssiges Öl, *Ag-Salz*, (C<sub>7</sub>H<sub>15</sub>O<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Ag. Bei der genannten Verseifung entsteht auch durch Spaltung des Oxyesters Methylhexanol. Beim Erhitzen des Methylhexanolessigsäureäthylesters mit KHSO<sub>4</sub> auf 130° bildet sich *β-Methylcyklohexennessigester*, C<sub>7</sub>H<sub>11</sub>·CH<sub>2</sub>COOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, Sdp. 229 bis 231°, Sdp.<sub>23</sub> 111 bis 112°. Der entsprechende *Methylester*, C<sub>10</sub>H<sub>16</sub>O<sub>2</sub>, wird analog bereitet, Sdp. 214 bis 217°, Sdp.<sub>23</sub> 103 bis 105°, D. 0,97, n<sub>D</sub><sup>25</sup> 1,4635. Aus den angeführten Estern entsteht bei der Verseifung mit C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>ONa glatt die *β-Methylcyklohexennessigsäure*, C<sub>7</sub>H<sub>11</sub>CH<sub>2</sub>COOH, in W. wenig l. Öl, Sdp. 245 bis 255°, Sdp.<sub>23</sub> 146 bis 149°, D. 1,015, n<sub>D</sub><sup>27</sup> 1,4807, *Ag-Salz*, C<sub>9</sub>H<sub>13</sub>O<sub>2</sub>Ag, *Amid*, farblose, bei 149 bis 150° schm. Blätter. Beim Erhitzen des Na-Salzes der vorgenannten Säure mit Natronkalk bildet sich ein bei 124 bis 131° sd. Kohlenwasserstoff. II. *Derivate des Suberons* (mitbearbeitet von van Beeck-Vollenhoven). *Suberolessigsäuremethylester*, C<sub>10</sub>H<sub>18</sub>O<sub>3</sub> =

$\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2 \\ | \\ \text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2 \end{array} > \text{C}(\text{OH})\text{CH}_2\text{COOCH}_3$ ,  
 Sdp. 249 bis 257°, Sdp.<sub>12</sub> 141 bis 145°, D. 1,037, n<sub>D</sub><sup>20</sup> 1,47017. Der *Äthylester* ähnelt dem *Methylester*. *Suberenessigsäuremethylester*, C<sub>10</sub>H<sub>18</sub>O<sub>2</sub>, Fl., Sdp.<sub>13</sub> 125 bis 126°, *Äthylester*, C<sub>11</sub>H<sub>18</sub>O<sub>2</sub>, Sdp.<sub>23</sub> 135 bis 136°. *Suberenessigsäure*, C<sub>8</sub>H<sub>13</sub>·COOH, dicke Fl., Sdp.<sub>17</sub> 158 bis 159°, D. 1,035, n<sub>D</sub><sup>20</sup> 1,492, *Ag-Salz*, C<sub>9</sub>H<sub>15</sub>O<sub>2</sub>Ag. Beim Destillieren unter gewöhnlichem Druck spaltet die Suberenessigsäure CO<sub>2</sub> ab und gibt einen petroleumartig riechenden *Kohlenwasserstoff*, C<sub>8</sub>H<sub>14</sub>, Sdp. 138 bis 140°, D. 0,824, n<sub>D</sub><sup>20</sup> 1,4611. In dem Kohlenwasserstoff liegt ein *Methylencykloheptamethylen* (Formel I) I.  $\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2 \\ | \\ \text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2 \end{array} > \text{C}:\text{CH}_2$ ,  
 vor. III. *Derivate des β-Methylpentanons*. Der *Methylpentanolessigsäuremethylester* sd. bei 110 bis 115° bei 12 mm, der entsprechende *Äthylester* bei 115 bis 120° bei 12 mm. Aus dem Äthylester entsteht mit KHSO<sub>4</sub> der *ungesättigte Ester*, C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>(CH<sub>3</sub>)CO<sub>2</sub>C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, Sdp.<sub>15</sub> 88 bis 91°. Die hieraus

<sup>1)</sup> Ann. Chem. 314, 147—167.

durch Verseifen gewonnene Säure gibt das *Ag-Salz*,  $C_8H_{11}O_2$  *rate des Carvons*. *Methyl-1-isopropyl-4-phenylelessigsäure*  $= C_6H_5(CH_3)(C_3H_7)CH_2.COOH$ . Zu dieser Säure (Smp. Sdp.<sub>15</sub> 180 bis 183°) gelangt man, wenn man den bei d Carvon auf Bromessigsäureester in Ggw. von Zn gebildeten liert und die bei der Dest. durch  $H_2O$ -Abspaltung gebildet.  $.CH_2COOC_2H_5$  mit  $C_2H_5ONa$  verseift. Wird die oben ge  $C_{12}H_{16}O_2$  in rauchende  $HNO_3$  eingetragen, so resultie  $C_{12}H_{14}(NO_2)_2O_2$ , weiße Blättchen vom Smp. 196 bis 197° *des Bihydrocarvons*. Aus Bihydrocarvon, Bromessigsäureä Zn entsteht der *Äthylester*,  $C_{14}H_{24}O_3$ , Sdp. 282 bis 288°  $n_D^{20}$  1,476 64, riecht nach Cedernöl. *Methylester*,  $C_{13}H_{22}O_2$  niedriger als der Äthylester. *Säure*,  $C_{10}H_{16}(OH)CH_2COO$  bis 208°. *Ag-Salz*,  $C_{10}H_{16}(OH)CH_2COOAg$ . Beim Desti die Säure  $CO_2$  ab und liefert ein Gemenge des *Alkohols*,  $C_{10}$  und des *Kohlenwasserstoffs*,  $C_{11}H_{18}$  (möglicherweise ein Ho VI. *Derivate des Thujons und Isothujons* (mitbearbeitet von Der rohe *Thujolester* (Sdp.<sub>14</sub> 154 bis 164°) gibt beim  $C_2H_5ONa$  die *Thujolelessigsäure*,  $C_{10}H_{16}(OH)CH_2.COOH$ , fa Smp. 90 bis 91°, *NH<sub>4</sub>-Salz*, fest und luftbeständig, *Ag-Salz*, Aus dem Isothujon konnte eine entsprechende *Säure* in 170° schm. Kristallen erhalten werden.

J. v. Braun. Kondensation von Methylhexanon r propionsäure und  $\alpha$ -Bromisobuttersäureester<sup>1)</sup>. — Bei dieser Rk. erwärmt man das Keton, den gebromten Ester r bis sich eine Trübung in der Fl. zeigt und Gasblasen au entfernt man die Flamme, setzt das Zn portionsweise zu, e mals zum Schluß einige Minuten über freier Flamme, v aktionsprod. breiartig geworden ist, und zers. es nach schließlich mit W. und  $H_2SO_4$ . Das aus *Methylhexanon* r propionsäureester erhaltene *Kondensationsprod.*,  $C_{12}H_{22}O_3$  :  $(OH).CH.(CH_3)COOC_2H_5$ , bildet eine schwach gefärbte angenehm riechende Fl., Sdp.<sub>8</sub> 128 bis 133°, und stellt den *Methylhexanolpropionsäure* dar. Bei der Verseifung d Esters mit  $C_2H_5ONa$  resultierte nicht die Methylhexano sondern eine durch  $H_2O$ -Abspaltung entstandene *Säure*,  $C_{11}$  bei 10 mm bei etwa 155° sd. Fl., *Ag-Salz*,  $C_{10}H_{15}O_2Ag$ . prodd. waren *Methylhexanon*, Methylhexanol und Propion Verseifung entstanden. Das Öl, welches aus *Methylhexanon* *isobuttersäureester* erhalten wird, gibt bei der fraktionierte Anteil (Sdp.<sub>10</sub> 134 bis 139°). In diesem Anteile liegt ein *Oxyesters*,  $C_{13}H_{24}O_3$ , und *Methylhexenmethylhexanons* vo ester liefert bei der Verseifung mit  $C_2H_5ONa$  Buttersä hexanon sowie dessen Kondensationsprodd. und eine ölige, l nicht näher charakterisierte Säure. Einen *ungesättigten Es* (Sdp.<sub>8</sub> 116°), erhält man neben Methylhexanon und hoch sd man  $KHSO_4$  bei 150 bis 160° auf den Oxyester,  $C_{13}H_{24}O$  läßt. Verseifung des ungesättigten Esters führt zu einer

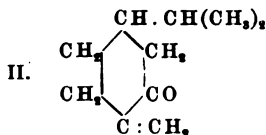
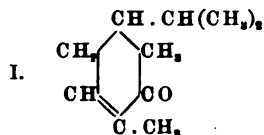
<sup>1)</sup> Ann. Chem. 314, 168—177.

geruchlosen Säure,  $C_{11}H_{18}O_2$ , die durch ihr Ag-Salz,  $C_{11}H_{17}O_2Ag$ , charakterisiert wurde. Diese Säure spaltet beim Erhitzen  $CO_2$  ab und gibt den Kohlenwasserstoff,  $C_{10}H_{18}$ . Tr.

S. Smiles. Ein Beitrag zur Stereochemie des Schwefels: Eine optisch-aktive Sulfinbase<sup>1)</sup>. — Aus  $\omega$ -Bromacetophenon und Methyläthylsulfid entsteht ein Sulfinbromid,  $C_{11}H_{16}OSBr = \begin{matrix} C_2H_5 \\ CH_3 \end{matrix} S < \begin{matrix} CH_3 \\ Br \end{matrix} \cdot COC_6H_5$ ,

welches ein as-C-Atom enthält und daher in eine aktive Komponente spaltbar sein sollte. Diese Spaltung ist dem Vf. durch  $\alpha$ -Bromcampher-sulfosäure gelungen. *i*-Methyläthylphenacylsulfinbromid (Formel siehe oben) wird erhalten aus 19 g Bromacetophenon und 9 g Methyläthylsulfid bei gewöhnlicher Temperatur. Glasartige Masse, die nicht kristallisiert werden konnte. Chloroplatinat,  $(C_{11}H_{16}OSCl)_2PtCl_4$ , Smp. 173 bis 174°. Pikrat,  $C_{17}H_{17}O_8N_3S$ . Gelbe Nadeln aus Aceton + A. Smp. 118 bis 119°. *l*-Methyl-äthylphenacylsulfin-*d*-bromcamphersulfonat. Aus dem Bromid und dem Ag-Salz der Säure beim Kochen in A. Farblose Nadeln aus A. Smp. 194 bis 195°,  $[\alpha]_D^{19} + 49.7^\circ$  (0.3695 g in 25 ccm W.). Aus der alkoh. Lag. der beiden Salze erhält man mit alkoh. Pikrinsäurelsg. die beiden Pikrate: *l*-Pikrat,  $C_{17}H_{17}O_8N_3S$ . Goldgelbe Nadeln aus Aceton, Smp. 125°.  $[\alpha]_D = -9.2^\circ$  (0.5168 g in 25 ccm Aceton). *d*-Pikrat,  $C_{17}H_{17}O_8N_3S$ . Gelbe Nadeln, Smp. 123 bis 124°.  $[\alpha]_D = +8.1^\circ$  (0.1963 g in 10 ccm Aceton). Methyläthylsulfid sulfinbromid,  $S(CH_3)(C_2H_5)(C_{11}H_{11}O)Br$ , aus Bromdesoxybenzoin und Methyläthylsulfid bei gewöhnlicher Temperatur. Schwer rein zu erhalten. Chloroplatinat,  $(C_{17}H_{17}OSCl)_2PtCl_4$ , Smp. 177° unter Zers. Pikrat,  $C_{23}H_{21}O_8N_3S$ . Gelbe Blättchen aus A. Smp. 162°. Bsch.

F. W. Semmler. Über Carvotanacetone, Tanacetone und Terpenone,  $C_{10}H_{16}O$  (aus Tetrahydrocarvon<sup>2)</sup>). — In dem Carvotanacetone, welches durch Erhitzen von Tanacetone,  $C_{10}H_{16}O$ , im Rohr auf etwa 280° erhalten wird, liegt ein ungesättigtes Tetrahydrocarvon, also ein wahrer hydrierter Cymolabkömmling vor. Für das Carvotanacetone nimmt Vf. die sog. Orthoform (Formel I) an. Mit dem Carvon hat das Carvotanacetone den Geruch sowie die Fähigkeit, sich mit  $H_2S$  zu verbinden, gemeinsam.



Für letztere Rk. scheint die Gruppierung  $\begin{matrix} \cdot \text{CO} \\ \cdot \text{CH} \end{matrix} \geq \text{C} \cdot \text{CH}_3$  charakteristisch zu sein. Um die Aboxydation des Carvotanacetons zu studieren, hat Vf. zu einer Emulsion desselben in W. unter Eiskühlung die für 6.0 berechnete Menge verd.  $KMnO_4$ -Lsg. gegeben und die eingengte Reaktionsfl. nach dem Ansäuern ausgeäthert. Das resultierende Säuregemisch bestand aus Brenztraubensäure und Isopropylbernsteinsäure (Smp. 112°, Sdp. 212°). Der Smp. der schwer zu reinigenden Schwefelwasserstoffverb. des Carvotanacetons, das möglicherweise mit einem aus

<sup>1)</sup> Chem. Soc. J. 77, 1174—1179. — <sup>2)</sup> Ber. 33, 2454—2459.

den hoch sd. Anteilen des Thujaöles isolierten Keton  $C_{10}$  ist, liegt bei  $95^\circ$ . Bei der Darst. des Carvotanacetons entstehen nebenbei noch andere Ketone, mit deren Str. beschäftigt ist. Das von v. Baeyer aus Tetrahydrocarvon Terpenon,  $C_{10}H_{16}O$ , gab bei der Oxydation eine Säure,  $C_{10}H_{14}O_2$ , bei weiterer Oxydation die bei  $112^\circ$  schm. Isopropylbernsteinsäure. Nach Vf. dürfte dem Terpenon hiernach vielleicht die Formel (Formel II) zukommen. Für die Tanaceton-Formel hält Vf. mit der Brückenbindung 4:6 für die richtige, da man so die Bildung des Tanacetons in Isothujon am besten erklären kann.

J. Kondakow und E. Lutschinin. Bemerkung <sup>1)</sup> bezugnehmend auf eine Arbeit von Klages, mit, daß dem genannten Autor veröffentlichten Versuchen über Isothujon Dihydrocarvons in Carvenon durch Einw. von Ameisensäure Bestätigung der Voraussage von Kondakow und Goblitz zu erblicken. Von letzteren ist schon vor zwei Jahren auf die Wirkung der organischen Säuren gegenüber Dihydrocarvon hingewiesen worden.

H. Labbé. Über ein Dihydrodisulfonsäurederivat — Vf. zeigt, daß Carvon keine normale  $NaHSO_3$ -Verb. bilden kann, jedoch aus diesem Keton leicht ein Dihydrodisulfonsäurederivat erhalten kann, wenn man das Keton am Rückflußkühler mit einer Lösung, die mit Soda versetzt ist, erhitzt. Nach  $\frac{3}{4}$  stündigem Erhitzen ist das Keton gelöst, man dampft dann die Lsg. ab, zieht in d. A. aus und filtriert durch einen Heißwassertrichter. Das Keton wird von neuem ein, zieht wieder mit A. aus und wiederholt noch ein drittes Mal, indem man schließlich im Vakuum erhält so das Natriumsalz der Carvondihydrodisulfonsäure,  $= C_{10}H_{14}O(SO_3HNa)_2$ , als weißes oder gelblichweißes Pulver. Man kann durch Einw. von Alkali das Carvon regenerieren kann. Das Carvon beider Radikale ist in genannter Verb. sicher an eine der Radikale gebunden. Um die Frage zu entscheiden, ob die Radikale noch erhalten, wurde die Darst. eines Semicarbazons versucht, konnte jedoch nur als Gummi und nicht in analysenreiner Form erhalten werden. Mit Hilfe der  $NaHSO_3$ -Verb. kann man nun Carvons in Gemischen mit Kohlenwasserstoffen ermitteln. Zu Zwecken schlägt Vf. zwei Wege vor. 1. Das Carvon enthält man mit  $NaHSO_3 + Na_2CO_3$  erhitzt und nach dem Erkalten mit Rk. getretene Ölanteile mit Ä. extrahiert. 2. Da Carvon mit etwas  $Na_2CO_3$  zugesetzt, beim Erhitzen die ll. Disulfonsäureverb. liefert, so kann man unter Anwendung einer Lösung von bekanntem  $SO_2$ -Gehalt nach Bildung der  $NaHSO_3$ -Verb. den Gehalt zurückmessen und daraus den Carvongehalt berechnen.

L. Tschügäeff. Über die Umwandlung von Carvon — Den Übergang von Carvon zu optisch-aktivem Limonen mit Hilfe der von ihm beschriebenen Xanthogenmethode

<sup>1)</sup> J. pr. Chem. [2] 61, 63—64. — <sup>2)</sup> Dasselbst [2] 56, 255; S. 2273. — <sup>3)</sup> Bull. soc. chim. [3] 23, 280—286. — <sup>4)</sup> Ber. 32, 3332; vgl. JB. f. 1899, S. 2030.

Als Ausgangsmaterial diente Dihydrocarveol ( $D_{20} 0,9274$ ,  $[\alpha]_D + 30,56^\circ$ ), welches aus Rechtscarvon durch Reduktion mit Na hergestellt war. Hieraus wurde *Dihydrocarvylxanthogensäuremethylester*,  $C_{10}H_{17}O \cdot CS \cdot SCH_3$  (gelbes, dickflüssiges Öl), bereitet und dieser Ester der trockenen Dest. unterworfen. Nach sorgfältiger Reinigung über Na wurde ein citronenähnlich riechender Kohlenwasserstoff (Sdp.  $172$  bis  $176^\circ$ ) gewonnen, dessen bei  $174$  bis  $176^\circ$  übergelender Anteil, in äth.-amylalkoh. Lsg. mit Br behandelt, *Limonentetrabromid*,  $C_{10}H_{16}Br_4$  (Smp.  $104$  bis  $105^\circ$ ), lieferte. Dasselbe gab in Bzl.-Lsg.  $[\alpha]_D - 72,56^\circ$ . Es war mithin l-Limonen entstanden, das nach Wallachs Untersuchungen dem Rechtscarvon entsprechen soll.

Tr.

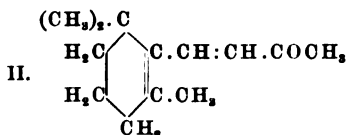
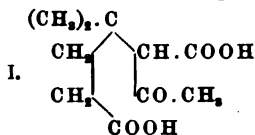
Haarmann und Reimer in Holzminden. Verfahren zur Zerlegung des Jonons in  $\alpha$ - und  $\beta$ -Jonon. [D. R.-P. Nr. 106512]<sup>1)</sup>. — Aus der neutralen oder schwach alkalischen Lsg. des Jonons in Bisulfit bzw. Sulfit können zwei Isomere, das  $\alpha$ - und das  $\beta$ -Jonon, gewonnen werden. Beim Eindampfen der Lsg. kristallisieren zuerst die Hydrosulfonsäurederivate des  $\alpha$ -Jonons aus. Bei der Dest. der Lsg. in einem starken Dampfstrom wird im wesentlichen nur  $\beta$ -Jonon in Freiheit gesetzt. Der in ausreichend verd. Zustände ausgesprochene Veilchengeruch zeigt bei beiden Isomeren nur kaum erkennbare Verschiedenheit.

Oett.

Haarmann und Reimer. Über die Kondensation von Citral mit Aceton<sup>2)</sup> teilt die genannte Firma in einem Rundschreiben u. a. mit, daß man unter Verwendung von Chlorkalklg. als kondensierendes Agens eine Ausbeute von 40 Proz. *Pseudojonon* erreicht, sofern so viel Aceton zugegen, daß auch nach dessen Zers. durch die Chlorkalklg. noch von diesem Prod. zur Kondensation vorhanden ist.

Tr.

Ferd. Tiemann. Über die Verbindungen der Cyklocitralreihe<sup>3)</sup>. — Die Verb. der Citralreihe mit der Kohlenstoffkette  $(CH_2)_2C : CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C(CH_3) : CHR$  lassen sich durch Säuren in isomere cyclische Verb. überführen. Aus dem *Pseudojonon* erhält man durch Einw. von Säuren zwei isomere Ketone,  $C_{13}H_{20}O$  ( $\alpha$ - und  $\beta$ -Jonon). Durch weitere Versuche zeigt Vf. nun, daß auch alle anderen Verb. der Cyklocitralreihe in je zwei isomeren Formen existieren und daß bei der Inversion stets ein Gemisch dieser beiden Isomeren entsteht, die in ihrer Konstitution den beiden Jononen entsprechen. Diese Verb. unterscheiden sich durch die Lage der im Ringe enthaltenen Äthylenbindung. Von der  $\alpha$ -Cyklogeraniansäure gelangt man bei der Oxydation zur Geronsäure und dann zur  $\beta\beta$ -Dimethyladipinsäure. Hierbei bildet sich zunächst ein von Tigges aufgefundenes Zwischenprod. von der Formel I.



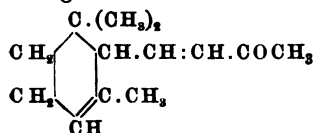
Alle Cyklocitralverb. der  $\alpha$ -Reihe lassen sich nun durch den Abbau auf die Isogeronsäure (Semicarbazon, Smp.  $198^\circ$ ) und die  $\beta\beta$ -Dimethyladipinsäure zurückführen, diejenigen der  $\beta$ -Reihe dagegen auf die Geronsäure

<sup>1)</sup> Patentbl. 21, 155. — <sup>2)</sup> Chem. Centr. 71, 1, 544. — <sup>3)</sup> Ber. 33, 3703—3710.



(Semicarbazon, Smp. 164°) und die  $\alpha\alpha$ -Dimethyladipinsäure.  $\beta$ -Jonon ergibt sich daher auf Grund seines Abbaues zu  $\beta$ -Cyklocitral die der  $\beta$ -Reihe entsprechende Formel II.

Ferd. Tiemann. Über die Konstitution des  $\alpha$ -Jonons. Zweck der Konstitutionsbestimmung von  $\alpha$ -Jonon hat Vf. kristallisiertes Oxim (Smp. 90°) abgeschiedene  $\alpha$ -Jonon emulsion vorsichtig mit  $\text{KMnO}_4$  oxydiert, das Filtrat hierauf angesäuert, mit  $\text{CrO}_3$   $\frac{1}{2}$  Stunde auf dem Wasserbade erwärmt, endlich die Oxydationsprodd. der Fl. mit Ä. entzogen. Die bei dieser Operation gewonnenen Säuren wurden mit Cu-Acetat getrennt.



Isogersonsäure (erkannt durch ihr Semicarbazon,  $\text{C}_{11}\text{H}_{18}\text{O}_3$ ), aber Gersonsäure nachgewiesen. Es dürfte hierdurch die Formel für  $\alpha$ -Jonon bestätigt werden.

R. Schmidt. Über die Untersuchung von Veilchenjonon<sup>1)</sup>. — Nachdem Vf. die verschiedenen Wege, die zur Kenntniss der  $\alpha$ -Jonone bekannt sind, besprochen hat, gibt er eine Zusammenfassung von einigen erprobten Methoden. Um das Jonon aus Parfums, Pomaden usw. zu isolieren, verfährt man wie folgt: Lsgg. gießt man in W. und äthert aus. Bei Mischungen mit Harzen oder anderen hoch sd. Beimengungen wird Jonon durch Wasserdampf übergetrieben. Bei Pomaden extrahiert man erst mit w. A. und treibt dann aus der alkoh. Lsg. das Jonon mit Ä. über. Bei qualitativen Proben kann man auch das Öl im Wasserbad treiben, man benutzt dann die bei 125 bis 135° bei 12 mm Druck abdestillierte Fraktion zur Prüfung. Bei der Vorprüfung des Öles mischt man dasselbe mit 0,5 g p-Bromphenylhydrazin und 2,5 g Eisenchlorid, kocht bei Smp. der entstandenen Verb.  $\beta$ -Jonon-p-bromphenylhydrazone bei etwa 110 bis 115°. Ist  $\alpha$ -Jonon im Ausgangsöl in nicht beträchtlicher Menge vorhanden, so kann sich der Smp. bis auf 40° erhöhen. Bei Trennung der Ketone von anderen Beimengungen wird das Jonon durch Wasserdampf übergetrieben und von diesem in einem Gutachten niedergelassen. Vorgeschlagen. Zu diesem Zwecke werden 50 g Rohöl mit 100 g von 83 g p-hydrazinbenzolsulfonsaurem Na in 500 g W., Lsg. von 2 g konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  in 50 ccm W. angesäuert ist, in eine Destillationsmaschine 10 Stdn. geschüttelt, dann setzt man 3 g wasserlösliche Seife bis zur alkalischen Rk. hinzu und gibt so viel Ammoniumsulfat, bis die Fl. drei Schichten bildet, eventuell unter nochmaligem Zerschütteln. Nach 20 maligem Ausäthern werden die mit Phtalsäure angesäuerten wäss. Lsgg. mit Wasserdampf destilliert. Das Destillat trennt man hierauf aus und verwendet die bei 12 mm Druck bei 125 bis 135° übergehende Fraktion zur Prüfung. Die äth. Ausschlüsse, die man vorher abgetrennt hatte, müssen die Beimengungen enthalten. Trennung des  $\alpha$ -Jonons und  $\beta$ -Jonons. Dieselbe Trennungsmethode, daß beide Jonone mit neutraler Bisulfitlsg. Verbb. eingehen, wobei diejenige des  $\beta$ -Jonons leichter spaltbar ist als die des  $\alpha$ -Jonons.

<sup>1)</sup> Ber. 33, 3726—3727. — <sup>2)</sup> Zeitschr. angew. Chem. 1900, 11, 100.



einer quantitativen Trennung dieser beiden Ketone müssen fremde Beimengungen nach der A. v. Baeyerschen Methode entfernt werden, zum qualitativen Nachweis genügt die Fraktion Sdp.<sub>12</sub> 125 bis 135°. Destilliert man die durch Bisulfit schwach sauer gemachte Jononbisulfitlag. mit Wasserdampf, so wird nur  $\beta$ -Jonon abgespalten, das durch sein bei 148° schm. Semicarbazon bzw. sein bei 118° schm. *p*-Bromphenylhydrazon charakterisiert wird. Nachdem das  $\beta$ -Jonon abgetrieben, macht man die Fl. mit NaOH alkalisch und treibt dann das  $\alpha$ -Jonon über, das durch sein bei 143° schm. *p*-Bromphenylhydrazon erkannt wird. Liegt wenig  $\alpha$ -Jonon neben der  $\beta$ -Verbindung vor, so bedient man sich zur näheren Charakterisierung der Semicarbazone, die man fraktioniert kristallisiert. Tr.

A. Collet. Über einige Jodderivate des Methylphenylketons<sup>1)</sup>. — Durch Einw. von KJ auf Chlormethyl-*p*-chlorphenylketon erhält man *Jodmethyl-p-chlorphenylketon*,  $\text{CH}_2\text{J} \cdot \text{COC}_6\text{H}_4\text{Cl}$ , farblose, seideglänzende, bei 75,5° schm. Nadeln, die in alkalischer Lag. mit  $\text{KMnO}_4$  *p*-Chlorbenzoesäure geben. *Jodmethyl-p-bromphenylketon*,  $\text{CH}_2\text{J} \cdot \text{COC}_6\text{H}_4\text{Br}$ , aus Chlormethylbromphenylketon und KJ entstehend, weiße, bei 90° schm. Nadeln. Gibt bei der Oxydation *p*-Brombenzoesäure. *Dijodmethylphenylketon*,  $\text{CHJ}_2 \cdot \text{COC}_6\text{H}_5$ , bildet sich, wenn man Dichlormethylphenylketon in A. mit KJ erhitzt. Bei 25 bis 30 mm unzers. destillierende Fl. *Dijodmethyl-p-chlorphenylketon*,  $\text{CHJ}_2 \cdot \text{COC}_6\text{H}_4\text{Cl}$ , aus dem entsprechenden Dibromderivat mit JK resultierend, farblose, kleine Kristalle, Smp. 111 bis 112°. *Dijodmethyl-p-bromphenylketon*,  $\text{CHJ}_2 \cdot \text{COC}_6\text{H}_4\text{Br}$ , farblose, bei 119 bis 120° schm. Kristalle. *Trijodmethylphenylketon*,  $\text{CJ}_3 \cdot \text{COC}_6\text{H}_5$ , wird aus Trichlormethylphenylketon und KJ bereitet, läßt sich aber nicht in analysenreinem Zustande erhalten. Öl, unl. in W. Tr.

Franz Kunckell. Neue Darstellungsweise aromatischer Amidoketone<sup>2)</sup>. — Leicht und mit guter Ausbeute erhält man *p*-Amidoacetophenon und dessen Homologe nach folgender Methode. Acetanilid und  $\text{CH}_3\text{COBr}$  werden in  $\text{CS}_2$  mit gepulvertem  $\text{AlCl}_3$  versetzt, und nach Vollendung der Rk. durch Erwärmen gibt man die entstandene dickflüssige Schicht zur Zers. der Al-Doppelverb. auf Eis. Das bröckelige Rk.-Prod. liefert nach dem Reinigen aus W. mit Zuckerkohle das bei 166 bis 167° schm. *p*-Acetylamidoacetophenon, aus dem man durch Erhitzen mit 15%iger HCl das bei 104 bis 106° schm. *p*-Amidoacetophenon in langen, gelben Nadeln bereiten kann. *p*-Acetylamidopropiophenon (*p*-Propionylacetanilid),  $\text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{O}_2\text{N} = (\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NH} \cdot \text{COCH}_3)$ , blaßgelbe, bei 161° schm. Nadeln, erhält man aus Acetanilid und Propionylchlorid. Spalten mit HCl führt zum *p*-Amidopropiophenon,  $\text{C}_9\text{H}_{11}\text{ON} = \text{NH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{COC}_2\text{H}_5$ , lange, gelbe Nadeln, Smp. 140°. *Chlorhydrat*,  $\text{C}_9\text{H}_{11}\text{ONCl}$ , weiße Nadeln, Smp. 198°. *Sulfat*, weiße, bei 225° schm. Blättchen. Aus Acetanilid und *n*-Butyrylchlorid wurde *p*-Acetylamido-*n*-butyrophenon (*p*-*n*-Butyrylacetanilid),  $\text{C}_{13}\text{H}_{15}\text{O}_2\text{N}$  (weiße Nadeln aus W., Smp. 142°), bereitet. Das *p*-Amido-*n*-butyrophenon,  $\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{ON}$ , bildet bei 84° schm. Kristalle (aus W.). *Chlorhydrat*,  $\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{ONCl}$ , weiße, bei 178° schm. Nadeln. *Sulfat*, Smp. 216°. Aus *p*-Amidopropiophenon und Chlorkohlensäureester ge-

<sup>1)</sup> Bull. soc. chim. [3] 23, 829—832. — <sup>2)</sup> Ber. 33, 2641—2644.

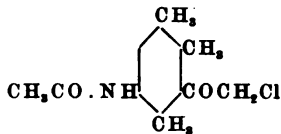
winnt man *p*-Propionylphenylcarbaminsäureäthylester,  $C_{13}H_{17}O_2N$ ,  $CO.NH.C_6H_4.CO.C_2H_5$ , schöne, weiße, bei  $154^\circ$  schm. Nadeln. *p*-Propionylphenylharnstoff,  $C_{10}H_{12}O_2N_2 = NH_2.CO.NH.C_6H_4.CO$ , aus CNOK und Amidopropiophenonchlorhydrat, Smp.  $218^\circ$  mit einer äth. Lsg. von Amidopropiophenon den *Dipropionylphenylharnstoff*,  $C_{13}H_{17}O_4N_2 = NH_2.CO.NH.C_6H_4.CO.C_2H_5$ .

Franz Kunckell. Über einige halogenisierte, aromatische Amidoketone<sup>1)</sup>. — Vf. hat Anilide in Ggw. von  $CS_2$  mit den Halogenen  $Cl_2$  oder  $Br_2$  in  $CCl_4$  zur Rk. gebracht. *p*-Chloracetophenon (*p*-Acetaminochloracetophenon),  $C_{10}H_9O_2NCl = Cl.CH_2.CO.C_6H_4.COCH_3$ , aus Acetanilid und Chloracetylchlorid entstehend, weiße Nadeln (aus Chlf., A.), Smp.  $212^\circ$ . Gibt mit  $KMnO_4$  die *p*-Acetaminobenzoësäure, beim Kochen mit 20%iger  $HCl$  das *p*-Chloracetophenon,  $C_8H_7ONCl = NH_2.C_6H_4.COCH_2Cl$ , gelbe Blättchen (aus Bzl.), Smp.  $147^\circ$ . Durch Kochen von *p*-Acetaminochloracetophenon mit K-Salzen organischer Säuren in A. trat das  $Cl$  der Säurerest. Dargestellt sind auf diese Weise *Essigsäureamidobenzoylmethylester*,  $C_{13}H_{13}O_4N = CH_3COOCH_2.CO.C_6H_4.COCH_3$ , weiße Nadeln (aus W.), Smp.  $162^\circ$ . *Benzoësäure-p-acetamidobenzoylmethylester*,  $C_{17}H_{15}O_4N = C_6H_5COOCH_2.CO.C_6H_4.COCH_3$ , filzige, bei 200 bis  $201^\circ$  schm. Nadeln. Aus *p*-Acetaminochloracetophenon und essigsäurem K erhält man *Essigsäure-p-acetamidobenzoylmethylester*,  $C_{10}H_{11}O_5N = CH_3COO.CH_2.CO.C_6H_4.COCH_3$ , weiße Nadeln, Smp.  $135^\circ$ . Genannter Ester gibt beim vorsichtigen Erhitzen in 15%iger  $Na_2CO_3$ -Lsg. das *p*-Acetamidobenzoylcarbinol,  $C_{10}H_{11}O_3N = CH_3CO.NH.C_6H_4.CO.CH_2OH$ , weiße, bei 176 bis  $177^\circ$  schm. Nadeln. *Phenylhydrazon*,  $C_{16}H_{17}O_2N_2$ , gelbe Nadeln, Smp.  $223^\circ$ . *p*-Acetamidobenzoylcarbinol,  $C_8H_9O_3N = NH_2.C_6H_4.CO.CH_2OH$ , erhält man aus *Essigsäureamidobenzoylmethylester* mit 20%iger  $Na_2CO_3$ -Lsg. gelbe Nadeln (aus Bzl.), Smp.  $165^\circ$ . *Chlorhydrat*,  $C_8H_7O_2N$ , gelbe Flocken. *Phenylhydrazon*,  $C_{14}H_{15}ON_2$ , gelbe, bei  $199^\circ$  schm. Nadeln. Einw. von Chloracetylchlorid auf *p*-Acetoluid führt zu *p*-Acetamidochloracetophenon,  $C_{11}H_{12}O_2NCl = CH_3.C_6H_4.(COCH_2Cl)$ , weiße Nadeln, Smp. 180 bis  $181^\circ$ . Gibt beim Kochen mit  $KClO_3$  das *p*-Dimethylindigo,  $C_{18}H_{14}O_2N_2 = CH_3.C_6H_3 < \begin{smallmatrix} NH \\ CO \end{smallmatrix} > C:C < \begin{smallmatrix} NH \\ CO \end{smallmatrix} > CH_3$ .

in seinem Verhalten dem gewöhnlichen Indigo ähnlich, in der Literatur als Methylindigo bezeichnet. Durch Kochen mit  $HCl$  liefert *p*-Acetamidochloracetophenon das bei  $136^\circ$  schm. *p*-Methylacetophenon,  $C_9H_{10}ONCl = C_7H_6(NH_2).COCH_2Cl$ . Aus *p*-Acetaminochloracetophenon und *p*-Acetoluid gewinnt man *p*-Methyl-m-acetylamidochloracetophenon,  $C_{11}H_{12}O_2NCl$ , gelbe, würfelförmige, bei  $120^\circ$  schm. Kristalle. 40%iger  $HCl$  führt zum *p*-Methyl-m-acetylamidochloracetophenon, Smp.  $75^\circ$ . *Chloracetyl-o-acetoluid*,  $C_{11}H_{12}O_2NCl = COCH_2.NH.COCH_3$ , feine, weiße Nadeln, Smp.  $160^\circ$ . Gibt mit  $KClO_3$  bei  $270^\circ$  noch nicht schm. *Dicarbonsäure* (?). Analog den oben beschriebenen Produkten wurden dargestellt: *Essigsäureacetylamidoluid*,  $C_{13}H_{15}O_4N = CH_3COOCH_2.CO.C_7H_6NH.COCH_3$ , gelblichweiße Nadeln, Smp.  $162^\circ$ .

<sup>1)</sup> Ber. 33, 2644—2654.

Smp. 90°. *Benzoësäureacetylamidotoluylmethylester*,  $C_{18}H_{17}O_4N$ , weiße, bei 130° schm. Nadeln. *Chloracetyl-o-amidotoluol*,  $C_9H_{10}ONCl$ , weiße, bei 75° schm. Blättchen. *Chlorhydrat*,  $C_9H_{11}ONCl_2$ . *Chloracetylnitroacetyloluid*,  $C_{11}H_{11}O_4N_2Cl = CH_2Cl.CO.C_6H_5(NO_2)(CH_3)NH.COCH_3$ , erhält man beim Eintragen von Chloracetyltoluid in gekühlte rauchende  $HNO_3$ , Smp. 205°. *Chloracetyl-as-m-acetylidin*,  $C_{12}H_{14}O_2NCl$ , lange, weiße, bei 150° schm. Nadeln. *Chloracetyl-as-m-xylydin*,  $C_{10}H_{12}ONCl$ , Smp. 126°. *Nitrochloracetylacetylidin*,  $C_{12}H_{13}O_4N_2Cl = NO_2.C_6H_7(COCH_2Cl).NH.COCH_3$ , Smp. 202°. *Essigsäure-p-amido-m-dimethylbenzoylmethylester*,  $C_{12}H_{15}O_3N$ , gelbliche, bei 109° schm. Blättchen. *Benzoësäure-p-amido-m-dimethylbenzoylmethylester*,  $C_{17}H_{17}O_3N$ , Smp. 118 bis 119°. *Chloracetylacet-ψ-cumidin*,  $C_{13}H_{16}O_2NCl$ , weiße, bei 189° schm. Nadeln (siehe nebenstehende Formel). *Chloracetyl-ψ-cumidin*,  $C_{11}H_{14}ONCl$ , perlmutterglänzende Blättchen, Smp. 70°. *Nitrochloracetylacet-ψ-cumidin*,  $C_{13}H_{16}O_4N_2Cl$ , weiße, filzige Nadeln, Smp. 200°. Aus Brompropionylbromid und Acetyloluid entstand *Brompropionyl-o-acetyloluid*,  $C_{12}H_{14}O_2NBr$ , in zwei isomeren Formen, weiße, zu Büscheln gruppierte, bei 158° schm. Nadeln und kleine, weiße Nadelchen vom Smp. 138°. Durch Spalten mit  $HCl$  oder  $HBr$  konnten Amidoketone nicht gewonnen werden. *α-Brompropionylacetylidin*,  $C_{13}H_{16}O_2NBr$ , weiße, bei 115 bis 116° schm. Blättchen. *α-Brompropionylacet-ψ-cumidin*,  $C_{14}H_{18}O_2NBr$ , Smp. 146°. *Tr.*



S. Schloßberg. Über das  $\gamma$ -Brom- $\alpha$ -indon und einige seiner Derivate<sup>1)</sup>. — Nachdem Vf. gemeinsam mit C. Liebermann<sup>2)</sup> das von Meldola und Hughes beschriebene Monobromindon als Monobrom- $\alpha$ -naphthochinon erkannt hatte, ist es Vf. nach vielen vergeblichen Versuchen gelungen, das  $\gamma$ -Brom- $\alpha$ -indon, welches die oben genannten Autoren erhalten haben wollen, darzustellen, indem er Phenylpropionssäurehydrobromid mit  $P_2O_5$  im Anschützschen Vakuumdestillierkölbchen bei 19 mm erhitzte. Die Konstitution dieses Indons wurde auch noch dadurch bestätigt, daß das aus dem Bromindon bereitete Anilid beim Lösen in rauchender  $HCl$  Diketohydrinden,  $C_6H_4(CO)_2CH_2$ , lieferte.

$\gamma$ -Brom- $\alpha$ -indon,  $C_9H_5BrO = C_6H_4 \begin{smallmatrix} CO \\ \diagup \diagdown \\ CBr \end{smallmatrix} CH$ , bildet kleine, goldgelbe Nadelchen, Smp. 64°, verharzt leicht. Gibt beim Bromieren das Dibrom-

indon,  $C_9H_4OBr_2 = C_6H_4 \begin{smallmatrix} CO \\ \diagup \diagdown \\ CBr \end{smallmatrix} CBr$ . Auflösen von Monobromindon

in kalter, rauchender  $HNO_3$  oder konz.  $H_2SO_4$  führt zu *Dibromdiketohydrinden*,  $C_9H_4O_2Br_2 = C_6H_4(CO)_2CBr_2$ , Smp. 175°. Beim Erhitzen von Monobromindon mit Anilin in alkoh. Lsg. bildet sich  $\gamma$ -Anilidoindon,

$C_{15}H_{11}ON = C_6H_4 \begin{smallmatrix} CO \\ \diagup \diagdown \\ C.NH.C_6H_5 \end{smallmatrix} CH$ , metallglänzende, bronzefarbige Blätt-

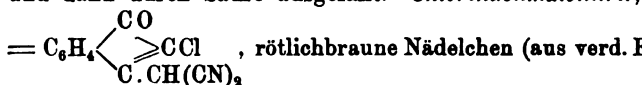
chen, Smp. 204 bis 205° unter Zers.  $\gamma$ -Benzylamidindon,  $C_{16}H_{13}ON$ , aus Benzylamin und Bromindon, kleine, goldbraune Prismen, Smp. 164°.

*Benzylamidobromindon*,  $C_{16}H_{13}ONBr$ , aus Dibromindon und Benzylamin,

<sup>1)</sup> Ber. 33, 2425—2432. — <sup>2)</sup> Ber. 32, 546 u. 2096; vgl. JB. f. 1899, S. 1967.

orangefarbige Nadeln, Smp. 153°. Gibt beim Auflösen in HCl glatt das bei 130° schm. *Diketohydrinden*,  $C_9H_8O_2$ , mit  $NH_2OH \cdot HCl$  in alkoh. Lsg. liefert Monobromindon und *indonoxim*,  $C_9H_8ONBr$ , lanzettförmige, blaßgelbe, bei 98° schmelzende Nadeln. *Phenylhydrazinoindonphenylhydrazon*,  $C_{21}H_{18}N_4$ , kleine, roten Nadeln, Smp. 142° unter Zers. *Diindonessigsäure*,  $C_{20}H_{12}O_6$ ,  $CH(COOH)C_9H_5O$ , erhält man bei Einw. von  $C_2H_5ONa$  auf Indonoxim, ihr *Na-Salz*,  $(C_9H_5O)_2CH \cdot COONa$ , einen orangefarbenen Niederschlag. Die Diindonessigsäure ist identisch mit der von Haselhoff<sup>1)</sup> einerseits und Wiedermann<sup>2)</sup> andererseits aus Dichlorindon und Natriummalonsäureester erhaltenen *indonacetophenon*,  $C_{26}H_{16}O_8 = (C_9H_5O)_2CH \cdot COC_6H_5$ , erhaltenen aus Monobromindon und Natriumbenzoylessigester. Kleine, gelbe Nadelchen, Smp. 246°. *Indoncyanessigsäureäthylester*,  $C_{20}H_{14}O_6 = C_9H_5O \cdot CH(CN)COOC_2H_5$ , aus Monobromindon, Cyanid  $C_2H_5ONa$  dargestellt, kleine, hellbraune, bei 124° schmelzende Nadeln. *Indoncyanessigsäure*,  $C_{21}H_{11}O_4N = (C_9H_5O)_2 \cdot C(CN) \cdot COOH$ , zehnfach, tiefgelbe Nadelchen, Smp. 285° unter Zers. *Na-Salz*, orangefarbener Niederschlag. *Diindonmalonitril*,  $C_{21}H_{10}O_4N_2 = C(CN)_2$ , kleine, rotbraune Nadeln, Smp. 310° unter Zers. *Diindonacetone*,  $C_{28}H_{18}O_4 = (C_9H_5O)_2 \cdot C(COCH_3) \cdot (COC_6H_5)$ , kleine, schmelzende Nadelchen.

Th. Lanser und F. Wiedermann. Über weitere malonesterartige Verbindungen mit halogenierten Indonen<sup>3)</sup>. — Die meist stehend beschriebenen Verbb. wurden aus Dichlor- bzw. trichlorindon und der malonesterartigen Verb. in Gegenwart von  $C_2H_5ONa$  und dann durch Säure ausgefällt. *Chlorindonmalonitril*,



Nadelchen (aus A.), gelbe Nadelchen (aus Eisessig), Smp. 159°. *Bischlorindonmalonester*,  $C_{32}H_{28}O_{10}Cl_2 = [C_9H_4OCl \cdot C(COO)]_2$ , steht, wenn man die alkoh. Lsg. des Chlorindonmalonesters mit  $AgOH$  kocht. Feine, weiße Nadelchen, Smp. 219 bis 220°. Man erhält auch aus Indonoxim, indem man Dibromindon mit einer alkoh. Lsg. von Natriumdicarbonsäureester im Rohr auf 140°, so resultiert *Bromindoncarbonsäureäthylester*,  $C_{24}H_{26}O_9Br = C_9H_4OBr \cdot C(COOC_2H_5)_2 \cdot CH$ : gelbe, in Alkali mit schön blauer Farbe l. Nadelchen, Smp. 193 bis 194°. Von Roser und Haselhoff beschriebene chlorfreie, aus Indonoxim und Natriummalonester entstehende Verb. vom Smp. 193 bis 194°. Vff. auch dargestellt, ermittelten jedoch für dieselbe die 2-mal während genannte Forscher hierfür die Formel  $C_{25}H_{14}O_6$  ang. *Indonphenylhydrazon des Chlorindonmalonesters*,  $C_{22}H_{21}O_4N_2Cl = C_9H_4OCl \cdot CH(COOC_2H_5)_2$ , derbe braune Nadeln, Smp. 144 bis 145°.

<sup>1)</sup> Ann. Chem. 247, 151; vgl. JB. f. 1888, S. 1589. — <sup>2)</sup> vgl. nachstehendes Referat. — <sup>3)</sup> Ber. 33, 2418—2424.

eosinrot sich färbend. *Bromindonresorcinäther*,  $C_{15}H_9O_3Br = C_6H_4OBr \cdot O \cdot C_6H_4OH$ , gelbe Nadelchen, Smp.  $171^\circ$ , in Alkali mit blauer Farbe l. Gibt beim Kochen mit Acetanhydrid und essigsaurem Na den *Monoacetylbromindonresorcinäther*,  $C_{17}H_{11}O_4Br$ , gelbe Kriställchen, Smp.  $105^\circ$ . Chlorindonmalonester in alkoh. Lsg. mit Äthyl- oder Benzylamin behandelt, spaltet schon in der Kälte den Malonesterrest ab und der Aminrest tritt dafür ein. *Äthylamidochlorindon*,  $C_{10}H_{10}ONCl = C_6H_4OCl \cdot NHC_2H_5$ , derbe rote Nadeln, die sich bei  $188^\circ$  zers. *Benzylamidochlorindon*,  $C_{16}H_{12}ONCl$ , rote säulenförmige Kristalle, die sich bei  $182^\circ$  zers. Als Vf. 2 Moll. Malonester in 1 Mol. Dibromindon durch verschärfte Rk. einführen wollten, erhielten sie anstatt des erwarteten Indondimalonesters ein Kondensationsprod. des Dibromindons, nämlich *Tribenzoylenbenzol*,  $C_{27}H_{12}O_3$ , gelbe Nadelchen. Dasselbe erwies sich identisch mit dem aus Truxen durch Oxydation dargestellten Prod. Tr.

Ch. Moureu und R. Delange. Über Acetylphenylacetylen und Benzoylphenylacetylen <sup>1)</sup>. — Während die beiden Ketone mit Acetylenfunktion, das *Acetylphenylacetylen*,  $C_6H_5 \cdot C \equiv C \cdot CO \cdot CH_3$ , sowie das *Benzoylphenylacetylen*,  $C_6H_5C \equiv C \cdot CO \cdot C_6H_5$ , bei der Behandlung mit  $H_2SO_4$  unter  $H_2O$ -Anlagerung in folgende Diketone,  $C_6H_5CO \cdot CH_2 \cdot COCH_3$  bzw.  $C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot COC_6H_5$ , übergehen, wirkt wäss. KOH, das in der Kälte ohne Einw. ist, auf Acetylphenylacetylen in der Wärme spaltend und liefert neben  $CH_3COOK$  *Phenylacetylen*. Das Benzoylphenylacetylen wird von wäss. KOH in der Wärme langsamer angegriffen als das Acetylphenylacetylen, und diese Spaltung führt zu  $C_6H_5COOK$  und *Acetophenon*. Im letzteren Falle geht der Spaltung erst eine  $H_2O$ -Anlagerung voraus, indem erst Dibenzoylmethan,  $(C_6H_5 : CO)_2 \cdot CH_2$ , entsteht, das weiter in die genannten Prodd. durch KOH zerfällt. Tr.

Oechsner de Coninck. Über die Allotropie des Benzophenons <sup>2)</sup>. — Vom *Benzophenon* existieren bekanntlich zwei allotrope Modifikationen, doch wissen wir wenig über die Bedingungen der Umwandlung der beständigen in die unbeständige Modifikation. Vf. hat nun das Keton in der Wärme in einem Gemisch von 4 Tln. W. und 1 Tl. A. ( $95^\circ$ ) gelöst, indem er hierbei sehr vorsichtig erwärmte, häufig, um die Lsg. zu beschleunigen, schüttelte und dann sehr langsam abkühlen ließ. Durch eine solche Lsg. wurde mittels eines Wasserasspirators Luft im gleichmäßigen Strome durchgesaugt, von Zeit zu Zeit eine Flüssigkeitsprobe bei niedriger Temperatur vorsichtig verdunstet und der Smp. der erhaltenen Kristalle bestimmf. Hierbei konnte ein allmähliches Sinken des Smp. bis zu  $27^\circ$ , dem Smp. der unbeständigen Modifikation, konstatiert werden. Der verwendete App. war an einem vor Sonnenstrahlen geschützten Orte aufgestellt. Als Vf. einige Benzophenonkristalle einige Wochen dem diffusen Licht aussetzte, war eine Umwandlung nicht bemerkbar. Eine genügend lange Zeit fortgesetzte langsame Oxydation bewirkt also die genannte Umwandlung. Tr.

E. Derrien. Löslichkeit des Benzophenons <sup>3)</sup>. — In W. ist *Benzophenon* bei  $15,6^\circ$  unl. 1 g des Ketons löst sich in 7,4 ccm A. ( $97^\circ$ ) bei  $17,6^\circ$ . Analog finden sich für Mischungen von A. + W. die Löslichkeits-

<sup>1)</sup> Compt. rend. 130, 1259—1261. — <sup>2)</sup> Daselbst, S. 40—42. — <sup>3)</sup> Compt. rend. 130, 721—723.





KOH. Weiße, glänzende, bei 80,5° schm. Kristalle. Diese Verb. ist schon auf anderem Wege von W. Koenigs und R. Carl<sup>1)</sup> dargestellt worden. *Tr.*

Pietro Bartolotti. Derivate des Benzophenons<sup>2)</sup>. — Im Anschluß an eine frühere Mitteilung<sup>3)</sup> beschreibt Vf. folgende Verbb. *Benzoylbenzo-m-kresol*,  $C_{21}H_{16}O_3 = C_6H_5CO.C_6H_3(CH_3).OC_7H_5O$ , entsteht aus Benzo-m-kresol bei Einw. von Benzoylchlorid und  $ZnCl_2$  bei 130°. Weiße Kristalle, Smp. 104 bis 105°. Das in weißen Kristallen kristallisierende, bei 56° schm. *Benzoyl-m-kresol* erhält man bei Einw. von Benzoylchlorid und NaOH auf m-Kresol. Das oben genannte Benzoylderivat des Benzo-m-kresols ist in den üblichen organischen Lösungsmitteln l., unl. in NaOH, durch alkoh. KOH wird es verseift zu *Benzo-m-kresol*,  $C_{14}H_{12}O_2 = C_6H_5CO.C_6H_3(CH_3)OH$ . Dasselbe bildet farblose kleine Kristalle vom Smp. 128°, ist in NaOH mit gelber Färbung l. und gibt mit  $FeCl_3$  keine Färbung. Benzoylierung nach Baumann führt zu der obigen, bei 104 bis 105° schm. Verb. *Acetylbenzo-m-kresol*,  $C_{16}H_{14}O_3 = C_6H_5.CO.C_6H_3(CH_3)O.C_2H_3O$ , erhält man aus Benzo-m-kresol bei Einw. von Essigsäureanhydrid in Ggw. von  $CH_3COONa$  als nahezu farblose Fl. *Methylbenzo-m-kresol*,  $C_{15}H_{14}O_2 = C_6H_5.CO.C_6H_3(CH_3)O.CH_3$ , bildet sich, wenn man  $CH_3J$  auf Benzo-m-kresol in methylalkoh. Lsg. in Ggw. von KOH einwirken läßt. Dicke, farblose Fl., l. in den üblichen organischen Lösungsmitteln, unl. in NaOH. *Ty.*

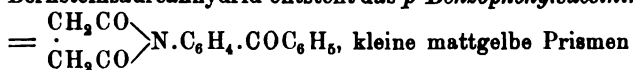
Carl Krannich. Benzophenon-o-sulfosäure und einige ihrer Homologen<sup>4)</sup>. — Vf. beschreibt zunächst die Darst. der *o-Sulfobenzoësäure* aus ihrem Imid, dem Saccharin. Hierzu ist nur 3- bis 4 stündiges Kochen des Saccharins mit W. und HCl nötig. Es resultiert hierbei das *o-sulfobenzoësäure*  $NH_4$  in schönen, rhombischen, farblosen Tafeln. Das  $NH_4$ -Salz kocht man mit  $Ba(OH)_2$  bis zum Aufhören der  $NH_3$ -Entw., entfernt den Ba-Überschuß durch Einleiten von  $CO_2$  und setzt schließlich durch titrierte  $H_2SO_4$  die Sulfonsäure in Freiheit. Dieselbe entspricht der Zus.  $C_7H_6O_5S + 3H_2O$  und bildet aus konz. Lsg. lange, bei 69° im Kristallwasser schm. Nadeln. Die  $H_2O$ -freie Säure schm. bei 134°, ihr *Anhydrid*,  $C_6H_4 < \begin{smallmatrix} CO \\ SO_2 \end{smallmatrix} > O$  erhält man mittels  $CH_3COCl$ . Bei Einw. des genannten

Anhydrids auf Bzl. in Ggw. von  $AlCl_3$  erhält man, wenn Al aus der Lsg. durch  $NH_3$  beseitigt wird, das  $NH_4$ -Salz der *Benzophenonsulfosäure*,  $C_{13}H_{13}O_4NS + H_2O = C_6H_5.CO.C_6H_4SO_3NH_4 + H_2O$ , farblose, monosymmetrische Kristalle, die bei 110° ihr W. verlieren und dann bei 202° schm. *Kaliumsalz*,  $C_{13}H_9O_4SK + H_2O$ , farblose Tafeln, Smp. 211°, *Natriumsalz*,  $C_{13}H_9O_4SNa + 4H_2O$ , wasserhelle Tafeln, Smp. 60°, wasserfrei Smp. 236°. *Baryumsalz*,  $C_{26}H_{18}O_8S_2Ba + H_2O$ , farblose, dicke Kristalle, schm.  $H_2O$ -frei bei 197 bis 198°. Analog der Benzophenonsulfosäure erhält man aus o-Sulfobenzoësäureanhydrid, Toluol und  $AlCl_3$  in Ggw. von  $CS_2$  die *p-Methylbenzoylbenzol-o-sulfosäure*,  $C_{14}H_{12}O_4S$ , schwach gelbliches, hygroskopisches Prod. (aus Chlf.). Schmelzen der Säure mit KOH führt zur bei 179° schm. p-Toluylsäure.  *$NH_4$ -Salz*,  $C_{14}H_{15}O_4NS + H_2O = C_7H_7.CO.C_6H_4SO_3NH_4 + H_2O$ , farblose, bei 104° schm.

<sup>1)</sup> Ber. 24, 3897; vgl. JB. f. 1891, S. 1423. — <sup>2)</sup> Gazz. chim. ital. 30, II, 224—229. — <sup>3)</sup> Daselbst 28, II, 283; vgl. JB. f. 1898, S. 1969. — <sup>4)</sup> Ber. 33, 3485—3494.

Tafeln. *Kaliumsalz*,  $C_{14}H_{11}O_4SK + H_2O$ , dicke Prismen. *Natriumsalz*,  $C_{14}H_{11}O_4SNa + 4H_2O$ , farblose Tafeln, die 247° schm. *Baryumsalz*,  $C_{28}H_{22}O_8S_2Ba + H_2O$ , weißes, b. Pulver. 1,3-Dimethyl-6-benzoylbenzol-o-sulfosäure,  $C_{15}H_{11}O_4S$ , mit m-Xylol bereitet. Feine weiße, bei 80° schm. Nadeln. *NH<sub>4</sub>-Salz*,  $C_{15}H_{17}O_4SN + \frac{1}{2}H_2O$ , farblose, bei 235° schm. Nadeln. *Kaliumsalz*,  $C_{15}H_{13}O_4SK$ , farblose Täfelchen, Sm. Bräunung. *Natriumsalz*,  $C_{15}H_{13}O_4SNa$ , weißes, amorphes Pulver. 1,2,4-Trimethyl-5-benzoylbenzol-o-sulfosäure,  $C_{16}H_{15}O_4S$ , .  $C_6H_2 \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot SO_3H$ , aus Pseudocumol (Sdp. 168°) b. weiße Nadelchen, die unter vorherigem Sintern bei 160° schm. *NH<sub>4</sub>-Salz*,  $C_{16}H_{19}O_4SN$ , feine farblose, bei 255 bis 256° schm. Nadeln. *Kaliumsalz*,  $C_{16}H_{15}O_4SK$ , feine weiße, unter Zers. bei 286° schm. Nadeln. *Natriumsalz*,  $C_{16}H_{15}O_4SNa + 1\frac{1}{2}H_2O$ , farblose Prismen, Smp. 272°. *Baryumsalz*,  $C_{32}H_{30}O_8S_2Ba$ , lange, farblose, bei 267° unter Br. Nadeln. Aus Mesitylen (Sdp. 162°) wurde s-Trimethylbenzol-o-sulfosäure,  $C_{16}H_{16}O_4S + 4H_2O$  (farblose Täfelchen, Smp. 184°), dargestellt. *NH<sub>4</sub>-Salz*,  $C_{16}H_{19}O_4SN$ , perlmuttblättchen, Smp. 272°. *Kaliumsalz*,  $C_{16}H_{15}O_4SK$ , farblose Tafeln. *Natriumsalz*,  $C_{16}H_{15}O_4SNa + H_2O$ , feine farblose, bei 171° schm. Nadeln. *Baryumsalz*,  $C_{32}H_{30}O_8S_2Ba + 4H_2O$ , zu Büscheln vereinigte Nadeln, 252° schm.

Paul Dinglinger. Über einige Derivate des p-Benzophenons<sup>1)</sup>. — Das p-Amidobenzophenon wurde durch Erhitzen von p-Anilin mit Benzoylchlorid und wenig  $ZnCl_2$  auf 180° und hierbei gebildeten p-Benzoylphtalanils mit alkoh. KOH in alkoh. Lsg. gibt das Amidobenzophenon mit Phenylhydrazin Phenylhydrazon,  $C_{18}H_{17}N_3 = NH_2 \cdot C_6H_4 \cdot C(N \cdot NH \cdot C_6H_5) \cdot CO$ , 169° schm. Nadeln. Beim Zusammenschmelzen von Benzoinsäureanhydrid entsteht das p-Benzophenylsuccinimid



175°. Als p-Benzoanilin mit Oxalester im Rohr auf 200° resultierte p-Benzophenylloxaminsäureäthylester,  $C_{17}H_{15}O_4N$ , .  $CONH \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot C_6H_5$ , weiße, bei 112° schm. Blättchen. von Benzoanilin und Chlorkohlensäuremethylester in alkoh. Lsg. p-Benzophenylmethyletheran,  $C_{15}H_{13}O_3N = C_6H_5 \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot N$ , neben dem Chlorhydrat des Benzoanilins. Weiße, glänzende Nadeln, Smp. 155°. Destilliert man das genannte Urethan rasch aus, so bildet sich neben Methylalkohol das p-Benzophenylisocyanat,  $C_{15}H_{13}O_2N = C_6H_5 \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot N : CO$ , gelbes körniges Pulver, Smp. 201°. anilin mit Benzophenylisocyanat in Benzollsg. am Rückfluß so bildet sich Dibenzophenylharnstoff,  $C_{27}H_{20}O_3N_2 = CO(NH \cdot C_6H_5)_2$ , kleine gelbe, bei 189° schm. Nadeln. Dieser Harnstoff kann durch Einleiten von  $COCl_2$  in die sd. Lsg. des Benzoanilins erhalten werden. Wird der aus  $CS_2$  und Benzoanilin bereit-

<sup>1)</sup> Ann. Chem. 311, 147—153.

phenylsulfoharnstoff mit einer  $H_3PO_4$ -Lsg. (D. 1,7) rasch in kleiner Menge destilliert, so bildet sich *p-Benzophenylsenföf*,  $C_{14}H_9ONS = C_6H_5CO \cdot C_6H_4N:CS$ , neben Benzanilin. Kristalle (aus Bzl.), Smp. 122°. Kocht man Benzophenylsenföf mit alkoh.  $NH_3$ , so entsteht *p-Benzophenylsulfoharnstoff*,  $C_{14}H_{12}ON_2S = C_6H_5COC_6H_4NHCSNH_2$ , weiße, glänzende Blättchen vom Smp. 198°. Wird Benzoanilin in absolutem A. mit Benzaldehyd und Brenztraubensäure erhitzt, so entsteht das *p-Benzoanilid* der *p-Benzoanilidocinnamylameisensäure*,  $C_{36}H_{26}O_3N_2 = C_6H_5CH:CH \cdot C(CONHC_6H_4 \cdot COC_6H_5):NC_6H_4COC_6H_5$ , weiße, bei 180° schm. Nadeln. Durch Schmelzen von *p-Amidobenzophenon* mit  $ZnCl_2$  bildet sich neben anderen Prodd. *Benzanilid*. Tr.

A. Stock. Über die Konstitution des Auramins<sup>1)</sup>. — Nach Graebe<sup>2)</sup> sollen, entgegen der Annahme des Vfs., Auraminfarbstoffe die Salze der Imine diamidierter Benzophenone sein, und er bezweifelt die Existenz zweifach substituierter Auramine, die durch eine Aminformel sich nicht erklären lassen. Es ist nunmehr dem Vf. gelungen, das Rhodanat des Methylphenyl- und Diphenylauramins kristallisiert zu erhalten, während das früher vom Vf. beschriebene  $ZnCl_2$ -Salz nicht analysenrein erhalten werden konnte. *Methylphenylauraminrhodanat*,  $C_{25}H_{28}SN_4$ , wird aus dem Chlorhydrat und  $CNSNH_4$  erhalten. Granatrote Kristalle (aus A. und Ä.). Alkalispaltung führte neben dem Keton zu Methylanilin. Durch Wechselwirkung von CNK und Methylphenylauraminsalz entsteht *Methylphenylhydrocyanauramin*,  $C_{25}H_{28}N_4 = [(CH_3)_2N \cdot C_6H_4]_2 \cdot C(CN)N(CH_3) \cdot C_6H_5$ , gelblich gefärbte Kristalle, Smp. 99°. Geht schon beim Erwärmen mit A. in das tautomere Cyanid des Methylphenylauramins über. Eine alkoh. Lsg. des Methylphenylhydrocyanauramins liefert beim Erhitzen mit S das Rhodanat des Farbstoffs. Tr.

Johann Walter. Zur Geschichte der Fabrikation des Auramins aus Tetramethyldiaminodiphenylmethan<sup>3)</sup>. — Vf. teilt mit, daß das sog. Feersche *Auramin*-Verfahren, welches darin besteht, daß man *Tetramethyldiaminodiphenylmethan* mit S und  $NH_4Cl$  unter Zumischung von NaCl in einem  $NH_3$ -Strome erhitzt, nicht von Feer, sondern von Vf. und Sandmeyer stammt. Letzterer hat bei dem genannten Patente das Erhitzen im  $NH_3$ -Strome eingeführt, wodurch der für die Rk. schädliche  $H_2S$  entfernt wird. Herr Feer habe nur auf Veranlassung der Firma Geigy u. Co. das Patent auf seinen Namen übernommen, um Einspruchsabsichten anderer Firmen leichter durchbringen zu können. Vf. weist ferner darauf hin, daß er seine Versuchsergebnisse, unter denen sich auch die Umwandlung des *Diamidodiphenylmethans* in *Fuchsin* befindet, in einem versiegelten Schreiben 1887 der Soc. de Mulhouse eingereicht habe. Tr.

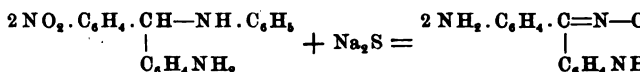
Zur Prioritätsfrage des sogenannten Feerschen Auraminverfahrens<sup>4)</sup>. — Zu obiger Mitteilung bemerkt die Firma Geigy u. Co., daß Herr Dr. Sandmeyer ganz unabhängig von J. Walter das Auraminverfahren ausgearbeitet und nicht J. Walter die Grundidee hierzu gegeben habe. Tr.

Farbwerke vorm. Meister, Lucius u. Brüning in Höchst a. M. Verfahren zur Darstellung von Auraminen. [D. R.-P. Nr. 108346]<sup>5)</sup>. —

<sup>1)</sup> Ber. 33, 318—320. — <sup>2)</sup> Ber. 32, 1678; vgl. JB. f. 1899, S. 1928. —

<sup>3)</sup> Chemikerzeit. 24, 1031—1032. — <sup>4)</sup> Daselbst, S. 1051. — <sup>5)</sup> Patentbl. 21, 360.

Durch Erhitzen der nach dem Verfahren des Patentes erhaltenen, in der  $\text{CH}_2$ -Gruppe substituierten Amidobenzyl mit Schwefelalkalien erhält man *Auramine*, so z. B. aus aldehyd und Anilin:



Das so erhaltene Auramin ist ein rotgelbes, zähes Öl, ll. in A. mit intensiv rötlichgelber Farbe, welche durch einen Überschuß an Säure namentlich in der Wärme rasch verschwindet. Wird die Lsg. alkalisch gemacht und mit Wasserdampf destilliert, in A. und A. schwer l. Rückstand vom Smp.  $236^\circ$ , welcher dem bekannten *p*-Diamidobenzophenon identisch ist. Die nach dem Verfahren erhaltenen Auramine besitzen als Farbstoffe keine Eigenschaften, dienen als Zwischenprodd. zur Darst. von Diamidobenzophenon-Homologen, da sie, wie alle Auramine, mit Säuren die Bildung von Keton und Amine erfahren.

St. Opolski. Zur Kenntnis der negativen Natur organischer Alkyle<sup>1)</sup>. — Im *Dibenzylketon* kann 1 H durch Alkyle ersetzt werden. Es reagiert dabei nur 1 H der einen  $\text{CH}_2$ -Gruppe. *Methyl-Dibenzylketon*,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CO} \cdot \text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$ , entsteht aus obigem Keton mit  $\text{CH}_3\text{J}$  und  $\text{C}_2\text{H}_5\text{ONa}$ . Ölige, angenehm riechende Flüssigkeit.  $d_4^{18} 1,0357$ ,  $n_D^{18} 1,5548$ . *Oxim*,  $\text{C}_{16}\text{H}_{17}\text{ON}$ , wasserhell, schmelzende Kristalle (aus A.), in heißem W. unl., ll. in A. und *Dibenzylketon*,  $\text{C}_{17}\text{H}_{18}\text{O}$ , angenehm riechendes, farbloses Öl.  $d_4^{18} 1,0155$ ,  $n_D^{18} 1,5448$ . Das Öl wird beim längeren Stehen in *Oxim* übergeht, bildet dann bei  $48^\circ$  schmelzende Nadeln. *Oxim*,  $\text{C}_{17}\text{H}_{19}\text{ON}$ , wasserhell, schmelzende Kristalle.

Francis E. Francis. Isomere Dibenzylketonbenzaldehyde und *oxybenzoinbenzalaniline*<sup>2)</sup>. — Im Anschluß an eine frühere Arbeit über diesen Gegenstand beschreibt Vf. folgende Verbb. *α*-*Dibenzylketonbenzalanilin*. Der früher angegebene Smp.  $164$  bis  $165^\circ$  ergibt sich beim weiteren Umkristallisieren auf  $168^\circ$ . Beim Erhitzen im Vakuum zersetzt es sich in Benzaldehyd, Anilin und Dibenzylketon.  $\text{C}_{28}\text{H}_{25}\text{ON} \cdot \text{HCl}$ ; in Toluollsg. mit HCl bereitete, bildet das Salz ein kristallinisches, bei  $155,5^\circ$  schmelzendes Pulver, das mit W. sich nicht löst. Die *α*-Base gibt, während bei der Dissoziation mit A. ein *α*- und *γ*-Base entsteht. *β*-*Dibenzylketonbenzalanilin* bildet eine *α*-Base bei Einw. von Piperidin oder Phenylhydrazin, Smp.  $162^\circ$ . *γ*-*Dibenzylketonbenzalanilin*, Smp.  $162^\circ$ . Kann aus der *α*-, sowie *β*-Form durch eine Spur  $\text{C}_2\text{H}_5\text{ON}$  übergeführt werden. In die *β*-Form kann es schwierig durch Piperidin oder durch Phenylhydrazin verwandelt werden. *Chlorhydrat* *α*-*Desoxybenzoinbenzalanilin* liefert ein in kleinen farblosen Kristallen kristallisierendes, bei  $140^\circ$  schmelzendes *Chlorhydrat*,  $4 \text{C}_{27}\text{H}_{25}\text{ON} \cdot \text{HCl}$ .

<sup>1)</sup> Patentbl. 21, 5. — <sup>2)</sup> Bull. de l'Acad. des Sciences de Paris, Ref. Chem. Centr. 71, II, 476. — <sup>3)</sup> Chem. Soc. J. 77, 1191—1192 selbst 75, 865; vgl. JB. f. 1899, S. 1930.

Chl.-Lsg. mit HCl gesättigt, auf Zusatz von P. Ä. farblose Rhomboëder vom Smp. 124° liefert, die sich rasch an der Luft dissoziieren.  $\beta$ -Desoxybenzoinbenzalanilin (Smp. 164 bis 165°) geht durch Erhitzen in die  $\alpha$ -Form über. Chlorhydrat,  $4\text{C}_{27}\text{H}_{23}\text{ON} \cdot 3\text{HCl}$ , Smp. 122,5°, wird durch W. dissoziiert.  $\gamma$ -Desoxybenzoinbenzalanilin (Smp. 173 bis 174°), sein Chlorhydrat scheint mit dem der  $\beta$ -Form identisch zu sein. Tr.

Maurice Delacre. Untersuchungen über die schrittweise Synthese der Benzolkette<sup>1)</sup>. — Vf. erinnert zunächst in seiner Arbeit an die Schwierigkeit, mit der sich die Synthesen, welche einen Übergang von der Fett- zur Benzolreihe darstellen, erklären lassen, und führt als Beispiel den Übergang von Mesityloxyd,  $\text{C}_6\text{H}_6\text{O}$ , zu Mesitylen,  $\text{C}_6\text{H}_6$ , durch Einw. von  $\text{H}_2\text{SO}_4$  an. Bei seinen Kondensationsversuchen hat Vf. nun gefunden, daß vom Acetophenon zum Triphenylbenzol das Dypnon das Zwischenglied ist, welches zunächst entsteht, dann bei fortgesetzter Rk. verschwindet, während Triphenylbenzol auftritt. Neben dem Dypnon tritt Dypnopinakon in drei Isomeren auf. Entsprechende Pinakoline sind zehn bekannt, und diese Zahl wird sich wahrscheinlich noch vermehren. Sie sind meist gut kristallisiert und gestatten zuweilen die Bildung des Benzolringes quantitativ. Die Verwandtschaft zwischen Dypnon,  $\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{O}$ , und Dypnopinakon,  $\text{C}_{22}\text{H}_{20}\text{O}_2$ , wird durch Polymerisation erklärt. Bezüglich der Bildung von Dypnopinakolen,  $\text{C}_{32}\text{H}_{26}$ , ist die alte Annahme, daß Zinkäthyl die Umwandlung des Dypnons in den entsprechenden A. bedinge, fallen zu lassen. Zinkäthyl wirkt nur polymerisierend, nicht reduzierend, und dann bildet sich erst der Kohlenwasserstoff aus dem Polymerisationsprod. Eine Entpolymerisierung des Dypnopinakons zu Dypnon erreicht man, wenn ersteres bei 20 mm Druck destilliert wird. Vf. teilt ferner die Versuchsergebnisse von L. Gesché mit, wonach Dypnon durch konz. alkoh. KOH zu Dypnopinakon polymerisiert wird. Das Dypnopinakon geht aber weiter vollständig in  $\alpha$ -Isodypnopinakolin,  $\text{C}_{22}\text{H}_{26}\text{O}$ , über. Erhitzt man 2 Tle. Dypnon und 1 Tl. CNK 8 Tage auf 160°, so geht Dypnon gleichfalls in Isodypnopinakolin über. Bei der Synthese des Triphenylbenzols polymerisiert sich erst Dypnon, das entstandene Dypnopinakon,  $\text{C}_{32}\text{H}_{28}\text{O}_2$ , wandelt sich um in Dypnopinakolin,  $\text{C}_{32}\text{H}_{26}\text{O}$ , und hieraus bildet sich dann auf verschiedene Weise das Triphenylbenzol. Nach Ameye soll bei Einw. von Hitze auf Dypnon neben anderen Prodd. auch ein Gemisch von Äthylbenzol und Allylbenzol entstehen. Vf. hat nun die flüchtigen Prodd., welche durch Erhitzen von Dypnon sich bilden, nach Beseitigung sauerstoffhaltiger Verbb. mittels Phenylhydrazin im Rohr 8 Tage auf 225 bis 230° erhitzt und erhielt neben einer Fraktion (130 bis 142°) eine über 320° sd. Fraktion, in der ein polymeres Allylbenzol vorzuliegen scheint. Ähnlich verhält sich das Dypnopinakolen,  $\text{C}_{32}\text{H}_{26}$ , bei Einw. von Wärme. Neben Triphenylbenzol entstehen dieselben Prodd. wie beim Dypnon. Alle Prodd., die man bisher bei der Einw. von Wärme auf Dypnon erhalten hat, lassen sich erklären, wenn man die Polymerisation des Dypnons annimmt. Acetophenon kann aus verschiedenen Quellen stammen, es kann von einer Spaltung des Dypnopinakolins in Acetophenon und

<sup>1)</sup> Belg. Acad. Bull. 1900, S. 68—87.

Triphenylbenzol herrühren.  $C_{32}H_{36}O = C_{24}H_{18} + C_8H_8O$  stammt von einer Spaltung des Dyptoninakolalkohols,  $C_{32}H_{36}O + C_7H_6O + CH_4$ . Äthylbenzol und Allylbenzol entstehen pinakolen. Reduktionsprodd. wie Dyptoninakolalkohol und pinakolen finden ihre Erklärung in dem Auftreten von Benzophenylfurfuran,  $C_{16}H_{12}O$ , die eine Autoxydation des Dyptons anzeigen.

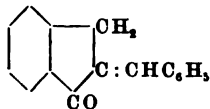
Maurice Delacre. Beitrag zur Benzolsynthese durch von Zinkäthyl auf Acetophenon<sup>1)</sup>. — Konz. man die alkoh. von der Darst. des *Homodyptoninakons*, so isoliert man  $\gamma$ -*Dyptoninakolin* (leichte Nadeln) einen zweiten, in glas. Nadeln kristallisierenden Körper, dessen Smp. sich nach Umkristallisieren aus Essigsäure auf 205° erhöht. Es verb. ein neues *Homodyptoninakon* ( $\gamma$ ),  $C_{32}H_{28}O_2$ , vor. entsteht eine nicht näher untersuchte Verb. vom Smp. 1. Tabelle hat Vf. schließlich alle die Prodd. zusammengestellt. Acetophenon bis zum Triphenylbenzol bei Umwandlung erhalten hat, z. B. Dypton, Dyptoninakone, Dyptoninakol, Dyptoninakolalkohole ( $\alpha$ ,  $\gamma$ ), Dyptoninakolene ( $\alpha$ ,  $\gamma$ ), Isodyptoninakoline usw.

Louis Gesché. Über die Einwirkung von Ätzkali — Dem *Dypton* gegenüber verhält sich KOH in den ersten Rk. analog dem Zinkäthyl. Es bildet sich zunächst  $C_{32}H_{28}O_2$ , dann wirkt KOH wasserentziehend, bewirkt die  $\alpha$ -*Isodyptoninakolin*, welches schließlich in Benzoësäure und *Kohlenwasserstoff*,  $C_{25}H_{22}$ , zerlegt wird. Als Vf. auf Dypton 1 KOH 30 Stdn. bei Wasserbadwärme einwirken ließ, erhielt phenon. Verd. Alkali wirkt hierbei hydrolysierend, und die Wirkung um so größer, je verdünnter die Lsg. von KOH. man Dypton mit alkoh. KOH im Rohr auf 180°, so entsteht säure und ein *Kohlenwasserstoff*,  $C_{25}H_{22}$  (weiße Blättchen, Spaltungsprodd. Neben diesen beiden Prodd. bildet sich im genannten Prozeß eine gewisse Menge *Triphenylbenzol*,  $C_{24}H_{18}$ . Letzteres Prod. tritt jedoch nicht auf, wenn man nicht im nur im Ölbad auf 180° erhitzt. Das  $\alpha$ -*Isodyptoninakon* bildet sich, wenn man auf Dypton kristallisiertes alkoh. bei gewöhnlicher Temperatur einwirken läßt. Dasselbe l. vom Smp. 131,5 bis 132° und wird durch Einw. von KOH in säure und  $C_{25}H_{22}$  zerlegt. Neben  $\alpha$ -*Isodyptoninakolin* entsteht phenylbenzol, sowie auch kein Prod., das dem Phoron entspricht, aber neben einer geringen Menge Benzoësäure als sekund. *Homodyptoninakon*. Das *Dyptoninakon* (Nadeln, Smp. 162°) wenn man analog der Darst. von Isodyptoninakolin die nach 3 Stdn. aber den Prozeß unterbricht. Löst man Dypton in sd. Eisessig, so gelangt man zum bei 133,5° schm.  $\alpha$ -*Dyptoninakon*,  $C_{32}H_{26}O$ . Bei der Reduktion mit Na-Amalgam geht der *Kohlenwasserstoff* über in den bei 144° schm. *Kohlenwasserstoff*,  $C_{25}H_{22}$ .

<sup>1)</sup> Belg. Acad. Bull. 1900, S. 64—68. — \*) Daselbst, S. 2.



Bastian Schmid. Über die Kondensation der  $\alpha$ -Benzylzimsäure (Benzylidenhydrozimsäure) zu  $\alpha$ -Benzylidenhydrindon<sup>1)</sup>. — Die nach Oglialoro bereitete  $\alpha$ -Benzylzimsäure (Smp. 158 bis 159°) gibt beim Eintragen in die etwa 15fache Menge konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  beim Stehen der Rk.-Fl. und nachherigem Eingießen derselben in W. das  $\alpha$ -Benzylidenhydrindon,  $\text{C}_{16}\text{H}_{12}\text{O}$  (s. nebenstehende Formel). Gelbliche tafelförmige, bisweilen prismatische Kristalle (aus Methylalkohol), Smp. 113 bis 114°. Oxim,  $\text{C}_{16}\text{H}_{13}\text{ON}$ , wird aus alkalischer Lsg. durch  $\text{CO}_2$  gefällt, halbkugelige, grüngelbe Warzen (aus Methylalkohol), Smp. 184 bis 187° unter Zers. Neben obigem Oxim entsteht noch in geringer Menge ein zweites, bei 155° schm. Prod., vielleicht ein stereomeres Oxim. Ein Phenylhydrazon (Smp. 125° des Rohprod.) scheint sich zu bilden, wenn man das Keton mit Phenylhydrazin auf 150° erhitzt. Bei der  $\alpha$ -Benzylhydrozimsäure (Smp. 87°) hat Vf. eine analoge Ketonbildung mittels  $\text{H}_2\text{SO}_4$  versucht, vorläufig jedoch ohne den gewünschten Erfolg. Zum Schluß beschreibt Vf. die Darst. des nach Kipping bereiteten Benzylidenhydrindons durch Kondensation von  $\alpha$ -Hydrindon mit Benzaldehyd, welches mit dem vom Vf. aus Benzylzimsäure erhaltenen Kondensationsprod. sich identisch erwies.



Tr.

Ed. Lippmann und Paul Keppich. Über die Ketone des Anthracens<sup>2)</sup>. — Die Methode zur Darst. des Anthraphenons ist gegen früher verbessert worden. Vff. erwärmen 96 g blaustichiges Anthracen, 82 g  $\text{C}_6\text{H}_5\text{COCl}$ , 72 g  $\text{AlCl}_3$  und 8 g wasserhaltiges  $\text{AlCl}_3$  mit 1000 g  $\text{CS}_2$  76 Stdn. Nach vollendeter Rk. wird der feste Anteil des Rk.-Prod. im Extraktionsapp. mit Weingeist ausgezogen und der hierbei resultierende Kristallbrei durch wiederholtes Umkristallisieren aus Essigäther gereinigt. Das reine Anthraphenon,  $\text{C}_{14}\text{H}_9\text{CO}\cdot\text{C}_6\text{H}_5$ , bildet bei 148° schm. Nadeln. Es gelang nicht, hieraus ein Phenylhydrazon bzw. ein Oxim zu gewinnen. In Eisessig mit  $\text{CrO}_3$  oxydiert, liefert das Anthraphenon Anthrachinon und Benzoesäure, was für den Eintritt des  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}$ -Radikals in die Mesostellung spricht. Die früher<sup>3)</sup> gemachte Angabe, daß durch Na in amylalkoh. Lsg. das Keton zu einem Pinakon oder Carbinol red. würde, hat sich als irrig erwiesen, hingegen gelingt die Reduktion in Eisessig mit Zn-Staub beim Kochen und führt zum Benzoyldihydroanthracen oder Dihydroanthraphenon,  $\text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{CO}\cdot\text{C}_6\text{H}_5$ , weiße, glänzende, bei 101° schm. Nadeln, die ammoniakalische Ag-Lsg. red. und bei der Oxydation in Eisessig mit  $\text{CrO}_3$  Anthrachinon geben. Die Einw. von  $\text{HNO}_3$  (1,5) auf die Lsg. des Anthraphenons in Eisessig gibt Nitroanthraphenon,  $\text{C}_{21}\text{H}_{13}(\text{NO}_2)\text{O}$ . Goldgelbe, glänzende Nadelchen, Smp. 174°. Die Nitrogruppe vertritt entweder den H der Mesogruppe, oder der Benzoylrest ist nitriert. Bei der Reduktion mit Zn und Essigsäure gelangt man zu Dihydroanthraphenon und  $\text{NH}_3$ . Neben Anthraphenon entsteht bei der oben besprochenen Rk. noch Tribenzoylanthracen,  $\text{C}_{14}\text{H}_7(\text{CO}\cdot\text{C}_6\text{H}_5)_3$ , gelbe, über 300° schm. Kristalle (aus Nitrobenzol). Gibt bei der Oxydation mit  $\text{CrO}_3$  und Eisessig lange, gelbliche, verfilzte Nadeln vom Smp. 255 bis 256°. Reduktion mit Zn und Eisessig liefert das Tetrahydrotribenzoyl-

<sup>1)</sup> J. pr. Chem. [2] 62, 545—553. — <sup>2)</sup> Ber. 33, 3086—3092. — <sup>3)</sup> Ber. 32, 2249; vgl. JB. f. 1899, S. 1947.

*anthracen*,  $C_{14}H_{11}(COC_6H_5)_3$ . Gelbe Säulen, Smp. 187 bis 188 durch konz.  $H_2SO_4$  tief grün gefärbt, red. ammoniakalische Lösung.

G. Perrier. Über die Anthraphenone<sup>1)</sup>. — Von Lippe<sup>2)</sup> wird ein Anthraphenon beschrieben, welches aus dem durch Einw. von  $C_6H_5COCl$  erhalten wird. Dieselbe Verbindung (Smp. 143°) hat Vf.<sup>3)</sup> unter dem Namen *Phenylanthracen* gleichzeitig mit einer isomeren Verb. (weiße, seidenglanzende, schmelzende Nadeln) beschrieben. Beide Verbindungen erhält man bei derselben Methode und trennt sie durch die verschiedene Löslichkeit. Die Verbindung hat Vf. neuerdings noch ein drittes Isomere beschrieben, das weiße, bei 203° schmelzende Schuppen bildet und über dessen Eigenschaften berichtet werden soll.

## Diketone.

Georges Leser. Über die cyclischen  $\beta$ -Diketone<sup>4)</sup>. — Bei der Darstellung solcher Diketone verwendet Vf. die Claisensche Reaktion. Von dieser schreibt Vf. diese Reaktion nur am Methylcyklohexanon, das nach der Vorschrift leicht zu beschaffen ist, doch soll diese Reaktion auch auf andere Cyklohexanone ausgedehnt werden. *Acetylmethylcyklohexanon*,  $CH_2.C_6H_9O.(COCH_3)$ , erhält man, wenn eine Mischung aus Methylcyklohexanon und A.-freiem Essigäther mit fein geschnittener Kältemischung behandelt wird, wobei man zu heftiger Reaktion durch gutes Kühlen verhüten muß, Alsdann fügt man Eiswasser zu, trennt die obere Schicht von der unteren und Polymerisationsprodukt ab, fügt eine lauwarme Lösung von Kaliumhydroxyd hinzu, sammelt die kristallinische Fällung und kristallisiert sie aus Äther. Die hierbei erhaltenen stahlgrauen Kristalle werden durch Auflösen in Ggw. von Ä. mit verd.  $H_2SO_4$  zersetzt. Nach dem Abdestillieren des Ä. erhält man das Diketon als farblose Flüssigkeit, D.<sup>20</sup> 1,030. Es löst sich in kaltem Alkali, wird durch  $FeCl_3$  gelblich und liefert mit  $NaHSO_3$  eine sehr gut kristallisierende Verbindung,  $C_9H_{16}O_2N_2$ , Smp. 171 bis 172°. Bei der Einw. von wäss. KOH liefert das Diketon neben dem Methylcyklohexanon eine *saure*,  $C_9H_{16}O_3$ , farblose, ölige Flüssigkeit, Sdp.<sub>8</sub> 172 bis 174°, deren Natriumsalz,  $C_{10}H_{19}O_3Na$ , bei 141 bis 142° schmilzt. Die Oxydation des Diketons mit  $BrOH$  führte zu der von Einhorn und Leser<sup>5)</sup> beschriebenen  *$\beta$ -Methylpimelinsäure*. Das aus der Ketonsäure in der Kälte gewonnene Reaktionsprodukt konnte bisher nicht kristallisiert erhalten werden, der Ester,  $C_{12}H_{22}O_4$ , schmilzt bei 20 mm bei 141 bis 142°. Ob das Methyl-1-cyklohexanon-3 die Acetylgruppe in 2 oder 6-Position ließ sich vorläufig noch nicht entscheiden.

C. Liebermann und L. Flatow. Über die Einwirkung von Natriumdiketohydrindencarbonsäureester<sup>6)</sup>. — Gibt man

<sup>1)</sup> Ber. 33, 816. — <sup>2)</sup> Ber. 32, 2249; vgl. JB. f. 1899, S. 1947. — <sup>3)</sup> inaug. de la Fac. d. Sc. d. Paris 1896. — <sup>4)</sup> Bull. soc. chim. [3] 24, 1896. — <sup>5)</sup> Ber. 33, 2433—2439.

Jodjodkaliumlg. (etwas mehr als 3 At.) zu der Lsg. von Natriumdiketohydrindencarbonsäureester in sd. W., so gelangt man zum *Dijoddiketohydrinden*,  $C_6H_4O_2J_2 = C_6H_4(CO)_2CJ_2$ , kleine, flächenreiche gelbe Prismen (aus Eisessig), Smp.  $199^\circ$  unter Zers. Spaltet beim Erwärmen mit Alkalien  $CHJ_3$  ab. Läßt man fein pulverisiertes Jod (6 At.) auf die Na-Verb. des Esters einwirken, so reagiert das zunächst gebildete Joddiketohydrinden mit unverändertem Ausgangsmaterial, und man gewinnt 2, durch Chlf. zu trennende Verbb. Die eine davon ist schwer l. in den üblichen Lsgs.-Mitteln, wird aus Nitrobl. in kleinen, vierseitigen weißen Prismen erhalten (Smp.  $266^\circ$  unter Zers.) und ist als *Trisdiketohydrinden*,  $C_{27}H_{14}O_6 = C_6H_4(CO)_3C[CH(CO)_2.C_6H_4]_2$ , zu betrachten. Diese Verb. löst sich in wäss. Alkalien und  $NH_3$  und ist aus solchen Lsgg. durch Säure wieder fällbar. Beim Kochen mit KOH entsteht prachtvoll goldglänzendes, rotes *Trisdiketohydrindenkalium*,  $C_{27}H_{12}O_6K_2$ , ll. in W. *Baryumsalz*,  $C_{27}H_{12}O_6Ba$ , orangefarbene Fällung. Aus dem erwärmten K-Salz erhält man mit Mineralsäure eine schöne rote, goldglänzende, in W. l. *Säure*, deren Zus. erst noch eingehender studiert werden soll. *Anhydrottrisdiketohydrinden*,  $C_{27}H_{12}O_5 = C_6H_4(CO)_3C(C_6H_4O)_2O$ , bildet sich, wenn man Trisdiketohydrinden mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat erwärmt und dann die erkaltete Masse in A. einträgt. Goldgelbe Blättchen. Die zweite, neben dem Trisdiketohydrinden sich bildende, in Chlf. l. Verb. wird nach Zusatz von A. aus der eingeengten Lsg. in glänzenden grünen Nadeln erhalten. Ihre Zus. könnte vielleicht der Formel  $C_{18}H_{10}O_5$  entsprechen. Tr.

B. Llaguet. Einwirkung von Äthylmercaptan auf einige zweiatomige Ketone<sup>1)</sup>. — Leitet man HCl in ein Gemisch von *Benzoin* und  $C_2H_5SH$  oder gibt man zu dem Gemisch fein pulverisiertes, vorher geschmolzenes  $ZnCl_2$ , so erhält man das dem Benzoin entsprechende *Mercaptol*,  $C_{18}H_{22}OS_2 = C_6H_5CH.OH.C(SC_2H_5)_2C_6H_5$ , weiße Nadeln, Smp. 93 bis  $94^\circ$ . Gibt bei der Oxydation Benzil und nicht das gewünschte Sulfon. *Benzil* gibt mit  $C_2H_5SH$  in Ggw. von HCl oder  $ZnCl_2$  das *Mercaptol*,  $C_{18}H_{20}OS_2 = C_6H_5CO.C(SC_2H_5)_2C_6H_5$ , prismatische Nadeln, Smp. 73 bis  $74^\circ$ . Durch Oxydation konnte ein entsprechendes Sulfon nicht gewonnen werden. Ein *Mercaptol*,  $C_9H_{15}OS_2 = CH_3C(SC_2H_5)_2CH_2.COCH_3$ , wird aus *Acetylaceton* und  $C_2H_5SH$  als dunkelgelbe Fl. (Sdp.<sub>240</sub> 180 bis  $185^\circ$ , Sdp.<sub>215</sub> 179 bis  $183^\circ$ , D.<sup>15.5</sup> 2,008) erhalten. Das Acetylacetonmercaptol gibt sowohl mit  $NaHSO_3$  als auch mit alkoh.  $C_2H_5ONa$  in Nadeln kristallisierende Verbb. Tr.

Giacomo Ponzio. Einwirkung von Stickstofftetroxyd auf Benzilmonoxime<sup>2)</sup>. — Im Anschluß an frühere Versuche<sup>3)</sup> hat Vf. auf die zwei isomeren Isonitrosobenzylphenylketone,  $C_6H_5CO.C(NO)H.C_6H_5$  ( $\alpha$ - und  $\gamma$ -Benzilmonoxim)  $N_2O_4$  einwirken lassen. Beide Oxime (Smp. 137 bis  $138^\circ$  bzw. Smp. 113 bis  $114^\circ$ ) zeigten das gleiche Verhalten, doch hat die eintretende Rk. gar nichts mit jener von aliphatischen Isonitrosoketonen gemein. Es bildeten sich *Benzil*, *p*-Nitrobenzil, sowie

<sup>1)</sup> Bull. soc. chim. [3] 23, 507—509. — <sup>2)</sup> J. pr. Chem. [2] 62, 543—544. —

<sup>3)</sup> Gazz. chim. ital. 27, I, 271 und 29, I, 277; vgl. JB. f. 1897, S. 1450 und JB. f. 1899, S. 2254.

kleine Mengen Benzoëssäure und p-Nitrobenzoëssäure. Zur Ausführung der Rk. wurde die äth. Lsg. von Benzilmonoxim mit  $\text{HNO}_3$ -freiem, über  $\text{P}_2\text{O}_5$  destilliertem  $\text{N}_2\text{O}_4$  behandelt. Zur Trennung von Benzil und Nitrobenzil wurde das Gemisch in der Kälte mit Eisessig behandelt und aus dieser Lsg. das Benzil mit Phenylhydrazin als Osazon abgeschieden. Nitrobenzil wird von Eisessig nicht gelöst. Tr.

P. Petrenko-Kritschenko und P. Kasanezky. Zur Kenntnis der Ketoxime<sup>1)</sup>. — Es handelt sich in dieser Arbeit um die Beschreibung von Doppelverbb., welche gewisse Oxime mit organischen Substanzen zu bilden vermögen. *Doppelverbb. des  $\beta$ -Benzildioxims: Verb. mit Äthylenglycol*,  $\text{C}_4\text{H}_{12}\text{O}_2\text{N}_2 + 1\frac{1}{2}\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$ ; *Verb. mit Glycerin*,  $\text{C}_{14}\text{H}_{18}\text{O}_4\text{N}_2 + \frac{1}{2}\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3$ ; *Verb. mit Benzol*,  $\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{O}_2\text{N}_2 + \text{C}_6\text{H}_6$ ; *Verb. mit Essigsäure*,  $\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{O}_2\text{N}_2 + 1\frac{1}{2}\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$ ; *Verb. mit Anilin*,  $\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{O}_2\text{N}_2 + 2\text{C}_6\text{H}_7\text{N}$ ; *Verb. mit Pyridin*,  $\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{O}_2\text{N}_2 + 2\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ ; *Verb. mit Aceton*,  $\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{O}_2\text{N}_2 + \text{C}_3\text{H}_6\text{O}$ . *Doppelverbb. des Oxims vom Ketoxytriphenyltetrahydrobenzol: Verb. mit Alkohol*,  $\text{C}_{24}\text{H}_{21}\text{O}_2\text{N} + \text{C}_2\text{H}_6\text{O}$  (ist fälschlich von Smith für das reine Oxim gehalten worden). *Verb. mit Glycerin*,  $\text{C}_{24}\text{H}_{21}\text{O}_2\text{N} + 1\frac{1}{2}\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3$ ; *Verb. mit Essigsäure*,  $\text{C}_{24}\text{H}_{21}\text{O}_2\text{N} + 3\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$ ; *Verb. mit Anilin*,  $\text{C}_{24}\text{H}_{21}\text{O}_2\text{N} + 2\text{C}_6\text{H}_7\text{N}$ ; *Verb. mit Aceton*,  $\text{C}_{24}\text{H}_{21}\text{O}_2\text{N} + 3\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$ . *Doppelverbb. des Diacetyldioxims: Verb. mit Pyridin*,  $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2\text{N}_2 + 2\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ ; *Verb. mit Äthylenglycol*,  $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2\text{N}_2 + \frac{1}{2}\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$ . Die Smp. der angeführten Verbb. sind insofern nicht charakteristisch, da sie von der Art des Erwärmens zu sehr beeinflusst werden. Tr.

C. Paal und Heinrich Schulze. Über die beiden stereoisomeren symm. Dibenzoyläthylene<sup>2)</sup>. — Das *trans-Dibenzoyläthylen*,  $\text{C}_{16}\text{H}_{12}\text{O}_2 = \text{C}_6\text{H}_5\text{CO}\cdot\text{CH}:\text{CH}\cdot\text{COC}_6\text{H}_5$ , entsteht neben wenig cis-Verb. beim raschen Erhitzen der Dibenzoyläpfelsäure auf  $166^\circ$ . Man kristallisiert das erkaltete Rk.-Prod. aus möglichst wenig heißem A., die cis-Verb. bleibt dann in der Mutterlauge. Das *trans-Dibenzoyläthylen* bildet lange, gelbe, bei  $111^\circ$  schm. Nadeln und wird in Eisessiglg. durch Zn zu *Diphenacyl* (s. *Dibenzoyläthan*),  $\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{O}_2$ , red. Beim Erwärmen von *trans-Dibenzoyläthylen* mit Hydrazinhydrat in Eisessiglg. erhält man 3,6-Diphenylpyridazin,  $\text{C}_{16}\text{H}_{12}\text{N}_2$ , längliche, bei 221 bis  $222^\circ$  schm. Blättchen. In Eisessig nimmt *trans-Dibenzoyläthylen* Br auf unter Bildung von *Dibenzoyläthylenbromid* (*Dibenzoyldibromäthan*),  $\text{C}_{16}\text{H}_{12}\text{O}_2\text{Br}_2 = \text{C}_6\text{H}_5\text{CO}\cdot\text{CHBr}\cdot\text{CHBr}\cdot\text{COC}_6\text{H}_5$ , kleine, weiße, bei  $178^\circ$  schm. Prismen. In der Wärme nimmt *trans-Dibenzoyläthylen* 1 Mol. Anilin auf, es resultiert eine nicht basische Verb., das *Dibenzoylanilidoäthan* (*Anilidodiphenacyl*),  $\text{C}_{22}\text{H}_{18}\text{O}_2\text{N} = \text{C}_6\text{H}_5\text{COCH}(\text{NH}\cdot\text{C}_6\text{H}_5)\text{CH}_2\text{COC}_6\text{H}_5$ , dünne, schwefelgelbe Prismen. Smp.  $138^\circ$ , wird durch Kochen mit Eisessig gespalten. Dieses *Dibenzoylanilidoäthan* gewinnt man auch bei entsprechender Behandlung aus cis-Dibenzoyläthylen. Das *cis-Dibenzoyläthylen*,  $\text{C}_{16}\text{H}_{12}\text{O}_2 = \text{C}_6\text{H}_5\text{CO}\cdot\text{CH}:\text{CH}\cdot\text{COC}_6\text{H}_5$ , bildet lange, seideglänzende, farblose Nadeln vom Smp.  $134^\circ$ . Mit Hydrazinhydrat erhält man in Eisessiglg. das 3,6-Diphenylpyridazin, Smp. 221 bis  $222^\circ$ . Auch ein kristallisiertes *Dibromid* vermag die cis-Verb. zu bilden, das aber aus Mangel an Substanz nicht näher untersucht wurde. Tr.

<sup>1)</sup> Ber. 33, 854—856. — <sup>2)</sup> Dasselbst, S. 3795—3800

F. J. Pond und Arthur S. Shoffstall. Die Einwirkung von Natriumäthylat auf Anisylidenacetophenondibromid<sup>1)</sup>. — Das *Anisylidenacetophenon*,  $C_{16}H_{14}O_2 = CH_3O.C_6H_4.CH:CH.COC_6H_5$ , erhält man bei Einw. von  $CH_3ONa$  auf eine alkoh. Lsg. von Acetophenon und Anisaldehyd. Lange, hellgelbe, bei 77 bis 78° schm. Nadeln. *Anisylidenacetophenondibromid*,  $C_{16}H_{14}O_2Br_2 = CH_3O.C_6H_4.CHBr.CHBr.COC_6H_5$ , bildet sich, wenn Br auf die äth. Lsg. des Anisylidenacetophenons reagiert. Dicke Prismen (aus Essig-Ä.), Smp. 139 bis 140°. Kocht man die Lsg. des Dibromids mit A., so wird HBr eliminiert, und man gelangt zu einem *Äthylalkoholadditionsprod. des α-Monobromanisylidenacetophenons*,  $C_{18}H_{18}O_3Br = CH_3O.C_6H_4.CHBr.CH(OC_2H_5)COC_6H_5$ , lange weiße Nadeln, Smp. 74 bis 75°. *Methylalkoholadditionsprod. vom α-Monobromanisylidenacetophenon*,  $C_{17}H_{17}O_3Br$ , kleine weiße Nadeln, Smp. 102°. Erhitzt man diese Verb. allmählich bis zu 180°, so geht ein Destillat über, und aus dem Rückstande läßt sich durch Umkristallisieren das bei 94,5° schm., in hellgelb gefärbten Platten kristallisierende *α-Monobromanisylidenacetophenon*,  $C_{16}H_{14}O_2Br = CH_3O.C_6H_4.CBr:CH.COC_6H_5$ , isolieren. Dieses Prod. bildet sich gleichfalls bei Einw. von  $CH_3ONa$  auf das oben genannte Dibromid neben dem Methylalkoholadditionsprod. des *α-Monobromanisylidenacetophenons*. Die Einw. von 2 Moll.  $CH_3ONa$  bzw.  $C_2H_5ONa$  auf Anisylidenacetophenondibromid und Behandlung des hierbei resultierenden Rk-Prod. mit HCl führt nicht, wie früher<sup>2)</sup> angenommen wurde, zum Anisoylbenzoylmethan, sondern, wie eine erneute Untersuchung lehrte, handelt es sich hier um *α-Oxyanisylidenacetophenon*,  $C_{16}H_{14}O_3 = CH_3O.C_6H_4.C(OH):CH.COC_6H_5$  (Smp. 131 bis 132°). Als Nebenprod. entsteht hierbei in geringer Menge eine seideglänzende, kristallinische, bei 90° schm. Verb.  $C_{16}H_{16}O_4$ , die möglicherweise ein Ketoglycol von der Zus.  $CH_3O.C_6H_4.CH(OH).CH(OH).COC_6H_5$  darstellt. Das *α-Oxyanisylidenacetophenon* gibt in alkoh. Lsg. mit Kupferacetat quantitativ ein *Cu-Salz*,  $C_{32}H_{26}O_6Cu$ , das bei 247 bis 249° unter Zers. schm. und aus dem man mit HCl die ursprüngliche Verb. wieder erhält. Das Rk-Prod., welches bei Einw. von  $C_2H_5ONa$  bzw.  $CH_3ONa$  (2 Moll.) auf das Dibromid entsteht, ist ein Äthyl- oder Methyläther des *α-Oxyanisylidenacetophenons*, welcher durch Zufügen von HCl,  $H_2SO_4$  oder Essigsäure in *α-Oxyanisylidenacetophenon* übergeht. Die Verb.  $C_{16}H_{16}O_4$  (Smp. 90°) erhält man auch, wenn man entweder auf Monobromanisylidenacetophenon oder dessen A.-Additionsprod.  $CH_3ONa$  einwirken läßt. Bei Einw. von  $NH_2OH.HCl$  auf die alkoh. Lsg. des *α-Oxyanisylidenacetophenons* entsteht *α-γ-Methoxyphenylphenylisoazol*,  $C_{16}H_{13}O_2N$ ,  $CH_3O.C_6H_4.C:CH.C-C_6H_5$ , farblose Blättchen, Smp. 119 bis 120°.



Ein *isomeres Methoxyphenylphenylisoazol*,  $C_{16}H_{13}O_2N$  (dünne, seideglänzende Nadeln, Smp. 128°), kann man erhalten, wenn man überschüssiges KOH auf gemischte alkoh. Lsgg. von Anisylidenacetophenondibromid und  $NH_2OH.HCl$  reagieren läßt. Behandelt man in Ä. oder Chlf. gelöstes Oxyanisylidenacetophenon mit Br, so gewinnt man *Anisoylbenzoyl-*

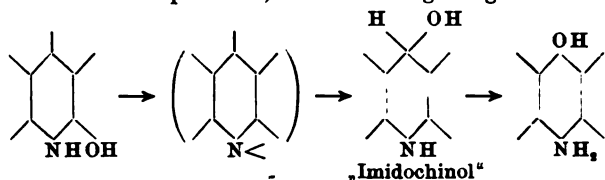
<sup>1)</sup> Amer. Chem. Soc. J. 22, 658—685. — <sup>2)</sup> Daselbst 21, 955; vgl. JB. f. 1899, S. 1918.

monobrommethan,  $C_{16}H_{13}O_3Br = CH_3O.C_6H_4CO.CHBr$ .  
zende weiße Kristalle, Smp. 128°.

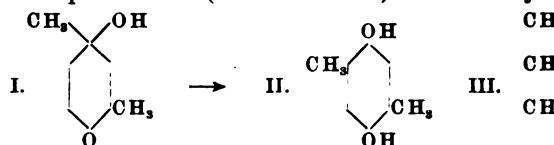
Robert Schiff. Darstellung und Konfiguration der  
inaktiven Benzalbisacetylacetone<sup>1)</sup>. — Über den Inhalt d  
schon an anderer Stelle<sup>2)</sup> berichtet worden.

### Anhang: Chinole. Sulfone.

E. Bamberger. Mechanismus der Umlagerung von  
aminen in Amidophenole<sup>3)</sup>. — Die Umlagerung vollzieht



Das Imidochinol geht leicht in Chinol über, daher entsteht  
lagerung des letzteren aus Arylhydroxylaminen oft statt  
Amidophenolen Hydrochinone. Tatsächlich konnte Vl. in  
mit Rising und Brady aus gewissen Hydroxylaminen d  
Säuren Chinole (Isohydrochinone) in Form gut kristallisier  
löslicher Körper erhalten (Formel I bis III). Die aus Arylh



erhaltenen Derivate lassen sich auch aus den entsprechenden  
 $ArN_3$ , gewinnen, jedoch ist nicht anzunehmen, daß diese  
in Hydroxylamine verwandeln, vielmehr gehen beide, die  
wie die Diazoimide in ein drittes identisches Umwandlung  
aus dem dann die verschiedenen Derivate durch weitere U  
entstehen.

Eug. Bamberger und Adolf Rising. Über Mesityl  
Das Mesitylchinol (2,4,6-Trimethylchinol),  $C_9H_{12}O_2$  (I),  
halten, wenn eine Suspension von Mesityl  
W. so lange mit einem durch  $KMnO_4$  gereinig  
behandelt wird, bis Fehlingsche Lsg. in 1  
10 Minuten nicht mehr red. wird. Nach  
sammelt man den ziegelroten Rückstand und  
P. Ä. aus, hierbei bleibt Nitrosomesitylen zurück  
enthält außer diesem noch Nitrosomesitylen, Azomesitylen  
Die von dem ziegelroten Rückstände getrennte Rk.-Fl.

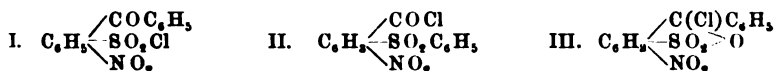
<sup>1)</sup> Gazz. chim. ital. 30, I, 201—204. — <sup>2)</sup> Ann. Chem.  
vgl. JB. f. 1399, S. 1950. — <sup>3)</sup> Verh. d. Vers. deutsch. Natur  
S. 100—101; Chem. Centr. 71, II, 564; vgl. auch Ber. 33, 11  
3636—3642.



wenig Mesidin  $\text{NH}_3$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$  und *Mesitylchinol*. Letzteres entzieht man der mit  $\text{H}_2\text{SO}_4$  angesäuerten Fl. mit Ä. Dasselbe bildet weiße, flache glasglänzende, bei 45,5 bis 46° schm. Nadeln (aus P.Ä.), die sich bei längerer Belichtung zers. *Benzoylmesitylchinol*,  $\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{O}_4 = \text{O} : \text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_3 \cdot \text{O} \cdot \text{COC}_6\text{H}_5$  (glasglänzende, bei 128,5° schm. Prismen), bildet sich beim Schütteln des Chinols mit Benzoylchlorid und  $\text{NaOH}$ . Beim Erwärmen mit Alkalien sowie mit Mineralsäuren erfolgt Umlagerung von Mesitylchinol in *Cumohydrochinon*,  $\text{C}_6\text{H}(\text{CH}_3)_3(\text{OH})_2$ . Selbst winzige Mengen Mesitylchinol lassen sich durch Überführung in Mesitol mittels  $\text{Zn}$  und  $\text{NH}_4\text{Cl}$  durch den charakteristischen Geruch des letzteren nachweisen.

Tr.

R. S. Norris. Über *p*-Nitro-*o*-tolylphenylsulfon und einige Derivate<sup>1)</sup>. — *p*-Nitro-*o*-sulfobenzoësäure gibt analog der *o*-Sulfobenzoësäure zwei isomere Chloride bei der Behandlung mit  $\text{PCl}_5$  von der Formel  $\text{C}_6\text{H}_3(\text{COCl})(\text{SO}_2\text{Cl})(\text{NO}_2)$  bzw.  $\text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)\text{CCl}_2(\text{SO}_2)\text{O}$ . Beide geben mit  $\text{C}_6\text{H}_5$  und  $\text{AlCl}_3$  dasselbe Phenylderivat, für welches 3 Formeln möglich sind. Vf. sucht nun eine Verb. von der Formel II zu bereiten, um diese mit der Verb. von Formel I zu vergleichen, da Hollis<sup>2)</sup>



sich bei dem oben genannten Prod. für die erste Formel entschieden hat. Vf. bereitete deshalb aus *p*-Nitrotoluol mit rauchender  $\text{H}_2\text{SO}_4$  die Sulfonsäure, setzte deren Kaliumsalz mit  $\text{PCl}_5$  um zu *p*-Nitro-*o*-toluolsulfonchlorid. Letzteres gibt, in Bzl.-Lsg. bei Wasserbadwärme mit gepulvertem  $\text{AlCl}_3$  behandelt, das *p*-Nitro-*o*-tolylphenylsulfon,  $\text{C}_{13}\text{H}_{11}\text{O}_4\text{NS} = \text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)(\text{SO}_2\text{C}_6\text{H}_5)\text{NO}_2$ . Das Rk.-Prod. gießt man in  $\text{HCl}$ -haltiges W. und reinigt es durch Umkristallisieren aus heißem Ä. nach vorherigem Entfärben der Lsg. mittels Tierkohle. Man gewinnt so silberweiße, bei 158° schm. Platten. Beim kurzen Erhitzen mit konz.  $\text{HNO}_3$  wird das Sulfon gelöst und aus dieser Lsg. unverändert durch W. wieder gefällt. In gleicher Weise beständig ist das Sulfon gegen  $\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4$  bzw.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Durch rauchende  $\text{H}_2\text{SO}_4$  wird es in eine Sulfonsäure verwandelt, deren *Ba*-Salz die Zus.  $(\text{C}_{13}\text{H}_{10}\text{O}_7\text{S}_2\text{N})_2\text{Ba} + 6\text{H}_2\text{O}$  besitzt. In Lsg. gibt das Sulfon mit  $\text{KOH}$  eine purpurrote Färbung. Die durch Einw. von alkoh.  $\text{KOH}$  in der Wärme gebildete Verb. bildet einen roten flockigen, in den meisten Lsgs.-Mitteln unl. Niederschlag, der nicht rein von Alkali erhalten werden konnte. Beim Einleiten von  $\text{H}_2\text{S}$  in die  $\text{NH}_3$ -haltige alkoh. Lsg. des Sulfons färbt sich die Fl. blutrot. Dunstet man das Rk.-Prod. ab, nimmt den Rückstand mit  $\text{HCl}$ -haltigem W. auf und alkalisiert den salzsauren Ausgang, so erhält man *p*-Amido-*o*-tolylphenylsulfon,  $\text{C}_6\text{H}_3(\text{NH}_2)(\text{CH}_3)(\text{SO}_2\text{C}_6\text{H}_5)$ , lange, dünne, farblose Platten (aus Ä.), Smp. 156°. Durch  $\text{CrO}_3$  in Eisessig wird das Sulfon schwierig angegriffen, durch  $\text{KMnO}_4$  wird es in wäss. Suspension beim Erhitzen auf dem Sandbade zu *p*-Nitro-*o*-phenylsulfonbenzoësäure,  $\text{C}_6\text{H}_3(\text{COOH})(\text{SO}_2\text{C}_6\text{H}_5)(\text{NO}_2)$ , oxydiert. Dieselbe bildet weiße Nadeln, Smp. 196°. *Ca*-Salz,  $(\text{C}_{13}\text{H}_5\text{O}_6\text{NS})_2\text{Ca} \cdot 6\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ , farblose, prismatische Kristalle;

<sup>1)</sup> Amer. Chem. J. 24, 469—491. — <sup>2)</sup> Daselbst 23, 233; vgl. diesen JB., S. 1152.

*Ba-Salz*,  $(C_{13}H_9O_6NS)_2Ba \cdot H_2O$ , kurze, weiße Nadeln. der *p*-Nitro-*o*-phenylsulfonbenzoëssäure mit der von Hollis *p*-Nitro-*o*-benzoylbenzolsulfonsäure ließ die Verschiedenheiten Verb. deutlich erkennen. Läßt man  $PCl_5$ , das wenig auf *p*-Nitro-*o*-phenylsulfonbenzoëssäure reagieren, so resultiert *o*-phenylsulfonbenzoylchlorid,  $C_6H_5(COCl)(SO_2C_6H_5)$  (N rhombische, bei  $109^\circ$  schm. Kristalle (aus Chlf.), das Chlorid beständig gegen W., Alkali erzeugt sulfonsaures Salz. *p*-sulfonbenzamid,  $C_{13}H_{10}O_6N_2S$ , bildet sich, wenn das feine Chlorid mit verd.  $NH_3$  einige Tage stehen bleibt. Farblose Kristalle (aus Chlf.), Smp.  $191$  bis  $192^\circ$ , unl. in W., l. in heißem A. Bei Einw. von  $AlCl_3$  auf das in Bzl. gelöste Chlorid teeriges, nicht näher untersuchtes Prod. erhalten. Die Einw. von Bzl. und  $AlCl_3$  auf die isomeren Chloride der *p*-benzoëssäure erhaltene Verb. stellt ein *p*-Nitro-*o*-benzoylchlorid dar, bildet purpurrote oder grüne monokline Kristalle und erwies sich gänzlich verschieden von dem *p*-Nitro-*o*-benzoylchlorid. Vf. hat schließlich noch einen anderen Weg zur Gewinnung der oben genannten Frage versucht. *p*-Nitrocyanbenzol-*o*-sulfon,  $(NO_2)(CN)(SO_3H)$ , wurde ins Chlorid,  $C_6H_5(NO_2)(CN)(SO_2Cl)$ , übergeführt. Dasselbe bildet aus Chlf. prismatische, bei  $104,5$  bis  $105,5^\circ$  schm. Kristalle. Eine Umsetzung dieses Chlorides mit Bzl. und  $AlCl_3$  führte zum gewünschten Verb.  $C_6H_5(NO_2)(CN)SO_2C_6H_5$ , so daß diese, die zu  $C_6H_5(NO_2)(COCl)(SO_2C_6H_5)$  führen sollte, f

Theodor Posner. Zur Kenntnis der Disulfone. V. (Ber. 33, 3165—3168). — Der experimentelle Teil der Arbeit enthält die Beschreibung folgender Verb. 1, 1, 1-Phenyläthylthioäthylmethan (*Acetophenonmercaptol*),  $CH_3C(SC_2H_5)_2C_6H_5$ , erhält man, wenn man in ein gekühltes Gemisch von Acetophenon, Äther und Eisessig HCl einleitet. 1, 1, 1-Phenyläthylthioäthylmethan disulfon,  $C_{12}H_{18}O_4S_2 = CH_3 \cdot C(SO_2C_2H_5)_2 \cdot C_6H_5$ , bildet man das vorgenannte Mercaptol in  $H_2SO_4$ -Lsg. mit kaltem Wasser oxydiert. Flächenreiche, wasserklare, glasglänzende Kristalle (aus A.), Smp.  $119$  bis  $120^\circ$ . Das von Frommelt dargestellte Prod. hatte, wahrscheinlich infolge einer Verunreinigung, den niederen Smp.  $100$  bis  $101^\circ$ . Letzteres konnte durch häufiges Umkristallisieren bis auf  $119$  bis  $121^\circ$  erhöht werden. 1, 1, 1-Phenyläthylthioäthylmethan (*Benzophenonmercaptol*),  $C_6H_5 \cdot C(SC_2H_5)_2$ , erhält man, wenn man ein mit HCl gesättigtes Gemisch von Benzophenon, Mercaptan, Eisessig und  $ZnCl_2$  über Nacht stehen läßt. Das wohnene Öl liefert mit  $KMnO_4$  das Diphenyläthylthioäthylmethan disulfon (*phenondisulfon*),  $C_{17}H_{20}O_4S_2 = C_6H_5 \cdot C(SO_2C_2H_5)_2 \cdot C_6H_5$ , bildet man prismatische oder feinkörnige Kristalle, Smp.  $136$  bis  $137^\circ$ .

<sup>1)</sup> Ber. 33, 3165—3168.

## Chinone.

M. W. Beijerinck. Über Chinonbildung durch *Streptothrix chromogena* und Lebensweise dieses Mikroben<sup>1)</sup>. — Vf. behandelt zunächst das Vorkommen und Isolierung, sowie die Ernährungsbedingungen und die Rolle von *Streptothrix chromogena* in den Kulturböden. Zum Chinon-nachweis eignet sich besonders die Entstehung einer unl. Verb. zwischen Gelatine und Chinon, sowie die Eigenschaft der Chromogenakulturen, in Ggw. von HCl aus JK Jod frei zu machen. Da die Chinonbildung nur bei reichlichem Zutritt von O stattfindet, so ist sie besonders kräftig in Gelatinekulturen, schwächer in Nährslgg., worin die meisten Chromogenarassen untersinken. Vf. bespricht dann die verschiedenartigsten Kulturböden, die für den Chinonnachweis geeignet sind, und erklärt die Entstehung des Chinons wie folgt. Nach den Ernährungsbedingungen von *S. chromogena* muß man schließen, daß Chinon ein Katabolit ist und durch die Wirkung des Chromogena-Protoplasmas auf Pepton oder einen peptonartigen Körper entsteht. Der Chinonreichtum in den Kulturen hängt nicht mit dem Reichtum derselben an *S. chrom.* selbst, sondern mit dem Eiweiß- oder Peptongehalt der Kulturfl. zusammen. Tr.

F. Kehrman. Über den Zusammenhang zwischen Konstitution der Hydrochinone und deren Tendenz zur Chinonbildung<sup>2)</sup>. — Hugo Kaufmann<sup>3)</sup>, der sich bei seinen Arbeiten auch mit der Theorie des Vfs. über die Tendenz zur Chinonbildung beschäftigt hat, pflichtet im allgemeinen der Auffassung des Vfs. bei, glaubt aber in der Behauptung des Vfs., daß ihm Ausnahmen nicht bekannt seien, einen Irrtum entdeckt zu haben. Daß es sich nicht um einen Irrtum handelt, beweist Vf. in der vorliegenden Abhandlung. Tr.

A. Mand Valeur. Beitrag zum thermochemischen Studium der Chinone. Untersuchungen über die Konstitution der Chinhydrone<sup>4)</sup>. — Die sehr umfangreiche Arbeit behandelt die Parachinone, sowie die entsprechenden p-Diphenole oder Hydrochinone, im zweiten Tl. handelt es sich um Chinhydrone, und im dritten Tl. werden die Chinone des Naphthalins, Phenanthrens, Retens und Anthracens berücksichtigt. Für die einzelnen Verbb. wurden folgende Bildungswärmen ermittelt. Benzochinon + 45,4 cal., Hydrochinon + 87,3, Toluchinon + 61,8, Hydrotoluchinon + 99,2, Thymochinon + 82,4, Hydrothymochinon + 117,6, Monochlorchinon + 56,0, Monochlorhydrochinon (fest) + 95,6, (gelöst) 91,6, 2,6-Dichlorbenzochinon + 64,2, 2,6-Dichlorhydrochinon + 97,9, Trichlorchinon + 67,2, Trichlorhydrochinon + 89,5, Tetrachlorchinon (Chloranil) + 66,4, Tetrachlorhydrochinon + 90,1, Chloranilsäure,  $C_6Cl_2O_2(OH)_2$  + 158,4, Hydrat,  $C_6Cl_2O_2(OH)_2 + 2H_2O$ , + 161,8, chloranilsaures Natrium + 267,3 (Bildung aus den Elementen), + 44,3 (Salzbildung), p-Nitrosophenol + 22,9, p-Nitrosothymol + 56,2,  $\alpha$ -Nitroso- $\alpha$ -naphthol + 18,0,  $\beta$ -Nitroso- $\alpha$ -naphthol + 14,4,  $\alpha$ -Nitroso- $\beta$ -naphthol + 14,8,  $\alpha$ -Naphthol + 30,5,  $\beta$ -Naphthol + 28,7,  $\alpha$ -Naphtochinon + 46,3,  $\beta$ -Naphto-

<sup>1)</sup> Centralbl. f. Bakter. u. Parasitenk. 6, II, 2—12. — <sup>2)</sup> Ber. 33, 3066—3067. — <sup>3)</sup> Dasselbst, S. 1725; vgl. diesen JB., S. 925. — <sup>4)</sup> Ann. chim. phys. [7] 21, 470—574.

$\text{chinon} + 39,7$ ,  $\text{Phenanthrenchinon} + 48,2$ ,  $\text{Hydroph$   
 $+ 60,9$ ,  $\text{Retenchinon} + 91,4$ ,  $\text{Anthrachinon} + 47,7$ ,  $\text{Mono}$   
 $+ 110,6$ ,  $\text{Alizarin} + 143,6$ ,  $\text{Purpurin} + 190,4$ ,  $\text{Rufgallu}$   
 Auf Grund seiner Untersuchungen kommt Vf. nun zu folge  
 Die Funktion der wahren Chinone ist charakterisiert dur  
 entw., welche die Bindung der beiden H-Atome beglei  
 Vf. „Reduktionswärme“ genannte Menge nimmt dem l  
 sprechend ab, bleibt aber über derjenigen, welche der B  
 bei den Aldehyden und Ketonen entspricht. Bei den Chl  
 Benzochinons und Hydrobenzochinons nimmt der therm  
 tionswert eines Cl für ein H ab in dem Maße, wie Cl in  
 häuft. Die Reduktionswärme bei den chlorierten Chin  
 sich und nimmt ab vom Monochlorchinon zum Chloranil  
 chemischen Standpunkt aus ist Chloranil mit dem Chlo  
 basischen Säure zu vergleichen. Die Chloranilsäure ist ein  
 welche Carbonate zers., und ist hinsichtlich ihrer Phen  
 der Pikrinsäure vergleichbar, während die Salzbildungs  
 sauren Na vom thermochemischen Standpunkte derjenige  
 Säuren entspricht. Außer dem roten Hydrat mit  $4 \text{ H}_2\text{O}$  b  
 $\text{anilsaure Natrium}$  auch ein braunes Hydrat mit  $3 \text{ H}_2\text{O}$   
 sich über  $35^\circ$ , letzteres bei gewöhnlicher Temperatur.  
 $\text{chinon}$  und  $\text{Tetrachlorhydrochinon}$  bilden mit 2 Moll. H  
 $\text{Verbb.}, \text{C}_6\text{HCl}_3(\text{OH})_2 + 2 \text{CH}_3\text{COOH}$  (monokline Prisme  
 $(\text{OH})_2 + 2 \text{CH}_3\text{COOH}$  (schöne Blättchen). Diese Verbb  
 geschlossenen Gefäßen haltbar, zers. sich aber langsam an d  
 in der Wärme unter Abgabe von  $\text{CH}_3\text{COOH}$ .  $\text{Tetrach}$   
 kann man vorteilhaft durch Reduktion von Chloranil m  
 reiten, wobei letzteres als Reduktionsmittel wirkt. Parac  
 aus salzsaurer JK-Lsg. J frei, das hierauf mit  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$   
 kann. Hierauf hat Vf. eine Bestimmungsmethode für v  
 Phenochinone und Chinhydrone gegründet.  $\text{NH}_2\text{OH}$  re  
 unter beträchtlicher Wärmeentw. Die Oximierung der  
 $\text{NH}_2\text{OH}$  ist ein thermisches Phänomen von demselben  
 Nitrosierung der Phenole. Die Substitution von NOH fü  
 erniedrigt die Verbrennungswärme um etwa 60 Cal. D  
 oder Nitrosophenole sind von elementarer Bildung exot  
 die isomeren Nitroverbb. Das  $\text{Benzochinhydrone}$  ist eine Ve  
 Moll. Benzochinon und Hydrochinon. Vf. fand die Unter  
 Biltris über gemischte Chinhydrone bestätigt. Chinhy  
 mol. Verbb. zu betrachten und sind in allen Lsgs.-Mitt  
 Für die Chinhydrone schlägt Vf. eine Konstitutionsform  
 besser den über diese Prodd. bekannten Tatsachen Rech  
 es die bisherigen Formeln taten. Die Bildung der Chino  
 tischen Kohlenwasserstoffen ausgehend, ist von einer W  
 gleitet, welche mit dem Mol.-Gew. wächst, doch ist bei  
 Gew. die Bildung einer Säure, wenn man von einem Ko  
 ausgeht, exothermischer als diejenige des isomeren Ch  
 schließlich auch eine neue Methode zur Halogenbestimmun  
 welche in kurzer Zeit sich ausführen läßt, aber eine l  
 Bombe voraussetzt. Die Cl- oder Br-haltige organische

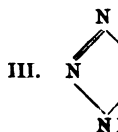
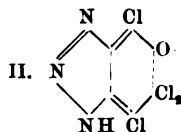
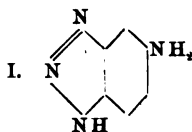
in O unter 25 atm. Druck in Ggw. einer reinen konz.  $\text{NH}_3$ -Lsg. verbrannt und dann die mit  $\text{HNO}_3$  angesäuerte Fl. mit Ag-Lsg. gefällt. Bei jodhaltigen Verbb. wird in die Bombe KOH statt  $\text{NH}_3$  gegeben, nach der Verbrennung wird die mit  $\text{H}_2\text{SO}_4$  neutralisierte Fl., die später sauer gemacht und schließlich auch noch mit  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  versetzt wird, destilliert und das überdestillierte Jod dann titriert. Tr.

Johannes Thiele und Ernst Winter. Über die Einwirkung von Essigsäureanhydrid und Schwefelsäure auf Chinone<sup>1)</sup>. — Trägt man Chinon (1 Mol.) in eine Lsg. von  $\text{ZnCl}_2$  (1.2 Mol.) in Essigsäureanhydrid (2.5 Moll.) ein, so löst sich das Chinon, und man erhält nach kurzem Erwärmen auf dem Wasserbade und Eingießen der Rk.-Fl. in W. das *Chlorhydrochinondiacetat*,  $\text{C}_{10}\text{H}_6\text{O}_4\text{Cl}$ , rhombische Tafeln (aus Methylalkohol), Smp. 71 bis 72°. Trägt man  $\alpha$ - oder  $\beta$ -*Naphtochinon* unter Kühlung in ein Gemisch von Essigsäureanhydrid (85 g) und  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (5 bis 10 ccm) ein, so erhält man ebenso wie bei der Einw. von  $\text{ZnCl}_2$  und Essigsäureanhydrid das 1,2,4-*Trioxynaphtalintriacetat*,  $\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{O}_6$ , nadelige Kristallaggregate, Smp. 134 bis 135°. Kocht man das Triacetat in alkoh. Lsg. nach Zusatz von HCl im  $\text{CO}_2$ -Strome am Rückflußkühler, so erhält man das 1,2,4-*Trioxynaphtalin*,  $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{O}_3$ , farblose Nadeln, Smp. 154°. Die alkoh. Lsg. des 1,2,4-Trioxynaphtalins scheidet unter Dunkelfärbung beim längeren Stehen rubinrote, bei 186 bis 188° schm. Kristalle des *Oxynaphtochinons*,  $\text{C}_{10}\text{H}_6\text{O}_3$  ab, die beim Kochen mit Essigsäureanhydrid in Ggw. von  $\text{H}_2\text{SO}_4$  in *Oxynaphtochinondiacetat*,  $\text{C}_{12}\text{H}_8\text{O}_4$  (glänzende, gelbe Blättchen, Smp. 130°) übergehen. Oxynaphtochinon läßt sich in größerer Menge gewinnen, wenn man Trioxynaphtalintriacetat verseift und das Rk.-Prod. in mit Eis gekühlte schwefelsaure  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ -Lsg. unter Rühren einfließen läßt. Trägt man *Naphtazarin* in ein Gemisch von Essigsäureanhydrid und  $\text{H}_2\text{SO}_4$  bzw. in eine Lsg. von  $\text{ZnCl}_2$  in Anhydrid ein und erwärmt auf etwa 80°, so bildet sich *Naphtazarindiacetat*,  $\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{O}_6$ , vom Smp. 189°. Durch wochenlange Behandlung dieses Diacetats mit dem Anhydrid- $\text{H}_2\text{SO}_4$ -Gemisch erhält man *Pentaoxynaphtalinpentaacetat*,  $\text{C}_{20}\text{H}_{18}\text{O}_{10}$ , weißes Kristallpulver (aus A.), Smp. 179°. Verseift man dieses Pentaacetat mit A. unter Zusatz einiger Tropfen  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , macht dann mit Soda schwach alkalisch und säuert nach erfolgter Oxydation durch den Luft-O mit  $\text{H}_2\text{SO}_4$  an, so gewinnt man *Oxynaphtazarin* (*Trioxynaphtochinon*),  $\text{C}_{10}\text{H}_6\text{O}_3$ , rotes kristallinisches Pulver (aus Xylol), Smp. 195°. Aus *Toluchinon* und Anhydrid- $\text{H}_2\text{SO}_4$ -Gemisch läßt sich *Trioxytoluoltriacetat*,  $\text{C}_{13}\text{H}_{14}\text{O}_6$ , gewinnen. Weißes Kristallpulver, Smp. 114 bis 115°, das beim Kochen mit methylalkoh.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  *Trioxytoluol*,  $\text{C}_7\text{H}_8\text{O}_3$  (weiße, bei 131 bis 132° schm. Prismen), liefert. Versetzt man die wäss. Lsg. von Trioxytoluol mit konz.  $\text{FeCl}_3$ -Lsg., so bildet sich *p-Oxytoluchinon*,  $\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_3$ . Gelbe, glänzende Blättchen (aus Xylol), Smp. 142° unter Zers., in W. ll., Alkalien bilden rote Salze. Das Oxychinon gibt bei kurzer Behandlung mit Anhydrid- $\text{H}_2\text{SO}_4$ -Gemisch *Oxytoluchinonacetat*,  $\text{C}_9\text{H}_8\text{O}_4$ , gelbe, dünne Prismen, Smp. 75 bis 76°. Läßt man das Anhydridgemisch auf Oxytoluchinon 1 bis 2 Tage einwirken, so entsteht *Tetraoxytoluoltetraacetat*,  $\text{C}_{15}\text{H}_{16}\text{O}_8$ , weißes Kristallpulver, Smp. 132 bis 133°. Verseifung des Acetats mit methylalkoh.

<sup>1)</sup> Ann. Chem. 311, 341—352.

$\text{H}_2\text{SO}_4$  gibt *Tetraoxytoluol*,  $\text{C}_7\text{H}_8\text{O}_4$ , weißes Kristallpulver bis  $171^\circ$ .

Th. Zincke. Über Ketochloride und Chinone heterocyklischer Verbindungen und deren Umwandlungsprodukte. I. Mitteilung über Ketochloride und Chinone des Azimidobenzols von Th. Zincke und E. Petermann<sup>1)</sup>. — Das *Azimidobenzol* zeigt ähnliche Eigenschaften wie Chinoline bei vielen Umwandlungen große Übereinstimmung mit entsprechenden Naphtalinderivaten. Als Ausgangsmaterial für die Darstellung von A. H. Hofmann beschriebene *Azimidonitrobenzol* (lila, gelb gefärbte, bei  $211^\circ$  schm. Nadeln). *Acetylverb.*,  $\text{C}_8\text{H}_8\text{O}_2$ , feine, gelblichweiße Prismen (aus Toluol), Smp.  $146^\circ$ . Die Umsetzung von *Azimidonitrobenzol* mit Sn und HCl führt über das *Azimidoazimidobenzol* (feine, farblose Blättchen) zum *Azimidoamidobenzol*,  $\text{C}_8\text{H}_8\text{N}_2$ , farblose, bei  $162^\circ$  schm. Blättchen. *Chlorhydrat*,  $\text{C}_8\text{H}_8\text{N}_2\text{Cl}$ , farblose, bei  $100^\circ$  unter HCl-Abspaltung in das *Monochloramidobenzol* übergehend. Kocht man das Chlorhydrat der Base mit Essigsäure,  $\text{CH}_3\text{COONa}$ , so erhält man das *Diacetylazimidoamidobenzol*,  $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_2$ , weiße, körnige Kristalle (aus Toluol), Smp.  $185^\circ$ . Beim Wiederkristallisieren aus verd. Eisessig entsteht das bereits von Prinz dargestellte *Monoacetylazimidoamidobenzol* (Smp.  $244^\circ$ ). Das *Acetylverb.* ist in wäss.  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  unverändert l., die *Diacetylverb.* Die beiden *Acetylverb.* sind von Bülow und Mann<sup>2)</sup> dargestellt worden, jedoch geben genannte Autoren falsche Smp. an. Läßt man auf das Zinndoppelsalz des *Azimidoamidobenzols* in Ggw. von Eisessig und HCl Chlor einwirken, so bildet sich das  $\text{SnCl}_4 \cdot 2\text{NH}_4\text{Cl}$  das *Azimidotetrachlorketodihydrobenzol*,  $\text{C}_8\text{H}_4\text{Cl}_4\text{N}_2$  (Form. II). Hierbei gewinnt man das Ketochlorid als ein dickflüssiges, erstarrendes Öl. In gut kristallisierter Form kann man es durch Reduktion, wenn man sein Reduktionsprod., das *Azimidotrichlorphenol*, mit Natriumchloridiert. Es bildet dann übereinander gelagerte, gelbliche, bei  $171^\circ$  schm. Blättchen. An feuchter Luft, sowie beim Kochen mit Wasser bzw. anhaltendem Erhitzen mit W. geht das Tetrachlorketochlorid in das Dichlor-o-chinon,  $\text{C}_6\text{Cl}_2\text{O}_2:\text{N}_3\text{H}$ , über.  $\text{SnCl}_2$  red. das Dichlor-o-chinon zum Trichlorphenol,  $\text{C}_6\text{Cl}_3\text{OH}:\text{N}_3\text{H}$ , während beim Kochen mit alkoh. Lsg. ein rotes Anilid,  $\text{C}_6\text{ClO}(\text{OHNC}_6\text{H}_5):\text{N}_3\text{H}$ , entsteht. Das *trichloroxyketodihydrobenzol*,  $\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_3\text{N}_3\text{Cl}_3$  (Form. III), erhält man

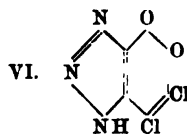
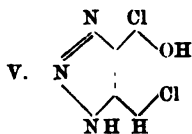
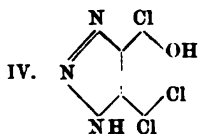


man das noch ölige Tetrachlorketochlorid in nicht zu großem Ueberschuß mit Wasser zum Sd. erhitzt. Aus Ä. erhält man kleine, farblose Tafeln, die beim Erhitzen in das Dichlor-o-chinon,  $\text{C}_6\text{Cl}_2\text{O}_2:\text{N}_3\text{H}$ , übergehen. Aus JK macht die Verb. Jodfärbung zu *Azimidodichlorbrenzkatechin*,  $\text{C}_8\text{H}_2\text{Cl}_2\text{O}_2:\text{N}_3\text{H}$ , während  $\text{NaOH}$  in eine Oxyssäure,  $\text{C}_8\text{H}_2\text{Cl}_2\text{O}_3:\text{NH}$ , verwandelt wird. Das *trichlorphenol*,  $\text{C}_6\text{H}_2\text{N}_3\text{Cl}_3\text{O} + \text{H}_2\text{O}$  (Form. IV.), farblose

<sup>1)</sup> Ann. Chem. 311, 276—329. — <sup>2)</sup> Ber. 30, 977; vgl. JB.

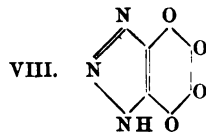
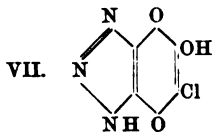


Nädelchen (aus verd. A.), Smp. 260°, entsteht neben *Azimidodichlorphenol*,  $C_6H_3N_3Cl_2O + H_2O$  (Form. V), farblose Nadeln (aus verd. A.), Smp. 212° unter Zers., wenn man das eisessighaltige Tetrachlorketon mit  $SnCl_2$  und  $HCl$  red. Das Azimidotrighlorphenol liefert mit Essigsäureanhydrid und  $CH_3COONa$  eine *Diacetylverb.*,  $C_6Cl_2OC_2H_3O.N_3C_2H_3O$ , kleine, graue Kriställchen, die über 300° schm. Durch  $HNO_3$  (1,4) wird das Trichlorphenol glatt zu dem Dichlor-o-chinon,  $C_6Cl_2O_2:N_3H$ , oxydiert,



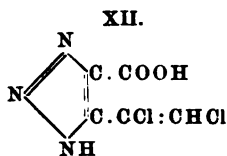
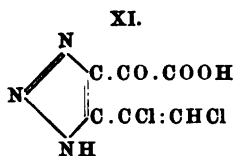
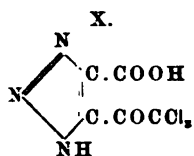
während Chlorkalk es unter Bildung von *Trichloracetylpyrro(a,b)diazolonocarbonsäure*,  $C_6H_3N_3Cl_3O_3 + 3H_2O$ , spaltet. *Azimidodichlor-o-chinon*,  $C_6HN_3Cl_2O_2$  (Form. VI), rote, hexagonale Nadeln (aus  $HNO_3$  haltigem Eisessig), die sich beim Erhitzen schwärzen und oberhalb 260° verpuffen. Die genannte Verb. kann man sowohl aus dem Tetrachlorketochlorid, als auch aus dem Oxytrichlorketohydrat,  $C_6Cl_3O_3N_3:N_3H$ , sowie Azimidotrighlorphenol gewinnen. Am besten eignet sich zur Darst. das letztgenannte Prod., das man in Ggw. von etwas Eisessig mit wenig konz.  $HNO_3$  (1,4) kurze Zeit über freier Flamme erhitzt. Beim Kochen mit o-Phenylendiamin gibt das Dichlorchinon das *Azin*,  $C_6Cl_2N_2:C_6H_4:N_3H$ , kleine, gelbe Nädelchen, die sich über 260° zers. Beim Erhitzen mit Anilin in alkoh. Lsg. liefert das Dichlor-o-chinon das *Azimidoanilidomonochloroxy-p-chinon*,  $C_6H_5N-C_6HO_2Cl:N_3H$ , dunkelrotes, voluminöses Prod., welches durch  $HCl$  in der Wärme in das Anilinsalz vom Azimidomonochloroxy-p-chinon verwandelt wird. Reduktion des Dichlor-o-chinons, sowie des Trichloroxyketons mit  $SnCl_2$  führt zum *Azimido-dichlorbrenzkatechin*,  $C_6Cl_2(OH)_2:N_3H$ . Aus Eisessig kristallisiert dasselbe mit 2 Moll. Lsgsmittel in langen, glänzend weißen Prismen, aus Acetonlsg. mit Bzl. gefällt, in kugelförmigen Gebilden, die sich über 260° zers. *Acetylverb.*,  $C_6Cl_2(OC_2H_3O)_2:N_3C_2H_3O$ , feine, farblose, bei 203° schm. Nadeln. Durch längeres Kochen von Anilidoazimidomonochlor-o-chinon mit konz.  $HCl$  bildet sich das Anilinsalz des Monochloroxychinons, das durch W. in Anilin,  $HCl$  und *Azimidomonochloroxy-p-chinon*,  $C_6H_2O_2N_3Cl$  (Form. VII), gespalten wird. Gelbe, glasglänzende Rhomboëder (aus Eisessig), die Eisessig enthalten und bei 230 bis 231° verpuffen. *Na-Salz*,  $C_6N_3O_2ClNa_2 + 2H_2O$ , lange, glänzende, tief violett bis rotbraun gefärbte spießige Nadeln. Ähnlich gefärbt sind das Ag-, Cu-, Pb-, Ba- und Ca-Salz.  $HNO_3$  (1,4) oxydiert das Azimidomonochloroxy-p-chinon zu *Azimidotetraketotetrahydrobenzol*,  $C_6O_4:N_3H$ , während Chlorkalk den Bzl.-Ring spaltet unter Bildung von *Trichloracetylpyrro(a,b)diazolonocarbonsäure*,  $C_6HO_3Cl_3:N_3H$ . Das Chlorhydrat der *Anilinverb.*,  $C_6ClO_2(OH_2C_6H_5):N_3H$ , erhält man bei der Behandlung des Anilidochloroxychinons mit Anilin. In Verbindung mit 1 Mol. Anilin entsteht die Anilinverb. beim Erhitzen der alkoh. Lsg. des Monochloroxychinons mit Anilin. Diese *Anilinverb.*,  $C_{12}H_9N_4ClO_2:C_6H_5NH_2$ , wird mit verd. Essigsäure gefällt und gibt aus sd. A. dunkelrotbraune Nadeln, die beim Lösen in  $HCl$  das *Chlorhydrat*,  $C_6ClO_2(OH_2C_6H_5):N_3H.HCl$ , liefern,

goldgelbe Prismen, die bei  $179^{\circ}$  unter Zers. schm. und zerfallen werden. Bei Einw. von o-Phenylendiamin auf das Monochlorchinon konnte kein einheitliches Eurhodol erhalten werden. Je nach Versuchsbedingungen entstanden chlorärmere bis chlorfreie, schwankender Zus. Einw. von  $\text{HNO}_3$  (1,4) auf Azimidodibenzol p-chinon liefert, je nach den Versuchsbedingungen entweder Azimidobenzol oder Pyrro(a,b)diazoldicarbonsäure. Azimidodibenzol,  $\text{C}_6\text{H}_4\text{N}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$  (Form. VIII), erhält man zu dem aus der erkalteten Eisessigsäure ausgeschiedenen chloroxychinon unter Kühlung einige Tropfen  $\text{HNO}_3$  gibt scheinbare Kristalle, die sich bei  $130^{\circ}$  dunkel färben, bei  $160^{\circ}$  und bei  $190^{\circ}$  verpuffen. Von Alkali werden sie mit tiefer



gelöst, aus dieser Lsg. fällt  $\text{HCl}$  rotes Azimidodioxy-p-chinon:  $\text{N}_2\text{H} + \text{H}_2\text{O}$ . Das Diazin des Tetraketons,  $\text{C}_{18}\text{H}_8\text{N}_7$  (Form. X) erhält man, wenn man o-Phenylendiamin auf die alkoh. Lsg. d. Chinons einwirken läßt, als grauweißes Pulver. Löst man das Chinon in einer  $\text{CO}_2$ -atm. in 10% iger Sodalsäure, erwärmt kurze Zeit in Wasserbade und versetzt dann mit  $\text{HCl}$ , so resultiert ein weißes Pulver, das als Azimidodioxy-p-chinon, das aus Eisessig als ziegelrotes Pulver erhalten wird. Einw. von Chlorkalk auf Azimidodioxy-p-chinon, Azimidodichlor-o-chinon und Azimidomonochloroxy-p-chinon in allen drei Fällen glatt verlaufende Reaktion führt unter Abspaltung von  $\text{H}_2\text{O}$  zur Trichloracetylpyrro(a,b)diazolcarbonsäure (Trichloräthylencarbonsäure),  $\text{C}_6\text{H}_2\text{N}_2\text{Cl}_3\text{O}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$  (Form. X). Rhomboëder (aus Eisessig oder  $\text{HCl}$ ), die bei  $100^{\circ}$  im Vakuum schmelzen und sich dann bei  $175$  bis  $177^{\circ}$  unter Gasentw. zerfallen. Hydrazin gibt sie ein orangerotes, bei  $247^{\circ}$  unter Zers. schmelzendes Pulver. Erhitzt man die Säure auf  $160^{\circ}$ , so geht sie unter  $\text{CO}_2$ -Entw. in Trichloracetylpyrro(a,b)diazol,  $\text{C}_6\text{H}_2\text{ON}_2\text{Cl}_3$ , über. Farblose, wasserlösliche oder silberglänzende Blättchen vom Smp.  $129^{\circ}$ . Pyrro(a,b)diazolcarbonsäure,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_2\text{N}_2$  (wasserhelle Rhomboëder, die bei  $100^{\circ}$  im Vakuum sintern bei  $220^{\circ}$  schmelzen), erhält man neben  $\text{Chlf.}$ , wenn man Trichloracetylpyrrodiazol einwirken läßt und dann die Säure über das Ag-Salz reinigt. Einw. von Alkalicarbonat auf die Trichloracetylpyrro(a,b)diazolmonocarbonsäure liefert  $\text{Chlf.}$  die Pyrro(a,b)diazoldicarbonsäure (Azimidodäthylencarbonsäure),  $\text{N}_3\text{H.C}_2(\text{COOH})_2$ , die man mittels des  $\text{Pb}$ -Salzes reinigt, welche auch durch Einw. von  $\text{KMnO}_4$  auf die beschriebene Kette entsteht, bildet schöne, wasserhelle, bei  $200^{\circ}$  schmelzende Tafeln. Auch aus der Mutterlauge bei der Gewinnung des Tetraketons,  $\text{C}_6\text{O}_4:\text{N}_3\text{H}$ , kann man die Dicarbonsäure gewinnen. Von Natronlauge auf Azimidodichlor-o-chinon und Azimidodibenzol bzw. Azimidotrichloroxyketodihydrobenzol. o-chinon entsteht die Dichlorketocarbonsäure,  $\text{C}_6\text{H}_3\text{N}_2$

(Form. XI), feine, farblose Nadeln oder dicke Prismen (aus verd. HCl), die bei 100° im Kristallwasser und bei 165° unter vorheriger Dunkel-färbung unter Zers. schm. Mit Phenylhydrazin entsteht das *Hydrason*,  $C_{12}H_8N_2O_2Cl_2 + H_2O$ , gelbe Nadelchen (aus verd. Eisessig), die unter vorherigem Sintern bei 182° unter Zers. schm. Chloriert man die Ketosäure in essigsaurer Lsg., so bildet sich die *Tetrachlorketosäure*,  $C_6H_2Cl_4O_2N_2 + H_2O$ , farblose, durchsichtige Nadeln, die erst im Kristallwasser, dann



bei 167° unter Gasentw. schm. Aus dem Azimidotetrachlorketodihydrobenzol und NaOH entsteht die *Säure*,  $C_6Cl_2H_2O_2:N_2H$ , farblose, glänzende, nadelförmig zugespitzte Blättchen (aus verd.  $HNO_3$ ), Smp. 184° unter Zers. *Phenylhydrason*,  $C_{12}H_8O_2N_2Cl_2$ , kleine, gelbe, bei 203° unter Zers. schm. Nadelchen.  $\alpha$ -*Dichloräthylenpyrro(a,b)diazolcarbonsäure*,  $C_5H_2Cl_2O_2N_2$  (Form. XII), bildet sich aus den beiden beschriebenen Säuren  $C_6Cl_2H_2O_2:N_2H$  bei der Oxydation mit  $CrO_3$  oder mit alkalischer Chlorkalklg. Kleine, weiße, glänzende Nadelchen, Smp. 204 bis 205° unter Zers. *Ag-Salz*, weiß, körnig kristallinisch. In Eisessiglg. addiert die Säure 2 Atome Cl und liefert die *Säure*,  $C_6H_2Cl_4O_2:N_2H$ , kleine, farblose Nadelchen (aus Ä.-Bzl.), Smp. 182° unter Zers. *Tr.*

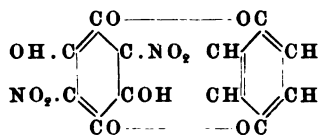
Amand Valeur. Über die volumetrische Bestimmung von Benzochinonen<sup>1)</sup>. — Dieses Verfahren beruht darauf, daß Chinon aus einer Mischung von KJ und HCl Jod frei macht:  $C_6H_4O_2 + 2HCl + 2KJ = C_6H_4O_2 + 2KCl + J_2$ . Das frei gemachte Jod bleibt im überschüssigen JK gelöst und läßt sich dann mit  $Na_2S_2O_3$  titrieren. Das Chinon wird zu diesem Zwecke in 95%igem A. gelöst, mit einer salzsäuren JK-Lsg., welche mit dem gleichen Vol. 95%igem A. vorher gemischt war, versetzt und das ausgeschiedene Jod titriert. Durch weitere Versuche zeigt Vf., daß umgekehrt eine kalte wäss. Lsg. von Hydrochinon in  $HKCO_3$  durch Jodjodkalium oxydiert wird. Man gelangt hierbei über das Chinhydrin zum Chinon,  $C_6H_4O + J_2 = C_6H_4O_2 + 2HJ$ . *Tr.*

Johannes Thiele und J. Meisenheimer. Über die Addition von Blausäure an Chinon<sup>2)</sup>. — Nicht fertige, wohl aber nascerende CNH lagert sich an Chinon an unter Bildung von Dicyanhydrochinon und Hydrochinon,  $2C_6H_4O_2 + 2HCN = C_6H_4(OH)_2 + C_6H_2(CN)_2(OH)_2$ . *o*-Dicyanhydrochinon,  $C_6H_4O_2N_2 + 2H_2O = C_6H_2(CN)_2(OH)_2 + 2H_2O$ , erhält man, wenn man zu der mit  $H_2SO_4$  versetzten alkoh. Lsg. des Chinons konz. CNK-Lsg. bis zum Auftreten der alkalischen Rk. gibt. Alsdann destilliert man nach dem Ansäuern den A. unter vermindertem Druck ab und fällt mit W. das Rk.-Prod. aus. Schwach gelbliche Blättchen (aus W.), durch  $FeCl_3$  blauviolett gefärbt, wäss. Lsg. zeigt schwach blaue Fluorescenz. Gegen Alkalien und Säuren ist die Verb. sehr beständig, alkalische Ag-Lsg. wird red. Löst man wasserhaltiges Dicyan-

<sup>1)</sup> Bull. soc. chim. [3] 23, 58—61. — <sup>2)</sup> Ber. 33, 675—676.

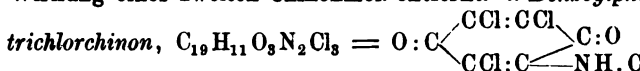
hydrochinon in konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  und erwärmt etwa 20 Min. auf  $100^\circ$ , so erhält man nach dem Verdünnen mit W. das *p*-Nitrobenzoylphenylhydrazin,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_4\text{N} + 3\text{H}_2\text{O} = (\text{OH})_2\cdot\text{C}_6\text{H}_2(\text{CO})_2\text{NH} + 3\text{H}_2\text{O}$ , farblose Kristalle, die an der Luft rasch gelb werden. Die wäss. Lsg. ist grün, die alkalische Lsg. orange mit intensiv gelbgrüner, farblose Lsg. mit blaugrüner Fluorescenz. Durch mehrstündige Einw. mit starker  $\text{HCl}$  wird das Imid in *p*-Dioxybenzoesäure (Sm) übergeführt.

Julius Schmidt. Über die Einwirkung von salp.  $\text{N}_2\text{O}_5$  auf Chinon (Chinon<sup>1</sup>). — Läßt man gasförmige  $\text{N}_2\text{O}_5$  auf Chinon einwirken, so entsteht eine Verb.  $\text{C}_{12}\text{H}_6\text{O}_{10}\text{N}_2$  (nebenstehende Formel), die als Additionsprod. von  $\text{N}_2\text{O}_5$  an Chinon aufzufassen ist und



den Namen „Nitranilsäure“ (Nitranilsäure) schlag bringt. Dasselbe bildet schiefwinkelige Prismen, die ab dunkel färben und bei etw.  $100^\circ$  starker Gasentw. zers.; ll. in A., Aceton, Essigäther, schwer in Chlf. Alkoh. Lsg. wird durch  $\text{FeCl}_3$  blutrot gefärbt. Wäss. Lsg. mit Alkali die Alkalisalze der Nitranilsäure,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_2\text{K}_2$ . Analog wirkt  $\text{C}_2\text{H}_5\text{ONa}$  in absolut alkoh. Lsg. Neben Nitranilsäure entsteht bei obiger Rk. noch eine, vorläufig noch nicht untersuchte Verb.  $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_6\text{N}_3$ , sowie Oxalsäure. Die Einw. von  $\text{N}_2\text{O}_5$  auf Chinon scheint anders als obige Rk. zu verlaufen, aber wegen hierbei eintretender heftiger Explosion nicht näher untersucht werden.

William McPherson und Robert Fischer. Die Einwirkung von  $\alpha$ -acylierten Phenylhydrazinen auf Chlorderivate von Chinon. Während  $\alpha$ -Acylphenylhydrazine mit Benzochinon sich zu Azinen kondensieren, entstehen bei Chlorderivaten von Chinonen Azine, die eine ähnliche Struktur wie die sog. Anilidochinone besitzen. Trichlorchinon werden bei der Rk. 2 H-Atome durch die Azin-Wirkung eines zweiten Chinonmol. entfernt.  $\alpha$ -Benzoylphenylhydrazin



erhält man, wenn Trichlorchinon mit  $\alpha$ -Benzoylphenylhydrazin in  $\text{H}_2\text{SO}_4$  angesäuertem wäss. A. 5 Min. am Rückflußkühler erhitzt. Ziegelrote Kristalle (aus Bzl.), Smp.  $158,5^\circ$ . Beim Lösen in wäss. A. oder bei Einw. von alkoh.  $\text{KOH}$  wird die Benzoylgruppe abgespalten. Weitere Einw. führt zu einem dunkelbraunen, kristallinischen Pulver bei  $198^\circ$  unter Zers. schm. Die Arbeit enthält ferner die Darstellung von  $\alpha$ -Benzoyl- $\beta$ -acetylphenylhydrazin. Trichlorchinon gibt mit Benzoylphenylhydrazin dasselbe Produkt wie Chinon.

The Clayton Aniline Co., Limited, in Clayton, Lancashire, England. Verfahren zur Darstellung substantiver brauner Farbstoffe [D.R.-P. Nr. 106036]<sup>2</sup>). — Durch Erhitzen von Nitrophenol

<sup>1</sup>) Ber. 33, 3246—3250. — <sup>2</sup>) Amer. Chem. Soc. J. 22, 11. <sup>3</sup>) Patentbl. 21, 11.

*chlorimid* mit Mineralsäuren (z. B. 50%ige  $H_2SO_4$ ) auf etwa 100° entstehen wertvolle substantive, braune Farbstoffe. Der aus Nitrophenol erhaltliche Farbstoff ist unl. in W., l. in Carbonaten, Sulfiden und Alkalien mit brauner Farbe, ll. in konz.  $H_2SO_4$  mit violett-schwarzer Farbe. Die alkalischen Lsgg. färben Baumwolle tiefbraun, besonders waschecht bei Ggw. von Natriumsulfid und nachfolgender Passage durch Kupfervitriol oder Bichromatlg. Der aus Chinonchlorimid erhaltene Farbstoff besitzt im wesentlichen gleiche Eigenschaften. *Oett.*

Farbwerke vorm. Meister, Lucius u. Brüning in Höchst a. M. Verfahren zur Erzeugung der Tannin-, Antimon- oder der Chromverbindungen der Chinonimidfarbstoffe auf der Faser. [D. R.-P. Nr. 108779]<sup>1)</sup>. — Im Verfahren des Patents Nr. 103921<sup>2)</sup> wird das Dioxynaphtalin-2,7 und -2,6 und das Resorcin durch deren Monoalkyläther, insbesondere den Monomethyl-, Äthyl- oder Benzyläther ersetzt. Die mit diesen Derivaten erhaltenen Ausfärbungen sind kochender Seifenlsg. gegenüber widerstandsfähiger als die nach dem Hauptpatent erhaltenen Färbungen. *Oett.*

Chemische Fabrik von Heyden, Aktien-Gesellschaft in Radebeul b. Dresden. Verfahren zur Darstellung von Farbstoffen aus Amidooxycarbonsäuren und deren Substitutionsprodukten. [D. R.-P. Nr. 114771]<sup>3)</sup>. — Aus Amidooxycarbonsäuren werden durch geeignete Oxydationsmittel wertvolle, sehr walkechte, für ungebeizte wie präparierte Wolle verwendbare Farbstoffe erhalten, welche sich durch Nachbehandlung mit Beizflüssigkeiten fixieren und in der Nuance vertiefen lassen. Dieselben dürften der Klasse der *Chinonimidfarbstoffe* angehören. So erhält man durch Einblasen von Luft in eine Lsg. von salzsaurer Amidosalicylsäure in verd. NaOH durch zwei Tage unter fleißigem Umrühren, Übersättigen mit HCl, Filtrieren und Auswaschen einen chromierte Wolle tiefbraun färbenden Farbstoff. Ungebeizte Wolle wird in saurem Bade hellbraun gefärbt; mit Bichromat nachbehandelt erhält man ebenfalls ein tiefes Braun. Konz.  $H_2SO_4$  löst mit violetter Farbe. Als Säuren können in Anwendung kommen: Amidooxybenzoesäuren, Amidokresotinsäuren, Amidooxynaphtoesäuren und Diamidosalicylsäure; oxydiert wird in alkalischer Lsg. mit Luft, O, Ammoniumpersulfat oder Superoxyden oder in saurer Lsg. mit z. B. Chloraten. *Oett.*

Chemische Fabrik vorm. Sandoz in Basel. Verfahren zur Darstellung von Oxy- und Sulfooxyindophenolthiosulfosäuren. [D. R.-P. Nr. 109273]<sup>4)</sup>. — Durch Einw. aromatischer Amine mit freien Amidogruppen auf 1,2-Naphtochinon-4-monosulfosäure erhält man unter Abspaltung der Amidogruppe 2-Oxy-1,4-naphtochinonderivate. So erhält man mit Anilin  $\beta$ -Oxyanilido- $\alpha$ -naphtochinon,  $C_{10}H_5O.O.SO_3K + C_6H_5NH_2 = C_{10}H_5O.OH.N.C_6H_5 + KHSO_3$ . Aus p-Diaminen erhält man den Indophenolen nahestehende Farbstoffe. Von technischem Interesse sind nun die Thiosulfosäuren derartiger Oxyindophenole; man erhält dieselben durch Versetzen einer kalten, wäss., schwach essigsäuren, neutralen oder sodaalkalischen Lsg. der Thiosulfosäuren der unsymmetrisch substituierten, eine freie Amidogruppe besitzenden aromatischen p-Diamine oder p-Diaminsulfosäuren mit einer kalten, wäss. Lsg. eines 1,2-naptochinon-4-

<sup>1)</sup> Patentbl. 21, 431. — <sup>2)</sup> Daselbst 20, 827; vgl. JB. f. 1899, S. 1967. —

<sup>3)</sup> Patentbl. 21, 1431. — <sup>4)</sup> Daselbst, S. 493.

sulfosauren Salzes. So erhält man bei Anwendung von p-anilinthiosulfosaurem Natrium fast momentan unter intensiver violetter Färbung des Reaktionsgemisches das oxyindophenol Natrium, welches, mit NaCl ausgefällt, ein blauschwarzes, violetter, in A. mit rotvioletter Farbe ll. Pulver darstellt. konz.  $H_2SO_4$  ist grüngelb. Essigsäure fällt die freien aus ihrer wäss. Lsg. als blaue Pulver, verd. Mineralniederschläge liefern sofort rötlich-gelbe Lsgg., welche sich beim Kochen in  $\beta$ -Oxy- $\alpha$ -naphtochinon und die Thiosulfosäure des p-Diamins zerlegen. Bei Verwendung von p-Amidoäthylmethyl-benzylanilinthiosulfosäure erhält man Sulfooxyindophenolsäuren. Diese sind in W. all. mit schwärzlich-blauvioletter Färbung, Säure und Alkalien färben diese Lsg. mehr rotviolett. Zuerst rotgelb, fallen dann einen feinen dunklen Niederschlag. schüssiger Säure geht alles mit grüngelber Farbe in Lsg. Sulfooxyindophenolthiosulfosäuren können als solche direkt auf die Faser oder dann zur Umwandlung in beizenziehende Thiazinfarbstoffe Verwendung finden. Sie lassen sich mit Chrombeizen sehr gut aufwachen und dann direkt auf der Faser durch nachfolgendes Dämpfen mit Chromlacke der entsprechenden beizenziehenden Thiazinfarbstoffe führen.

Chemische Fabrik von Heyden, Aktien-Gesellschaft, Dresden. Verfahren zur Darstellung von Farbstoffen aus  $\alpha$ -Naphtochinon und Derivaten desselben. [D. R.-P. Nr. 113335]. Einw. von konz. oder rauchender  $H_2SO_4$  auf  $\beta$ -Naphtochinon, Oxy-naphtalin und  $\beta$ -Naphtylchinhydrin bei 120 bis 230°C. Nach Zusatz von Borsäure erhält man ungebeizte Wolle grünlila, chromierte Wolle oder mit Al, Fe oder Sn gebeizte Farbstoffe bis schwarzen Tönen anfärbende Farbstoffe. Je nach der Konz. der  $H_2SO_4$ , Operationsdauer usw. werden verschiedene Farbtöne erzielt.

Julius Schmidt. Über die Einwirkung von Stickstoff auf  $\alpha$ -Naphtochinon — eine neue Bildungsweise von Hydriindennitrosit. — Vf. ließ auf fein gepulvertes  $\alpha$ -Naphtochinon flüssiges Stickstoffgas bei -110°C. kalte reagieren. Hierbei trat Lsg. des Chinons ein, und nach 2 Tagen hatten sich dunkelrote, derbe Kristalle von  $\alpha$ - $\gamma$ -Hydriindennitrosit,  $C_6H_4O_6N_2 = C_6H_4(CO)_2 \cdot C \cdot N_2O_3$ , gebildet, in denen der 5-gliedrige C-Ring in einen 5-gliedrigen umgewandelt ist. Hydriindennitrosit schm. bei 160° unter vorherigem Sinteren. In Gasentw. und ist in den üblichen Lösungsmitteln sehr unlöslich. Es bewahren spaltet die Verb.  $N_2O_3$  ab, gibt die Lieberman'sche Reaktion und löst sich in Alkalien mit intensiv roter Farbe. Bei Erhitzen in W. geht das Nitrosit in Anhydrobisdiketohydrinden (rhombisch, Smp. 206 bis 208°) über. Behandelt man das Nitrosit mit wöhnlicher Temperatur, so erhält man neben Stickoxydhydrinden (Smp. 129 bis 131° unter Zers.), sowie Anhydrobisdiketohydrinden. Erhitzt man das Diketohydrindennitrosit auf 200°C.

<sup>1)</sup> Patentbl. 21, 1145. — <sup>2)</sup> Ber. 33, 543—547.



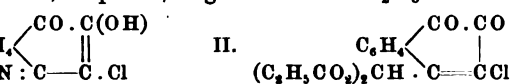
eben Stickoxyden das bei 128° schm. Phtalsäureanhydrid, s  $\alpha\gamma$ -Diketohydrinden weiter zers.

Tr.

h. Über malonesterartige Derivate der halogenierten e<sup>1</sup>). — Beschrieben sind in dieser Arbeit folgende Verbb.:

$\beta$ -naphtochinon,  $C_{10}H_4O_2BrCl = C_6H_4$   $\begin{matrix} \text{CO-CH} \\ \text{CBr:CCl} \end{matrix}$ , er-

nw. von Br auf die Lsg. des Monochlor- $\beta$ -naphtochinons dglänzende, bei 181,5° schm. Blättchen. Hieraus bildet Anilinlsg. das 3-Chlor-2-oxy- $\alpha$ -naphtochinonanilid, ), tiefbraune, goldglänzende Nadelchen, Smp. 250 bis chlor- $\beta$ -naphtochinon gab mit Acetylaceton und  $C_2H_5ONa$  nhtochinonacetylaceton. Auf Dichlor- $\beta$ -naphtochinon wirkt Bildung von 3-Chlor-4-äthoxy- $\beta$ -naphtochinon (Smp. 149°) nhtochinon-4-malonester,  $C_{17}H_{15}O_6Cl$  (II), wird aus Dinon und Natriummalonester gewonnen, rotgelbe, prismaförmige, Smp. 97°, Lsg. wird durch  $C_2H_5ONa$  tiefblau.

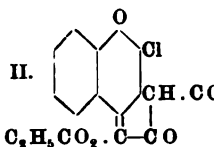
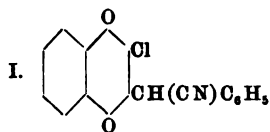


$H_4O_2NaCl$ , blauschwarze, glänzende Nadeln, Baryumsalz, schokoladenbraunes Pulver. 3-Chlor- $\beta$ -naphtochinon- $C_{16}H_{13}O_5Cl$ , rote, glänzende Nadelchen (aus Eisessig), ölartig. grün. 3-Chlor- $\beta$ -naphtochinon-4-acetylaceton, d aus Dichlor- $\beta$ -naphtochinon oder  $\alpha$ -Brom- $\beta$ -chlor- $\beta$ -wie aus Monochlor- $\beta$ -naphtochinon und Acetylaceton in  $Na$  erhalten. Rote, glänzende Nadeln, Smp. 217 bis -naphtochinon-4-benzoylaceton,  $C_{30}H_{13}O_4Cl$ , dunkelrote isessig), Smp. 195°, dunkelgrüne Alkalilsg. 3-Chlor- $\beta$ -benzoylessigsäuremethylester,  $C_{20}H_{13}O_5Cl$ , ziegelrotes, es, bei 173° schm. Pulver. 3-Chlor- $\beta$ -naphtochinon-4- $H_{15}O_7Cl$ , orangerote Blättchen, Smp. 127,5°. 3-Chlor-desoxybenzoin,  $C_{24}H_{15}O_3Cl$ , goldgelbe Nadelchen, Smp.  $\beta$ -naphtochinon-4-acetylaceton,  $C_{15}H_{11}O_4Br$ , tiefrote, Smp. 212°.

Tr.

Über Malonesterderivate des 2,3-Dichlor- $\alpha$ -naphtochinons handelt sich in dieser Arbeit hauptsächlich um Ab-3-Dichlor- $\alpha$ -naphtochinons, das neben geringen Mengen n. isomeren Verb.  $C_{10}H_4O_2Cl_2$  (rote Nadelchen) aus Dim bereitet wurde. Chlornaphtochinonmalonsäurediäthyl- $= C_{10}H_4O_2Cl \cdot CH \cdot (COOC_2H_5)_2$ , erhält man aus dem chlornaphtochinon (siehe oben) und Natriummalonester rnig-kristallinisches, bei 86° schm., durch  $C_2H_5ONa$  blau ver. Chlor- $\alpha$ -naphtochinonbenzylcyanid,  $C_{18}H_{10}O_2NCl$  (I), 3-Dichlor- $\alpha$ -naphtochinon (Smp. 192°) und Natriumbliche, kurze Säulchen, Smp. 184°. Aus 2,3-Dichlor-d Natriumacetessigester entsteht Chlor- $\alpha$ -naphtochinon-ester,  $C_{16}H_{13}O_5Cl = C_{10}H_4O_2Cl \cdot CH(COCH_3) \cdot COOC_2H_5$ ,

gelbe, stark lichtbrechende, bei 106 bis 107° schm. Kristalle. dunkelviolette Nadelchen. *Acetonyl- $\alpha$ -naphtochinonessigsäure*,  $C_{17}H_{16}O_5 = C_{10}H_6O_2(CH_2 \cdot COOC_2H_5)(CH_2COCH_3)$ , findet man Mutterlange bei der Reinigung des Chlornaphtochinonacetats. Es bildet granatrote Nadelchen mit grünem Oberflächenschimmer, schmelzt bei 155°. Aus Natriumbenzoylessigsäuremethylester und  $\alpha$ -naphtochinon entsteht *Chlor- $\alpha$ -naphtochinonbenzoylessigsäure*,  $C_{20}H_{18}O_5Cl = C_{10}H_6O_2Cl \cdot CH(COC_6H_5)(COOCH_3)$ , gelbes Pulver, das nicht scharf bei 172 bis 173° schm.

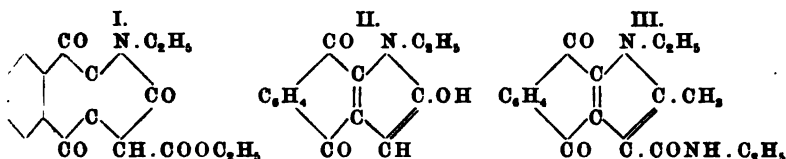


Aus Natriumacetylaceton und 2,3-Dichlor- $\alpha$ -naphtochinon entsteht  *$\alpha$ -naphtochinonacetylaceton*,  $C_{15}H_{11}O_4Cl = C_{10}H_6O_2Cl \cdot CH(COCH_3)COCH_3$ , gelbe, bei 131 bis 132° schm. Kristallblätter. Aus Chlor- $\alpha$ -naphtochinon und Acetessigsäureester (Smp. 106 bis 107°) und Natriumacetylaceton entsteht *Methylacetylnaphtindenchinoncarbonsäureäthylester*,  $C_{19}H_{18}O_5 = (C_2H_5)(COOC_2H_5)(CH_2)(COCH_3)$ , granatrote, feine Nadelchen. Aus Natriumbenzoylacetat liefert mit 2,3-Dichlornaphtochinon *naphtochinonbenzoylacetat*,  $C_{20}H_{18}O_4Cl$ , gelbe, dicke Tafeln. Aus Natriumoxallessigsäureester gibt mit Dichlor- $\alpha$ -naphtochinon *naphtochinonoxallessigsäureäthylester*,  $C_{18}H_{15}O_7Cl$ , gelbe, bei 117 bis 118° schm. Kristalle. Aus Dichlor- $\alpha$ -naphtochinon und Mononaphthylcarbonsäureester erhält man *Anhydrochlor- $\alpha$ -naphtochinoncarbonsäureäthylester*,  $C_{18}H_{15}O_6Cl$  (II), mattgelbes Pulver, Smp. 117 bis 118°. Dichlor- $\alpha$ -naphtochinon gibt mit Natriumdihydroresorcin *naphtochinondihydroresorcin*,  $C_{16}H_{11}O_4Cl = C_{10}H_6O_2Cl \cdot CH(COOCH_2CH_2OH)_2$ , lichte, bei 258° schm. Flitter. Aus Dichlor- $\alpha$ -naphtochinon und Natriumphenylmethylpyrazolon erhält man  *$\alpha$ -Naphtochinonbisphenylmethylpyrazolon*,  $C_{30}H_{22}O_4N_4$ , hellblutrote Flitterchen, die bei 291° schmelzen und aufschäumen. Der Schluß der Arbeit enthält die physikalischen Messungen.

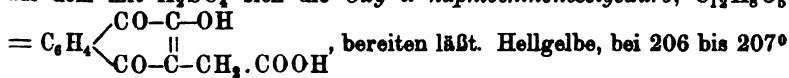
C. Liebermann. Über die malonesterartigen Derivate des  $\alpha$ -bromnaphtochinons<sup>1)</sup>. — Diese Arbeit befaßt sich hauptsächlich mit den Abkömmlingen des 2,3- $\alpha$ -Bromnaphtochinons. *Salze des 2,3-dibromnaphtochinoncarbonsäureäthylesters* (I). *Äthylaminosalz*,  $(C_2H_5NH_2)$ , tiefdunkelblaue, flächenreiche, glänzende Prismen, Smp. 106 bis 107°. *Cu-Salz*,  $(C_{17}H_{14}O_5N)_2Cu$ , blaurote Nadeln, Cu-Salz,  $(C_{17}H_{14}O_5N)_2Cu$ , nische Flocken. Bei früherer<sup>2)</sup> Darst. des Äthylnaphtochinoncarbonsäureesters waren als Nebenprod. rote Prismen erhalten, die jetzt als  *$\alpha$ -Bromnaphtochinonäthylacetamid*,  $C_{14}H_{12}O_5N$ , erkannt sind. Kocht man den Äthylnaphtochinoncarbonsäureester mit 20 Proz. NaOH so lange, bis die angesäuerte Fl. rein blau bleibt, so resultiert das indigoähnliche

<sup>1)</sup> Ber. 33, 566—578. — <sup>2)</sup> Ber. 32, 920; vgl. JB. f. 1891, 100.

*naphthindolchinon*,  $C_{14}H_{11}O_3N$  (II); l. in konz.  $H_2SO_4$ , durch W. wieder fällbar, l. in Alkalien.



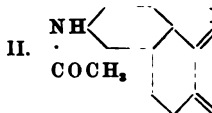
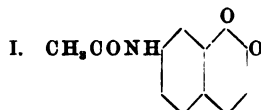
Aus Brom- $\alpha$ -naphthochinonmalonester und Benzylamin erhält man zunächst ein schwer l. Benzylaminsalz, dieses gibt mit Soda das Na-Salz, und hieraus gewinnt man mit Säure den *Benzyl-oxy- $\alpha$ -naphthindolchinon-carbonsäureäthylester*,  $C_{22}H_{17}O_5N$ , gelbe, seidglänzende Nadeln. Hieraus entsteht beim Kochen mit 2 bis 3%iger NaOH ein blauer, indigoähnlicher Niederschlag von *Benzyl-oxy- $\alpha$ -naphthindolchinon*,  $C_{19}H_{13}O_3N$ . Läßt man Bromnaphthochinonacetessigester mit 33%iger alkoh. Äthylaminlg. einen Tag stehen, so erhält man dunkelstahlblaue, glänzende Nadeln von *Äthylmethylnaphthindolchinoncarbonsäureäthylamid*,  $C_{18}H_{18}O_3N_2$  (III). Schüttelt man Bromnaphthochinonmalonester mit 10%iger KOH, so kann man nach längerem Stehen mit A. ein gelbrotes Kaliumsalz abscheiden, aus dem mit  $H_2SO_4$  sich die *Oxy- $\alpha$ -naphthochinonessigsäure*,  $C_{12}H_8O_5$



schm. Blättchen (aus W.). *Natriumsalz*,  $C_{12}H_8O_5Na_2$ , *Äthylaminsalz*,  $C_{12}H_8O_5(NH_2C_2H_5)_2$ , roter, kristallinischer Niederschlag, *Bleisalz*,  $C_{12}H_8O_5Pb$ , ziegelrotes, kristallinisches Pulver, *Methylester*,  $C_{13}H_{10}O_5$ , hellgelbliche, bei 144 bis 145° schm. Nadeln, Pb-Salz des Esters,  $C_{28}H_{18}O_{10}Pb$ . Schüttelt man den in wenig heißem A. gelösten Bromnaphthochinonacetessigester nach dem Abkühlen der Lsg. mit dem 1 bis 1½fachen Vol. konz. KOH und läßt dann die Lsg. in auf 0° abgekühlte, mit Eisstücken versetzte 15%ige  $H_2SO_4$  unter gutem Rühren einfließen, so erhält man einen pulvrigen, gelben Niederschlag, der, mit A. von einer Beimengung befreit, unscharf bei 134° schm. Diese neue Verb.,  $C_{12}H_8O_5Br$ , besitzt sauren oder Phenolcharakter und löst sich in  $NH_3$ , sowie Alkalicarbonaten mit grüner Fluorescenz. Vf. erhielt, als er Chlor- $\alpha$ -naphthochinonacetessigester mit Alkali behandelte, eine ganz ähnliche fluoreszierende Verb. Wird die Verb.  $C_{12}H_8O_5Br$  mit A. und  $H_2SO_4$  1/2 Stde. erhitzt, so verschwindet die Fluorescenz und man erhält den *Monoäthylester* der vorigen Verb.  $C_{12}H_8(C_2H_5O)_2Br$ , farblose Blättchen, Smp. 180°. Der analog dargestellte *Methyläther*,  $C_{14}H_{11}O_3Br + 1/2 C_6H_6$ , wird aus Bzl. in kleinen, hellgelblichen, bei 158° schm. Prismen erhalten. Zum  $\alpha$ -Naphthochinondimalonsäureäthylester,  $C_{24}H_{28}O_{10} = C_6H_4(CO)_2C_2[CH(COOC_2H_5)]_2$ , kommt man, wenn man die Komponenten 20 bis 24 Stdn. bei gewöhnlicher Temperatur aufeinander einwirken läßt. Es werden dann im Dibromnaphthochinon beide Bromatome ersetzt. Gelbe Kristalle (aus Bzl., Ligroin), Smp. 98°. Hieraus entsteht bei Einw. von  $C_2H_5ONa$  der  $\alpha$ -Naphthochinonisoindondicarbonsäureester,  $C_{19}H_{16}O_7$ , dunkelgrüne Nadeln mit violetter Oberflächenschimmer. *Acetonyl- $\alpha$ -naphthochinonessigsäureäthylester*,  $C_{17}H_{16}O_5 = C_6H_4(CO)_2C_2(CH_2COCH_3)(CH_2COOC_2H_5)$ ,

bildet sich, wenn man Dibromnaphtochinon, Acetessigeste über Nacht stehen läßt. Prächtige rote Nadeln, Smp. 18°.

F. Kehrman und H. Wolff. Über 7-Acetamino- $\beta$ - — Das genannte Chinon wurde, vom 2,7-Aminonaphtol gestellt und durch einige Derivate charakterisiert. Die Essigsäureanhydrid in Ggw. von  $\text{CH}_3\text{COONa}$  auf 2,7-Aminonaphtol zum 2,7-Acetaminonaphtol,  $\text{C}_{12}\text{H}_{11}\text{O}_2\text{N} = \text{C}_{10}\text{H}_6(\text{OH})(\text{NHCOCH}_3)$  farblose, glänzende, bei 220° schm. Blättchen. Die Hydrolysebehandlung mit  $\text{NOONa}$  und  $\text{H}_2\text{SO}_4$  gebildete Nitrosoverbindung  $= \text{C}_{10}\text{H}_5(\text{NOH})(\text{O})(\text{NHCOCH}_3)$ , gelbrote Blätter, die beim Zers., gibt, mit salzsaurer  $\text{SnCl}_2$ -Lsg. red., das Acetyldiaminonaphtol  $(\text{OH})(\text{NH}_2)(\text{NHCOCH}_3)$ . Die vom Reduktionsprod. der abgesaugte  $\text{Sn}$ -haltige Mutterlauge enthält ziemlich viel d. entstandenes Diaminonaphtol, dessen Chlorhydrat farblos ist. Letzteres liefert bei der Acetylierung ein kristallinisches Diaminonaphtol, das durch Lösen in verd.  $\text{NaOH}$  und Ansäuern mit  $\text{H}_2\text{SO}_4$  zum 2,7-Acetamino-2-naphtol,  $\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{O}_3\text{N}_2 = \text{C}_{10}\text{H}_5(\text{OH})(\text{NHCOCH}_3)_2$  geht. Farblose, bei 226° schm. Nadeln. In  $\text{H}_2\text{SO}_4$ -Lsg. liefert Monoacetyldiaminonaphtol das in glänzenden, fast schmelzenden kristallisierende 7-Acetamino-1,2-naphtochinon,  $\text{C}_{12}\text{H}_9\text{O}_3$ , bei 224° unter Zers. Fügt man zu der alkoh. Lsg. des Chinons, resultiert ein braunroter, mikrokristallinischer Niederschlag des 7-Amino-4-anilino- $\beta$ -naphtochinon,  $\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{O}_3\text{N}_2$ , Smp. 280°.



9-Acetaminonaphtophenazin,  $\text{C}_{18}\text{H}_{13}\text{ON}_3$  (II) entsteht, wenn man in A. suspendierten Chinon etwas verd.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  und d. wäss. Lsg. von o-Phenylendiaminchlorhydrat gibt. Gelbe, glänzende Nadelchen. In konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ -Lsg. tritt durch wenig  $\text{W}$ . und man gelangt zum 9-Aminonaphtophenazin,  $\text{C}_{16}\text{H}_{11}\text{N}_3$ , glänzende Nadelchen, Smp. 232°.

Badische Anilin- und Sodafabrik in Ludwigshafen zur Darstellung eines blauen Farbstoffs der [D. R.-P. Nr. 106029]<sup>1)</sup>. — Man trägt die nach Patent erhaltene Leukoverb. in rauchende  $\text{H}_2\text{SO}_4$  von 23 Proz.  $\text{S}$  hitzt das Gemisch durch 2 Stdn. auf etwa 100° C. Die Schmelze viel Eis gegossen und die blaue Lsg. mit  $\text{NaCl}$  ausgefällt. Der blaue Farbstoff zeigt folgende Rkk.: Aussehen: indigoblau in  $\text{W}$ . blau, Lsg. in  $\text{H}_2\text{SO}_4$  von 66° Bé gelb. Lsg. in  $\text{NaOH}$  ein Überschuß scheidet den Farbstoff aus, Erhitzen mit  $\text{H}_2\text{SO}_4$  säuren fuchsinrot. Durch Reduktionsmittel (Zinnsalz und Natriumhydrosulfit) entsteht die zugehörige, in grauen Nadeln kristallisierende Leukoverb., welche Wolle ebenfalls rein blau anfärbt.

<sup>1)</sup> Ber. 33, 1538—1542. — <sup>2)</sup> Patentbl. 21, 10. — <sup>3)</sup> D. R.-P. Nr. 106029. JB. f. 1899, S. 1976.



Anilin- und Sodafabrik in Ludwigshafen a. Rh. Ver-  
stellung einer Sulfosäure des Naphtazarins. [D. R.-P.  
— Durch  $\frac{1}{2}$  stündiges Kochen des nach Patent Nr. 106029 <sup>2)</sup>  
blauen Farbstoffs mit verd. Mineralsäuren erhält man eine  
*Naphtazarins*. Die zuerst blaue Lsg. wird fuchsinrot. Durch  
Sulfosäure in kleinen Nadeln ausgefällt. Der neue Farb-  
unrotes Pulver, der sich in W. fuchsinrot, in NaOH blau,  
trot löst, ungebeizte Wolle in saurem Bade in braun-  
anfärbt. Durch Nachchromieren (mit  $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ) werden  
Färbungen tief schwarz. *Oett.*

Anilin- und Sodafabrik in Ludwigshafen a. Rh.  
Darstellung eines grünen Farbstoffs der Naphtalinreihe.  
[3414] <sup>3)</sup>). — Durch Erhitzen des im Verfahren des Patents  
beschriebenen, in W. ll. blauen Farbstoffs mit aromatischen  
ell bei Ggw. von deren Salzen erhält man grüne, wasser-  
welche durch Sulfieren in grüne wasserl. Körper über-  
So erhält man durch Erhitzen mit Anilin und salzsaurem  
Eisessig in prachtvollen, langen, metallglänzenden Nadeln  
n, in W. unl. Farbstoff, welcher durch Sulfieren mit konz.  
gebeizte Wolle in saurem Bade echt grün färbenden Farb-  
Sulfosäuren der mit anderen aromatischen Aminen dar-  
n Farbstoffe haben ähnliche Eigenschaften, sind aber  
l. Nach einem weiteren Patent derselben Firma, „Ver-  
stellung eines blauen Farbstoffs der Naphtalinreihe“,  
415 <sup>4)</sup>), erhält man durch Erhitzen des blauen Farbstoffs  
106029 <sup>4)</sup>) mit den Salzen aromatischer Amine allein,  
inchlorhydrat blaue, in W. schwer l., durch gute Licht-  
ichnete Farbstoffe. So bildet der mit salzsaurem Anilin  
e Farbstoff ein braunes, metallglänzendes Pulver, schwer  
l. mit violettblauer Farbe in warmem W., in konz.  
n NaOH blau, in A. violett und in Anilin blau l. Un-  
ird in saurem Bade blau angefärbt. Die durch Kochen des  
tents Nr. 106029 mit salzsaurem o- oder p-Toluidin usw.  
stoffe sind dem oben beschriebenen sehr ähnlich. *Oett.*

Anilin- und Sodafabrik in Ludwigshafen a. Rh. Ver-  
stellung des bei der Naphtazarindarstellung entstehenden  
s. [D. R.-P. Nr. 108551] <sup>6)</sup>). — Durch Oxydation der  
s Patents Nr. 101371 <sup>7)</sup>) beschriebenen Leukoverb. des  
*chenprod.* in alkalischer Lsg. geht dieses wieder leicht in  
l. selbst über, so daß dasselbe auf diese Weise leicht  
wird. Das in blauen Nadeln kristallisierende, in kaltem  
tronsalz des Zwischenprod. liefert mit verd. Mineral-  
rin, mit organischen Säuren aber das metallglänzende  
bst. Dieses färbt in seiner Bisulfitverb. auf gebeizter  
Wolle, die später nachchromiert wird, tief grün-

21, 135. — <sup>2)</sup> Dasselbst, S. 10; vgl. vorstehendes Referat.  
361. — <sup>4)</sup> Dasselbst, S. 10; vgl. vorangehendes Referat.  
361. — <sup>6)</sup> Dasselbst, S. 398. — <sup>7)</sup> Dasselbst 20, 114; vgl.  
6.

schwarze Färbungen von großer Echtheit. Das Zwischenprod. ist sehr reaktionsfähig und kann zur Darst. anderer Farbstoffe dienen. *Oett.*

Badische Anilin- und Sodafabrik in Ludwigshafen a. Rh. Verfahren zur Darstellung des bei der Naphtazarindarstellung entstehenden Zwischenprodukts. [D. R.-P. Nr. 108552]<sup>1)</sup>. — Durch Kochen des im Patent Nr. 101372<sup>2)</sup> beschriebenen Oxydationsprod. des *Naphtazarinzwischenprod.* mit organischen Säuren erhält man das Zwischenprod. selbst, welches mit dem im vorstehenden Patent erhaltenen und beschriebenen Zwischenprod. des Naphtazarins identisch ist. *Oett.*

Farbwerke vorm. Meister, Lucius u. Brüning in Höchst a. M. Verfahren zur Abscheidung des bei der Darstellung des Naphtazarins entstehenden Zwischenprodukts. [D. R.-P. Nr. 111683]<sup>3)</sup>. — Das bei der Darst. des *Naphtazarins* auftretende Zwischenprod. kann leicht abgeschieden werden durch Versetzen der durch Eingießen der Schmelze in Eiswasser erhältlichen Lsg. mit  $ZnCl_2$ . Die erhaltene Chlorzinkverb. (ein dunkelviolettes Pulver) wird bei anhaltendem Waschen mit W. oder schnell beim Erwärmen mit W. zerlegt. Das Naphtazarinzwischenprod. stellt dunkelviolette, glänzende, in W. mit blauvioletter Farbe schwer l. Kriställchen dar. Die Lsg. in konz.  $H_2SO_4$  ist gelbrot, in verd.  $H_2SO_4$  rein blau; letztere wird beim Kochen zufolge der Naphtazarinbildung rot. Das isolierte Zwischenprod. ist wertvoll für die Herstellung von Farbstoffen. Durch Schmelzen mit Schwefelalkalien erhält man einen violettblauen, durch Einw. von Oleum einen blauen Farbstoff. *Oett.*

G. F. Jaubert. Das Naphtopurpurin, ein Oxydationsprodukt des Naphtazarins<sup>4)</sup>. — Das *Naphtopurpurin* oder Trioxy- $\alpha$ -naphtochinon.  $C_{10}H_6O_5$  (nebenstehende Formel), läßt sich leicht darstellen, wenn man ein inniges Gemisch von Naphtazarin und  $MnO_2$  mit konz.  $H_2SO_4$  behandelt. Die Oxydation ist dann erreicht, wenn die mit W. verd. und mit  $NH_3$  gesättigte Rk.-Fl. sich fuchsinrot färbt. Ist dieser Punkt erreicht, so gießt man das Rk.-Prod. auf Eis, filtriert dann den voluminösen roten Niederschlag und reinigt ihn entweder durch Umkristallisieren aus Eisessig oder durch Sublimation. Nach dem letzten Verfahren, welches aber große Verluste bedingt, erhält man das Naphtopurpurin in Form braunroter Nadeln, die aus heißem W. sich umkristallisieren lassen. In A. und Essigsäure löst es sich mit kirschroter Farbe, Alkalien und  $NH_3$  geben eine fuchsinrote Lsg. und Kalialaun eine carminrote Färbung. Die wäss. Lsg. des Naphtopurpurins wird durch Zn-Staub entfärbt, wahrscheinlich unter Bildung von Pentaoxynaphtalin. *Tr.*

C. Manuelli. Über Lapachonon<sup>5)</sup>. — Vf. hat am *Lapachonon*.  $C_{16}H_{16}O_2$ , dessen Gewinnung schon früher<sup>6)</sup> beschrieben ist, das Verhalten gegen Mineralsäuren untersucht.  $H_2SO_4$ ,  $HCl$ ,  $HBr$ ,  $HJ$  polymerisieren das Lapachonon, und man erhält, wenn die Rk. in der Wärme ausgeführt wird, ein bei 257° schm. *Polymeres*, während beim Arbeiten in der Kälte außer dem genannten Prod. noch ein bei 164° schm. *Poly-*

<sup>1)</sup> Patentbl. 21, 399. — <sup>2)</sup> Dasselbst 20, 114; vgl. JB. f. 1899, S. 1978. — <sup>3)</sup> Patentbl. 21, 904. — <sup>4)</sup> Bull. soc. chim. [3] 23, 55–57. — <sup>5)</sup> Accad. dei Lincei Rend. [5] 9, II, 102–107. — <sup>6)</sup> Dasselbst [5] 4, II, 250; vgl. JB. f. 1895, S. 2120.



*meres* entsteht. Außerdem tritt noch in sehr geringer Menge eine blaue, in den üblichen Lösungsmitteln unl. Substanz auf. Fügt man zur konz. Lsg. des Lapachonons in Eisessig einige Tropfen  $H_2SO_4$  (66°) und erwärmt leicht, so färbt sich die Fl. grün und weiße, glänzende Kristalle der Verb.  $(C_{16}H_{16}O_2)_2$  scheiden sich ab. Dieselben schm. nach dem Umkristallisieren aus Aceton bei 257°. Bei Wasserbadwärme ist die genannte Rk. in 1 Stde., in der Kälte erst nach 24 Stdn. beendet. Die Spaltung des Polymeren in 2 Moll. Lapachonon gelang dem Vf. nicht. Zu demselben bei 257° schm. Polymeren kommt man, wenn man pulverisiertes Lapachonon mit 50%iger  $H_2SO_4$  oder konz. HBr zwei Monate bei gewöhnlicher Temperatur unter häufigem Schütteln stehen läßt. Dieselbe Umwandlung tritt ein, wenn man  $CH_3COCl$  auf Lapachonon oder HCl-Gas auf die Lsg. der Verb. in Eisessig einwirken läßt oder Lapachonon mit HJ (1,7) erhitzt. Als Vf. das Lapachonon mit HJ (1,7) und P im Rohr auf 200 bis 220° erhitzte, resultierte ein *fester*, bei 128° schm. *Kohlenwasserstoff*. Wird Lapachonon mit  $PCl_3$  leicht erhitzt, so entstehen neben dem bei 108° schm. *Dichlorlapachonon* die beiden Polymeren vom Smp. 257 bzw. 164°, die durch ihre verschiedene Löslichkeit in Essigsäure sich trennen lassen. Das bei 164° schm. *Polymere*,  $(C_{16}H_{16}O_2)_2$ , ist unl. in Ä., Bzl., Essigsäure, wl. in A. und Aceton. Läßt man auf die Lsg. des Lapachonons in Chlf., Eisessig oder A. unter Kühlung (Wasserkühlung bzw. Abkühlen auf 0 oder -10°) HCl-Gas einwirken, so werden beide Polymere (Smp. 257 bzw. 164°) gebildet. Tr.

C. Manuelli. Über Lapachonon<sup>1)</sup>. — Läßt man Brom auf die Lsg. von Lapachonon in Eisessig in der Kälte einwirken, so resultiert ein Gemisch, in dem  $C_{16}H_{16}O_2Br$  vorherrscht. Die Einw. von Br auf in W. suspendiertes Lapachonon liefert ausschließlich das Prod.  $C_{15}H_{15}BrO_4$ . Das Rk.-Prod., welches nach der ersten Darst. beim Eingießen der Eisessiglg. in W. sich abscheidet, wurde noch feucht mit sd. A. behandelt und das aus dem Filtrat neben viel Harz abgeschiedene kristallinische Prod., welches aus rein weißen und aus gelben Kristallen besteht, getrennt. Die weißen Kristalle (aus A.) schm. bei 126°, sind in Essigsäure wl. und entsprechen einem *Monobromlapachonon*,  $C_{16}H_{15}O_2Br$ . Leitet man mit Br-Dämpfen beladene Luft in eine wäss. Suspension von Lapachonon ein und löst das Rk.-Prod. in möglichst wenig absolutem A., so erhält man gelbe Kristalle, die nach dem Umkristallisieren aus 98%igem A. citronengelbe Prismen vom Smp. 140° bilden, in fast allen organischen Lösungsmitteln sich lösen und ein Oxydations- und Bromierungsprod. des Lapachonons darstellen. Diese Verb.  $C_{15}H_{15}BrO_4$  enthält 1 C weniger als Lapachonon, das als  $CO_2$  abgespalten ist. Mit Essigsäureanhydrid gibt genannte Verb. ein *Diacetylderivat*,  $C_{19}H_{19}BrO_6$ , gelbe, bei 132° schm. Flitter. In Eisessiglg. liefert die Verb.  $C_{15}H_{15}BrO_4$  beim Erwärmen mit Phenylhydrazin das *Phenylhydrazon*,  $C_{15}H_{15}O_3Br \cdot N_2H \cdot C_6H_5$ , Kristalle (aus Benzin), die nicht schm., aber gegen 150° sich schwärzen und unl. sind in den meisten organischen Lösungsmitteln. Ein *Monoxim*,  $C_{15}H_{15}O_3Br \cdot NOH$ , bildet sich bei der Einw. von  $NH_2OH$  auf die methyalkoh. Lsg. oben genannter Verb. Kleine, rote Kristalle, die bei 140° sich schwärzen. Tr.

<sup>1)</sup> Accad. dei Lincei Rend. [5] 9, II, 314—318.

Christian Deichler in Nieder-Ingelheim a. Rh.  
Darstellung von Additionsprodukten von Anthrachinon, chinon, sowie deren Derivaten mit Phenolen. [D. R.-P. — Chinone mit kondensierten Kernen, sowie deren Derivaten mit Phenolen unter bestimmten Bedingungen Additionsprodukte. — Derivaten des Anthrachinons dargestellten Kondensationsprodukten, welche sich in alkalischer Lsg. an der Luft unter Ausscheiden eines Körpers. Die Verbb. mit Phenanthrenchinon zeigen diese Eigenschaften nicht. Dargestellt wurden: *Phenol* + *Phenanthrenchinon*, färbt sich Smp. 204°. *Resorcin* + *Phenanthrenchinon*, gelbe Kristalle Smp. 124°. *α-Naphtol* + *Phenanthrenchinon*, Smp. 124°. *α-Nitroanthrachinon*, Smp. 194°. *α-Nitroanthrachinon* + *Pyrogallol*, Smp. 194°.

Christian Deichler in Nieder-Ingelheim a. Rh.  
Herstellung von Farbstoffen durch Kondensation von Anthrachinon mit Anthrachinonderivaten mit Resorcin. [D. R.-P. Nr. 108833]. — Zusammenschmelzen von Anthrachinon oder einem Derivat mit Resorcin (Oxyanthrachinon, Dinitroanthrachinon, Nitroalizarin u. s. w.) oder Resorcin bei Ggw. eines wasserentziehenden Kondensationsmittels (z. B. wässertes  $ZnCl_2$ , Natriumacetat, Ätzalkali od. dgl.; bei Verwendung schon mit  $H_2SO_4$  Farbstoffe bildenden Derivaten, wie den Anthrachinonderivaten, kann man auch konz.  $H_2SO_4$  verwenden) erhält man je nach Menge der angewendeten mol. Mengen zwei Reihen von Farbstoffen, welche je nach ihren verschiedenen Eigenschaften leicht voneinander trennbar sind. Die *rote Farbstoffe* (1 Mol. *Anthrachinon* bzw. *Anthrachinonderivate* + 2 Mol. *Resorcin*) zeigt in allen Fällen sehr ähnliche Eigenschaften. Sie sind in Alkali,  $NH_3$ , wl. in heißem W., ll. in Ä., Bzl. und Aceton löslich. In konz.  $H_2SO_4$  mit grüner Farbe, aus welcher Lsg. er durch Verdünnen oder Verdünnen der Säure unverändert wieder ausfällt. Er ist leicht sublimierbar. Er färbt aus allen Derivaten in saurer Lsg. rot bis scharlachrot. Die *braunen Farbstoffe* (aus 1 Mol. *Anthrachinon* bzw. *Anthrachinonderivat* und 2 Mol. *Resorcin*) sind sämtlich in Alkali,  $NH_3$ , wl. in heißem W., ll. in Ä., Bzl. und Aceton löslich. Sie färbt aus Anthrachinon hellgelb bis mattorange, aus Mononitroanthrachinon lachsfarben bis rotbraun, aus Dinitroanthrachinon lachsfarben bis braun, aus Amidoanthrachinon violettbraun.

Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer u. Co. in Elberfeld.  
Verfahren zur Darstellung von Bromderivaten des Anthrachinons. [D. R.-P. Nr. 107721]<sup>1)</sup>. — Durch Einw. von Br auf *Anthrachinon* in konz.  $H_2SO_4$  erhält man zwei verschiedene, durch heißes Nitrobenzol lösliche *Bromderivate* des Anthrachinons, welche nach Patenten zur Darst. von Wollfarbstoffen Verwendung finden sollen.

Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer u. Co. in Elberfeld.  
Verfahren zur Darstellung neuer stickstoffhaltiger Farbstoffe. [D. R.-P. Nr. 107730]<sup>2)</sup>. — Durch Kondensation von *Anthrachinon* mit *Resorcin* (D. R.-P. Nr. 107721)<sup>3)</sup> beschrieben Bromderivate des Anthrachinons.

<sup>1)</sup> Patentbl. 21, 523. — <sup>2)</sup> Dasselbst, S. 447. — <sup>3)</sup> Dasselbst, S. 445; vgl. nachstehendes Referat. — <sup>4)</sup> Dasselbst, S. 432; vgl. vorstehendes Referat.

nen (zweckmäßig bei der Siedetemperatur des betreffenden Behandeln mit Sulfierungsmitteln erhält man violette bis stoffe von hervorragender Echtheit. *Bromanthrachinon A* *Bromanthrachinon B* (je nach der Dauer der Rk.) gelbbüne Farbstoffe. So erhält man durch Kondensation von *m*-B und *p*-Toluidin einen in heißem Anilin und Pyridin Farbe l. Farbstoff, der sich aus Pyridin in kleinen, dunkel fallen abscheidet. Die Lsg. in konz.  $H_2SO_4$  ist gelb und hitzen in Grün um. Die durch Sulfierung des so erwonnene Sulfosäure färbt gebeizte und ungebeizte Wolle elbgrünen Tönen an.

Oett.

Anilin- und Sodafabrik in Ludwigshafen a. Rh. Verstellung blauer, beizenfärbender Farbstoffe aus Dinitro- [D. R.-P. Nr. 109 613]<sup>1)</sup>. — Durch Erhitzen von 1,5-Di- mit rauchender  $H_2SO_4$ , Borsäure und einem geeigneten (wie S) durch 2 bis  $2\frac{1}{2}$  Stdn. auf 120 bis 130° erhält item W. wenig, in heißem W. ll. Farbstoff. Derselbe ist mit gelber, in  $NH_3$ , NaOH, Anilin mit rein blauer, in in HCl mit braungelber Farbe l. Die Färbungen sind Die der 1,5-Verb. isomeren Dinitroanthrachinone geben Farbstoffe, welche aber nicht so rein färben. Statt der none können auch deren partielle Reduktionsprodd. ver- deren Darstellung im Patent Nr. 76 262<sup>2)</sup> beschrieben

Oett.

e vorm. Meister, Lucius u. Brüning in Höchst a. M. Darstellung von Derivaten des 1,8- und 1,5-Dinitro- [D. R.-P. Nr. 113 676]<sup>3)</sup>. — *Dinitroanthrachinon* wird t und Monohydrat bis auf 180° erhitzt, bis eine Probe ° Bé klar l. ist. Die auf Eis gegossene Reaktionsmasse gelbes, N-haltiges, dagegen S-freies Pulver. Die Prodd. von Farbstoffen Verwendung finden.

Oett.

briken vorm. Fr. Bayer u. Co. in Elberfeld. Ver- ellung von Halogenderivaten des  $\alpha$ -Amidoanthrachinons. [048]<sup>4)</sup>. —  *$\alpha$ -Monoamidoanthrachinon* wird durch Einw. n Halogenderivate übergeführt, welche durch Behand- aminen in grüne bis blaue Farbstoffe übergehen. Die- h größere Lichtechtheit und klarere Nuancen vor den [04901]<sup>5)</sup> dargestellten Farbstoffen ausgezeichnet. Ganz h auch die Alphylderivate des o-Amidoanthrachinons e überführen. Das Verfahren zur Darst. dieser Halogen- e ist dem des Patents Nr. 104 901 analog. Der Ein- s erfolgt leicht und glatt.

Oett.

Anilin- und Sodafabrik in Ludwigshafen a. Rh. Ver- ellung von Halogenderivaten aus Monoamidoanthrachinon- [D. R.-P. Nr. 114 262]<sup>6)</sup>. — Durch Behandeln der von nen  *$\alpha\beta$ -Nitroanthrachinonmonosulfosäuren* mit Reduk-

<sup>1)</sup> 1580. — <sup>2)</sup> Daselbst 15, 702; vgl. JB. f. 1894, S. 1713. —

<sup>3)</sup> Daselbst, S. 1561. — <sup>4)</sup> Daselbst 20, 773; vgl. JB.

<sup>5)</sup> Patentbl. 21, 1478.

tionsmitteln, z. B. S-Alkalien, erhält man die entsprechenden Anthrachinonmonosulfosäuren, welche durch Einw. von H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> *substituierte Amidoanthrachinonsulfosäuren* liefern, die Farbstoffcharakter haben, indem sie auf Wolle rote u. gelbe Farbstoffe liefern, als auch in verschiedener Richtung als Ausgangspunkt für neuer wertvoller Farbstoffe dienen. So erhält man durch Erhitzen bei 70 bis 80° auf  $\alpha$ -Amidoanthrachinonmonosulfosäure *amidoanthrachinonsulfosäure*, ll. in W. mit gelbroter Farbe, unl. in A. NaOH nicht verändert wird, wl. in A. mit rötlich-gelber Farbe, Bzl., l. in konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> mit rötlich-gelber Farbe. Aus dem Rohprodukt durch Cl werden Prodd. von ganz ähnlichen Eigenschaften erhalten.

Société anonyme des matières colorantes chimiques de St. Denis in Paris. Verfahren zur Darstellung von substituierten Amidobenzoylbenzoësäuren in Anthrachinon. [D. R.-P. Nr. 108837]<sup>1)</sup>. — Durch Einw. von heißer 10% Diallylamidobenzoylbenzoësäuren werden unter Abspaltung von H<sub>2</sub>O *alkylamidoanthrachinone* erhalten. Das auf diese Weise aus dem Amidobenzoylbenzoësäure erhaltene *Dimethylamidoanthrachinon* schöne rote Nadeln, Smp. 181°, wl. in kaltem, ll. in heißem W. mit rötlich-gelber, in aromatischen Kohlenstoffverb. mit ins Grünlichgelbe spielender Farbe, äußerst wl. in W., doch in A. Ausfärbungen. Durch Zusatz einiger Tropfen einer alkoholischen angesäuerten, kochendem W. schlägt sich der Farbstoff in äußerst feiner Form nieder, derart, daß ungebeizte Stoffe in diesem Augenblick eintaucht, das Färbebad erschöpft und hell orangefarbener Nuance färbt. Die Lsg. in konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> gelb, durch Verdünnung wird ein roter Niederschlag *amidoanthrachinon* (aus Diäthylamidobenzoylbenzoësäure) schöne rote Nadeln, Smp. 162°. Es ist in seinen Löslichkeit und Färbeseigenschaften dem Dimethylamidoanthrachinon zeigt aber durchweg mehr rote Lsgg. und mehr rote Färbung. In kaltem A. ist es etwas leichter l.

Société anonyme des matières colorantes chimiques de St. Denis in Paris. Verfahren zur Darstellung von substituierten Amidobenzoylbenzoësäuren in Anthrachinon. [D. R.-P. Nr. 112297]<sup>2)</sup>. — Durch Erhitzen bzw. Diacetylamidobenzoylbenzoësäure (aus den entsprechenden Amidobenzoylbenzoësäuren durch Reduktion) mit konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> man Körper, welche die Eigentümlichkeiten der Anthrachinone und durch beliebige Oxydationsmittel in entsprechend umgewandelt werden. So erhält man aus Dimethylamidobenzoylbenzoësäure (Smp. 173°) durch Erhitzen mit konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> auf 100° in W. und Oxydieren mit FeCl<sub>3</sub> einen sehr voluminösen Niederschlag, welcher aus kleinen roten Kristallen, *Dimethylamidoanthrachinon* (Smp. 180°), besteht, dessen chemische Färbeseigenschaften [D. R.-P. Nr. 108837]<sup>3)</sup> beschrieben worden sind. Wird die Dimethylamidoanthrachinonsäure durch die entsprechende Diäthylverb. ersetzt,

<sup>1)</sup> Patentbl. 21, 447. — <sup>2)</sup> Daselbst, S. 991. — <sup>3)</sup> Das vorstehendes Referat.



dem genannten Patent beschriebene *Diäthylamidoanthrachinon*, Smp. 162°.

Oett.

erin. Darstellung von Dialkylamidodichloranthrachinon *Dichlordimethylamidobenzylbenzoësäure* (nebenstehende Vf., als er die dichlorierte Di-  
CC1(C)N(C)CC2C(Cl)C(Cl)C(C(=O)O)C2C1  
 zoylbenzoësäure mit Zn-Granad., nach dem Abfiltrieren von  
 stand mit  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  behandelte  
 mit Essigsäure oder Weinsäure

lbe bildet ein weißes, aus Methylalkohol nur schwierig  
 s Prod., Smp. 233°. In analoger Weise läßt sich die *Di-  
 lobenzylbenzoësäure* bereiten, doch tut man gut, bei der  
 Ausgangsmaterial in Eisessig zu lösen. Weiße, bei 237°  
 aus Methylalkohol). Erhitzt man die Dichlordimethyl-  
 zoësäure mit konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (66°), so bildet sich erst ein

*amidoketohydroanthracen*,  $\text{C}_6\text{H}_2\text{Cl}_2\text{CH}_2\text{C}(=\text{O})\text{C}_6\text{H}_3\text{N}(\text{CH}_3)_2$ ,

$\text{H}_2\text{SO}_4$  unter  $\text{SO}_2$ -Entw. zu dem *Dichlordimethylamido-  
 H}\_2\text{Cl}\_2(\text{CO})\_2\text{C}\_6\text{H}\_3\text{N}(\text{CH}\_3)\_2, oxydiert wird. Zu diesem  
 man obige Säure mit  $\text{H}_2\text{SO}_4$  2½ bis 3 Stdn. auf 92°  
 n das durch Eingießen in W. erhaltene Rohprod. durch  
 n aus Bzl. Bronzerote Nadeln, Smp. 188°. *Dichlordiäthyl-  
 on*,  $\text{C}_{18}\text{H}_{15}\text{O}_2\text{Cl}_2\text{N}$ , Darst. und Aussehen der vorigen Verb.  
 ap. 175°. *Dichlordimethylamidobenzylbenzoësäure* konnte  
 eichenden Anthrachinon nicht kondensiert werden. Tr.*

Anilin- und Sodafabrik in Ludwigshafen a. R. Ver-  
 tellung von Farbstoffen der Anthracenreihe. [D. R.-P.  
 — Durch Erhitzen der durch Nitrieren der Anthrachinon-  
 erhaltenen beiden Mononitroanthrachinonmonosulfosäuren  
 atischen Amin auf den Siedepunkt desselben erhält man  
 odd., welche wahrscheinlich *Monoalphyldiamidoan-  
 sulfosäuren* darstellen. Die neuen Farbstoffe färben so-  
 zte als ungebeizte Wolle in roten, violetten und braunen  
 Oett.

nonyme des matières colorantes et produits  
 St. Denis in Paris. Verfahren zur Umwandlung der  
 lobenzylbenzoësäure in Äthylbenzylamidoanthrachinon.  
 (14 197) 3). — Statt der im Verfahren des Patents  
 verwendeten substituierten Amidobenzoylbenzoësäuren  
 nzylamidobenzoylbenzoësäure (erhalten durch Einw. von  
 n auf Phtalsäureanhydrid in Ggw. von  $\text{AlCl}_3$ ) mit konz.  
 in das Äthylbenzylamidoanthrachinon übergeführt. Das-  
 Nadeln, wl. in W. und kaltem A., ll. in heißem A., Smp.  
 Wolle leicht in orangegelber Nuance. Die Lsg. in konz.  
 sehr schwach grünlich; beim Verdünnen mit W. fällt  
 Niederschlag.  
 Oett.

nd. 130, 1405—1407. — \*) Patentbl. 21, 1109. — 3) Dasselbst,  
 elbst, S. 447; vgl. vorangehendes Referat.

Société anonyme des matières colorantes et produits chimiques de St. Denis in Paris. Verfahren zur Umwandlung der Äthylbenzylamidobenzylbenzoesäure in Äthylbenzylamidoanthrachinon. [D. R.-P. Nr. 114198]<sup>1)</sup>. — Statt der im Verfahren des Patents Nr. 112297<sup>2)</sup> verwendeten substituierten Amidobenzylbenzoesäuren wird hier Äthylbenzylamidobenzylbenzoesäure (erhalten durch Reduktion der Äthylbenzylamidobenzoylbenzoesäure des Patents Nr. 114197<sup>3)</sup> durch aufeinanderfolgende Behandlung mit konz.  $H_2SO_4$  bei  $80^\circ$  und einem Oxydationsmittel, z. B.  $FeCl_3$ , in Äthylbenzylamidoanthrachinon übergeführt. Das erhaltene Prod. ist identisch mit dem nach dem Verfahren des Patents Nr. 114197<sup>3)</sup> dargestellten. Oett.

Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer u. Co. in Elberfeld. Verfahren zur Darstellung von Farbstoffen aus den Halogenderivaten der Diamidoanthrachinone. [D. R.-P. Nr. 110768]<sup>4)</sup>. — Durch Behandeln der Chlor- und Bromderivate von Diamidoanthrachinonen mit rauchender  $H_2SO_4$  entstehen ungebeizte und gechromte Wolle violett bis blau färbende Farbstoffe. Die Nuance derselben ist unabhängig von der Konz. der angewendeten  $H_2SO_4$ , von der Temperatur und der Zeitdauer des Erhitzens. Die so erhaltenen halogen- und schwefelhaltigen Farbstoffe sind mehr oder weniger ll. in W. Man kann auch bei der Darst. derselben von den Diamidoanthrachinonen direkt ausgehen und die Halogenisierung und die Umwandlung der erhaltenen Halogenderivate in Farbstoffe in einer Operation vornehmen. Nach einem weiteren Patent derselben Firma, „Verfahren zur Darstellung von blauen Farbstoffen aus den Halogenderivaten der Diamidoanthrachinone“, D. R.-P. Nr. 110769<sup>5)</sup>, erhält man grünblaue bis blauviolette, in W. schwer l. Farbstoffe, wenn man die Einw. der rauchenden  $H_2SO_4$  auf die Halogendiamidoanthrachinone bei gleichzeitiger Ggw. von Borsäure vornimmt. Die erhaltenen Prodd. sind sehr farbkraftige, schöne, Wolle violettrot, gechromte Wolle blau färbende Beizenstoffe von bedeutender Walkechtheit. Auch hier kann man direkt von den Diamidoanthrachinonen ausgehen, indem man dieselben in borsäurehaltiger, rauchender  $H_2SO_4$  löst, durch Einw. von Cl und Br in die Halogenderivate überführt und durch Erhitzen derselben die entsprechenden Farbstoffe gewinnt. Oett.

Badische Anilin- und Sodafabrik in Ludwigshafen a. Rh. Verfahren zur Darstellung halogensubstituierter Diamidoanthrachinone. [D. R.-P. Nr. 114840]<sup>6)</sup>. — Man erhält Halogendiamidoanthrachinone durch Einw. von überschüssigem Halogen auf Diamidoanthrachinonsulfosäuren in neutraler oder saurer Lsg.; statt der isolierten Sulfosäuren kann man auch direkt die Lsg. der in W. gegossenen Sulfierungsschmelze verwenden. So erhält man aus 1,5-Diamidoanthrachinondisulfosäure durch Einw. von Br in wäss. Lsg. und 24stündiges Rühren ein rotes Pulver, welches, abfiltriert, getrocknet und aus kochendem Nitrobenzol umkristallisiert, zum Teil in feinen, braunen Nadelchen sich ausscheidet, welche bei  $300^\circ$  noch nicht schm., schwer l. sind in kaltem A., Eisessig. Bzl. und Nitrobenzol, etwas leichter in der Wärme, besonders in Nitro-

<sup>1)</sup> Patentbl. 21, 1391. — <sup>2)</sup> Dasselbst, S. 991; vgl. vorangehendes Referat. — <sup>3)</sup> Patentbl. 21, 1391; vgl. vorangehendes Referat. — <sup>4)</sup> Patentbl. 21, 794. — <sup>5)</sup> Patentbl. 21, 796. — <sup>6)</sup> Dasselbst, S. 1475.



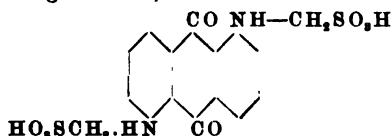
benzol, l. sind. Das Prod. scheint ein Gemisch verschieden hoch *bromierter Diamidoanthrachinone* zu sein. *Oett.*

Badische Anilin- und Sodafabrik in Ludwigshafen a. Rh. Verfahren zur Darstellung von chromgebeizte Wolle blauviolett bis violettbraun färbenden Nitrodiamidoanthrachinonsulfosäuren. [D. R.-P. Nr. 108873]<sup>1)</sup>. — Durch Nitrieren der Sulfosäuren der Diamidoanthrachinone erhält man blau- und braunviolette Farbstoffe, welche sehr lichtechte Färbungen auf chromgebeizter Wolle liefern, aber auch wertvolle Ausgangsmaterialien zur Gewinnung neuer Farbstoffe der Anthracenreihe bilden. Das aus 1,5-Diamidoanthrachinonsulfosäure erhaltene Nitroprod. bildet ein dunkelgefärbtes, in W. mit rotvioletter Farbe ll. Pulver. Auch die Sulfosäuren des 1,3- und 1,8-Diamidoanthrachinons geben wasserl. Nitroderivate.

Nitroderivat der Sulfosäuren von	Lösung in				Färbung auf chrom- gebeizter Wolle
	Wasser	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	NaOH	konz. H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	
1,5-Diamidoanthrachinon	rotviolett	schmutzig blauviolett	schmutzig blauviolett	violett	bläulich- violett
1,3-Diamidoanthrachinon	braun- violett	trübe violett	olive	braunrot	braun- violett
1,8-Diamidoanthrachinon	braun	trübe violett	violett- braun	braun	violett- braun

*Oett.*

Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer u. Co. in Elberfeld. Verfahren zur Darstellung von Farbstoffen der Anthracenreihe. [D. R.-P. Nr. 112115]<sup>2)</sup>. — Bringt man Amidoanthrachinone und deren Derivate, z. B. Amidoxyanthrachinone und ihre Sulfosäuren, in wäss. Lsg. oder Suspension mit Formaldehyd und Sulfiten oder Bisulfiten zweckmäßig bei Ggw. von etwas HCl oder H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> bei gewöhnlicher oder höherer Temperatur in Rk., so erhält man Wolle in saurem Bade in roten bis grünblauen Nuancen anfärbende Säurefarbstoffe. Auf diese Weise ist es möglich, an und für sich als Farbstoffe nicht verwendbare Substanzen (Amidoanthrachinone, p-Diamidoanthrachinon usw.) auf leichte und elegante Art in kräftige Säurefarbstoffe überzuführen. Wahrscheinlich tritt hierbei in jedes NH<sub>2</sub> ein Methylsulfosäurerest ein, so dürfte aus 1,5-Diamidoanthrachinon folgende Sulfosäure entstehen:



Dieselbe stellt ein braunrotes, in W. mit roter Farbe ll. Pulver dar. Sie färbt ungebeizte Wolle im sauren Bade in schönen, bläulich roten, alkalischen Nuancen an. Die Lsg. in konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ist blau gefärbt. Beim Erhitzen mit starken Mineralsäuren wird die Verb. unter Rückbildung von 1,5-Diamidoanthrachinon gespalten. *Oett.*

<sup>1)</sup> Patentbl. 21, 448. — <sup>2)</sup> Dasselbst, S. 962.

Badische Anilin- und Sodafabrik in Ludwigshafen zur Darstellung von wasserlöslichen, gelblich roten Farbstoffen der Anthracenreihe. [D. R.-P. Nr. 108 274]. Sulfieren der Dialphyldio(Dialphyldiamido)anthrachinone Nr. 106 227 <sup>1)</sup> erhält man wertvolle wasserl. Farbstoffe, animalischen Faser lebhaft bordeauxfarbene und rotviole Nuancen von ganz hervorragender Lichtechtheit liefern. aus 1,5-Dianilidoanthrachinon ein dunkel gefärbtes, in W. Farbe ll. Pulver. Zusatz von NaOH färbt die Lsg. blau. Farbstoff ist in konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> mit roter Farbe l., in A. Wolle wird in saurem Bade sehr echt rot angefärbt. Ebenfalls aus 1,5-Di-o-nitroanthrachinon mit anderen aromatischen Farbstoffen von sehr ähnlichen Eigenschaften.

Badische Anilin- und Sodafabrik in Ludwigshafen zur Überführung von Dialphyldiamidoanthrachinon-derivate. [D. R.-P. Nr. 106 227] <sup>2)</sup>. — Man erhält rote Farbstoffe durch Kondensation der entsprechenden Dinitroanthrachinone mit Dialphyldiamidoanthrachinon. Die erhaltenen *Dialphyldiamidoanthrachinone* durch Einw. von einer Lsg. von CS<sub>2</sub> oder anderen indifferenten Lösungsmitteln erhaltenen Prodd. sollen zur Darst. von Farbstoffen Verwendung finden.

Badische Anilin- und Sodafabrik in Ludwigshafen zur Darstellung von Farbstoffen der Anthracenreihe. [D. R.-P. Nr. 109 261] <sup>4)</sup>. — Durch Behandeln der im Patent Nr. 106 227 beschriebenen *Halogensubstitutionsprodd.* der *Dialphyldiamidoanthrachinone* mit primären aromatischen Aminen erhält man grüne, wasserlösliche Farbstoffe, deren Sulfosäuren chromgebeizte Wolle in überaus lebhaften Tönen anfärben. Der aus 1,5-Dianilido(Diphenyl-1,5-dianilido)anthrachinonbromid und Anilin erhaltene Farbkörper ist in W. unlöslich. In A. wl. mit blauer Farbe, leichter l. in Bzl. mit grünblauer Farbe. In Nitrobenzol mit grüner Farbe. In konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ist er mit gelber Farbe. Seine Sulfosäuren färben chromgebeizte und ungebeizte Wolle grün. Unter Verwendung anderer Anthracenderivate und Aminen erhält man Farbstoffe mit analogen Eigenschaften.

Badische Anilin- und Sodafabrik in Ludwigshafen zur Darstellung von Farbstoffen aus halogensubstituierten Dialphyldiamidoderivaten des Anthrachinons. [D. R.-P. Nr. 109 261]. Die Halogensubstitutionsprodd. der Dialphyldiamidoanthrachinone bei der Einw. von konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> und Borsäure Farbstoffe. Behandeln mit rauchender H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> in Sulfosäuren überführen. So erhält man aus *Brom-1,5-dianilidoanthrachinon* ein blaues Pulver, welches in W. nur mäßig mit blauer Farbe löslich. Farbstoff ist l. in A. und Anilin mit reinblauer, in NaOH mit grüner, in konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> mit grüner Farbe. Er liefert auf ungebeizter Wolle blaue, auf chromgebeizter Wolle grünblaue Töne. Die a

<sup>1)</sup> Patentbl. 21, 278. — <sup>2)</sup> Daselbst, S. 5. — <sup>3)</sup> Daselbst, S. 492. — <sup>4)</sup> Daselbst, S. 5; vgl. vorstehendes Referat. — <sup>5)</sup> Patentbl. 21, 5; vgl. vorstehendes Referat.

halogenisierten Dialphylidiamidoanthrachinonen<sup>1)</sup> erhaltenen Farbstoffe besitzen ähnliche Eigenschaften.

Oett.

Badische Anilin- und Sodafabrik in Ludwigshafen a. Rh. Verfahren zur Darstellung von Halogenderivaten der Dialphylidiamidoanthrachinone. [D. R.-P. Nr. 118292]<sup>2)</sup>. — Die nach dem Verfahren des Patents Nr. 108274<sup>3)</sup> erhaltenen Sulfosäuren der *Dialphylidiamidoanthrachinone* liefern bei der Einw. von Halogenen unter gleichzeitiger Abspaltung der Sulfogruppen *Halogenderivate der Dialphylidiamidoanthrachinone*; dieselben sind nicht identisch mit den nach Patent Nr. 106227<sup>4)</sup> erhaltenen Prodd., sondern stellen Gemische verschieden hoch halogenisierter Dialphylidoanthrachinone dar.

Oett.

Badische Anilin- und Sodafabrik in Ludwigshafen a. Rh. Verfahren zur Darstellung von Sulfosäuren von Anthracenfarbstoffen. [D. R.-P. Nr. 116546]<sup>5)</sup>. — Durch Behandeln der im Verfahren des Patents Nr. 109261<sup>6)</sup> beschriebenen Kondensationsprodd. aus *halogensubstituierten Dialphylidiamidoanthrachinonen* und primären aromatischen Aminen mit Sulfierungsmitteln erhält man in heißem W. mit grüner Farbe ll. Farbstoffe. Alkali verändert die Färbung der wäss. Lag. kaum. Konz.  $H_2SO_4$  löst meist mit blauer bis blaugrüner Farbe. Die *Farbstoffe* sind in trockenem Zustande grünliche Pulver; sie liefern sowohl auf ungebeizter wie chromgebeizter Wolle lebhaft gelbgrüne bis blaugüne Nuancen von großer Licht- und Walkechtheit.

Oett.

Badische Anilin- und Sodafabrik in Ludwigshafen a. Rh. Verfahren zur Darstellung von Nitroderivaten der Dialphylidiamidoanthrachinone. [D. R.-P. Nr. 111866]<sup>7)</sup>. — Die *Dialphylido*(Dialphylidiamido)-*anthrachinone* des Patents Nr. 106227<sup>4)</sup> lassen sich durch Salpeter, Salpeterschwefelsäure oder andere Nitrierungsmittel leicht in *Nitroprodd.* überführen, welche zur Darst. von wertvollen Farbstoffen Verwendung finden können.

Oett.

Farbwerke vorm. Meister, Lucius u. Brüning in Höchst a. M. Verfahren zur Darstellung von Oxyanthrachinonen und Oxyanthrachinonsulfosäuren. [D. R.-P. Nr. 106505]<sup>8)</sup>. — *Oxyanthrachinone* bzw. *Oxyanthrachinonsulfosäuren* unter Vermeidung der gleichzeitigen Entstehung von höher hydroxylierten Anthrachinonderivaten werden erhalten durch Erhitzen der Alkali- oder Erdalkalisalzlsgg. der Anthrachinonsulfosäuren mit den Hydroxyden der alkalischen Erden unter Druck. Ausgeführt wurde das Verfahren unter Anwendung der *Anthrachinon-m-sulfosäure* und  $\alpha$ - und  $\beta$ -*Anthrachinondisulfosäure*.

Oett.

Badische Anilin- und Sodafabrik in Ludwigshafen a. Rh. Verfahren zur Darstellung von Oxyanthrachinonsulfosäuren. [D. R.-P. Nr. 108459]<sup>10)</sup>. — Durch Einw. von Natriumnitrit auf 1,4,-Diamidoanthrachinon in rauchender  $H_2SO_4$  (20 bis 40 Proz.  $SO_3$ ) bei gewöhnlicher Temperatur, darauffolgendes Erhitzen auf 100 bis 130°, Eingießen der Schmelze in W. und Aussalzen wird Anthrarufinsulfosäure gewonnen.

<sup>1)</sup> Vgl. Patent Nr. 106227; Patentbl. 21, 5; vgl. vorstehendes Referat. — <sup>2)</sup> Patentbl. 21, 1240. — <sup>3)</sup> Dasselbst, S. 278; vgl. vorangehende Referate. —

<sup>4)</sup> Patentbl. 21, 5; vgl. vorangehende Referate. — <sup>5)</sup> Patentbl. 21, 1610. —

<sup>6)</sup> Dasselbst, S. 492; vgl. vorangehendes Referat. — <sup>7)</sup> Patentbl. 21, 956. —

<sup>8)</sup> Dasselbst, S. 5; vgl. vorangehendes Referat. — <sup>9)</sup> Patentbl. 21, 29. —

<sup>10)</sup> Dasselbst, S. 355.

Dieselbe ist in W. mit braungelber, in NaOH mit schön in A. unl. Die rötlich gelbe Lsg. in konz.  $H_2SO_4$  wird Borsäure prachtvoll carmoisinrot mit stark rotgelber Fl. *Anthrarufinsulfosäure* färbt ungebeizte Wolle in gelben ist wichtig für die Darst. von Farbstoffen. 1,3-Diam liefert die entsprechende *Xanthopurpurinsulfosäure*, 1,1-chinon die entsprechende *Chrysazinsulfosäure*.

Farbwerke vorm. Meister, Lucius u. Brünig Verfahren zur Überführung von Amidooxyanthrachinon Polyoxyanthrachinonsulfosäuren. [D. R.-P. Nr. 107 238] <sup>1)</sup> nische Dinitroanthrachinon wird nach den Angaben Patents Nr. 6526 <sup>2)</sup> in die Sulfosäure verwandelt und die nach dem Verfahren des Patents Nr. 104 244 <sup>3)</sup> verarbeitete rein blau gefärbte Schmelze wird in W. gegossen, aufgesaugt, ausgesalzen und die *Hexaoxyanthrachinonsulfosäure* in gereinigt. Der Farbstoff ist mit den schon bekannten Anthrachinonsulfosäuren identisch.

Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer u. Co. in Elberfeld Verfahren zum Färben mit Amidooxyanthrachinonsulfosäuren. [D. R.-P. Nr. 114 636] <sup>4)</sup>. — Um das beim Ausfärben ungebeizte Material in Sulfosäuren von Amidooxyanthrachinonen im sauren Bad zu färben werden der sonst rein blauen Ausfärbungen zu verhindern Reduktionsmittel wie  $SO_2$  zugesetzt. Das Rotwerden soll durch Oxydation durch den Fe- oder Nitritgehalt des W. zu beseitigen. Der Farbstoff dabei in *Hexaoxyanthrachinonsulfosäuren* übergeführt.

Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer u. Co. in Elberfeld Verfahren zur Darstellung von stickstoffhaltigen alkalischen Dinitroanthrachinonen. [D. R.-P. Nr. 115 002] <sup>5)</sup>. — Die Dinitroanthrachinone von Dinitroanthrachinonen mit rauchender  $H_2SO_4$  entstehen prodd. (Chinonimide, D. R.-P. Nr. 105 567 <sup>6)</sup>) liefern bei der Behandlung mit *Amidooxyanthrachinonsulfosäuren*, welche ungebeizte Baumwolle blau bis rein blauen Nuancen anfärben. Hierbei ist die Zwischenprodd. erst zu isolieren. Das 1,5-Dinitroanthrachinon wird auch durch seine Isomeren, besonders durch das 1,8-Dinitroanthrachinon ersetzt werden.

Société anonyme des matières colorantes chimiques de St. Denis in Paris. Verfahren zur Darstellung von Diäthylamido-m-oxybenzylbenzoësäure in Diäthylamidooxyanthrachinonsulfosäure. [D. R.-P. Nr. 112 913] <sup>7)</sup>. — Durch Behandlung von amido-m-oxybenzylbenzoësäure mit rauchender  $H_2SO_4$  erfolgt Oxydation und Sulfurierung die *Diäthylamidooxyanthrachinonsulfosäure*. Dieselbe kristallisiert in sehr feinen, rötlich braunen Nadeln, unl. in A., Bzl., Toluol. Wolle wird in saurem Bad gefärbt, das Färbbad wird leicht erschöpft. Die Diäthylamidooxyanthrachinonsulfosäure ist in rauchender  $H_2SO_4$  mit rotorange

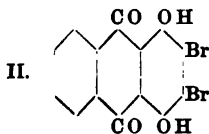
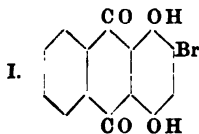
<sup>1)</sup> Patentbl. 21, 161. — <sup>2)</sup> Daselbst 8, 150 (1887). — <sup>3)</sup> Daselbst 10, 100. — <sup>4)</sup> vgl. JB. f. 1899, S. 1991. — <sup>5)</sup> Patentbl. 21, 1503. — <sup>6)</sup> Daselbst 20, 874; vgl. JB. f. 1899, S. 1986. — <sup>7)</sup> Patentbl.

$H_2SO_4$  mit schmutzig gelblich grüner und in verd.  $H_2SO_4$  mit braunroter Farbe l. Oett.

Walter Schultheß in Zürich. Verfahren zum Färben von kalkhaltiger Kunststein- oder Mörtelmasse. [D. R.-P. Nr. 113818]<sup>1)</sup>. — Die Masse wird mit einem mit dem Kalk einen Farblack bildenden organischen Farbstoff (*Alizarin, Alizarinrot, Flavopurpurin, Cörulein* usw.) versetzt. Man kann auch den fertigen Stein mit der Farbstofflsg. bestreichen. *Oett.*

St. von Niementowski. Über neue Homologe des Alizarins, Hystazarins und Chinizarins<sup>2)</sup>. — Vf. hat das Anhydrid der  $\alpha$ -Methyl-o-phthalsäure mit Brenzkatechin kondensiert, indem er dieses Gemisch mit konz.  $H_2SO_4$  2 Stdn. lang auf  $165^\circ$ , gegen Ende der Operation auf  $185^\circ$  erhitzte. Das rohe, durch Eingießen der Rk.-Fl. in W. abgeschiedene Kondensationsprod. enthält Methylalizarin und Methylhystazarin. Zur Trennung beider extrahiert man mittels Bzl. aus dem eingedampften Alkoholauszug das Methylalizarin oder man zieht das Rohprod. mit Bzl., solange dasselbe das rote Methylalizarin leicht löst, aus. *2-Methyl(heteronuclear)alizarin*,  $C_{15}H_{10}O_4$ , bildet orangerote Nadeln, die bei  $216^\circ$  schm. und ohne Zers. sublimieren. In  $NH_3$  löst es sich mit kirschroter Farbe, die blaßgelbe verd. alkalische Lsg. wird durch KOH graukornblumenblau gefärbt. Mit blutroter Farbe löst sich Methylalizarin in konz.  $H_2SO_4$ . *Diacetylmethylalizarin*,  $C_{19}H_{14}O_6$ , hellgelbe, zu Sternen vereinigte, bei  $176^\circ$  schm. Nadeln. Der bei obiger Rk. gebildete zweite Anteil ist in Bzl. äußerst schwer, in A. etwas leichter l. Er besteht aus *2-Methylhystazarin-6,7*,  $C_{15}H_{10}O_4$ , derbe, gelbe Nieren (aus Eisessig), Smp.  $320$  bis  $340^\circ$  unter Zers. Die gelblich gefärbte alkoh. Lsg. wird durch KOH grünblau gefärbt, in  $NH_3$  ist die Verb. mit violetter, in NaOH mit grünblauer, in konz.  $H_2SO_4$  mit kirschroter Farbe l. Wird Methylhystazarin mit Zn-Staub im H-Strom destilliert, so resultiert 2-Methylantracen, das mit  $HNO_3$  (1,4) zu Methylantrachinon oxydiert wurde. *Diacetylmethylhystazarin*,  $C_{19}H_{14}O_6$ , strohgelbe, verästelte, bei  $208^\circ$  schm. Nadeln. *2-Methylchinizarin-5,8*,  $C_{15}H_{10}O_4$ , entsteht, wenn man das Anhydrid der  $\alpha$ -Methyl-o-phthalsäure, Hydrochinon und konz.  $H_2SO_4$  5 bis 6 Stdn. auf  $140$  bis  $160^\circ$  erhitzt. Goldglänzende Blätter bzw. rubinrote Nadeln (aus A.), Smp.  $165$  bzw.  $175^\circ$ . *Diacetylmethylchinizarin*,  $C_{19}H_{14}O_6$ , gelbe, schief abgeschnittene Platten, Smp.  $204^\circ$ . Tr.

C. Liebermann und C. N. Riiber. Über Bromierungsprodukte des Chinizarins<sup>3)</sup>. — Chinizarin wird von Br mit oder ohne Lösungsmittel in der Kälte nur sehr schwer angegriffen. *Monobromchinizarin*,  $C_{14}H_7O_4Br$  (I), erhält man, wenn man eine Lsg. von 1 Tl. Chinizarin in 25 Tln. Eisessig mit 3 Tln. Br 12 Stdn. am Rückflußkühler erhitzt. Rotes, in fast allen Lösungsmitteln schwer l. Kristallpulver, in Alkalien mit blauer Farbe l. *Dibromchinizarin*,  $C_{14}H_5O_4Br_2$  (II), bildet sich, wenn man Chinizarin in seinem 6fachen Gewicht Br im Rohr 8 Stdn. auf  $100^\circ$  erhitzt.



<sup>1)</sup> Patentbl. 21, 1339. — <sup>2)</sup> Ber. 33, 1629—1636. — <sup>3)</sup> Daselbst, S. 1658—1664.

Sublimiert im Vakuumsublimierapp. bei  $350^{\circ}$  in roten Nadeln, die eine lose Br-Verb. zu bilden. In KOH mit blauer, in konz. HNO<sub>3</sub> mit roter Farbe l. Monobrom- sowohl als auch Dibromchinizarin mit Kali bei ziemlich hoher Temperatur verschmelzen. Chinizarin scheint hauptsächlich Purpurin und einen zweiten Farbstoff, Oxypurpurin, zu enthalten. Läßt man Chinizarin mit seinem Gewicht eiskalten Br 3 Tage stehen und verdunstet dann die Anwendung von Wärme, so erhält man ein orangegelbes Pulver, zunächst mit P.Ä. und schließlich mit CS<sub>2</sub> behandelt, in warmen CS<sub>2</sub>-Lsg. rasch filtriert, so bleibt auf dem Filter ein *hexabromid*, C<sub>14</sub>H<sub>8</sub>O<sub>4</sub>Br<sub>6</sub>, zurück, und aus dem Filtrat mit Ligroin die in bräunlich gelben Nadelchen kristallisierende Verbindung (C<sub>14</sub>H<sub>8</sub>O<sub>4</sub>Br<sub>6</sub>)<sub>2</sub> + CS<sub>2</sub> vom Smp.  $175^{\circ}$  abscheiden. In dem *hexabromid* liegt ein Additionsprod. vor, das bei seinem Smp. ( $220^{\circ}$ ) in Br, HBr und C<sub>14</sub>H<sub>7</sub>O<sub>4</sub>Br (rote Nadeln) zerfällt. 1 Tl. Chinazarin erst mit 40 Tln. Br in der Kälte und dann in ein Rohr bei 40 bis  $50^{\circ}$ , so bildet sich rotbraunes, kristallines *bromchinizarindibromid*, C<sub>14</sub>H<sub>7</sub>O<sub>4</sub>Br.Br<sub>2</sub>, zers. sich bei  $110^{\circ}$  in Chinizarin mit dem 800fachen Gewicht 3 Tage bei  $0^{\circ}$  stehen lassen, in sich rote, glasglänzende Kristalle, die im Vakuum unter *Monobromalizarin* übergehen und 2 Moll. Kristallbromid in sich schienen.

Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer u. Co. in Elberfeld. Verfahren zur Darstellung von Kondensationsprodukten des Chinizarins mit aromatischen Aminen. [D. R.-P. Nr. 114199]. Behandlung der durch Einw. von Cl oder Br auf Chinizarin erhaltenen *Halogenchinizarine* mit aromatischen Aminen, z. B. Anilin, bei  $110^{\circ}$ , bis ein Tropfen der Schmelze verd. NaOH nachfärbt, erhält man die Monosubstitutionsprodd. des Patents (z. B. Purpurin und 1 Mol. Anilin). Bei verstärkten Bedingungen (Zugabe von Borsäure, Erhitzen der Schmelze auf  $120^{\circ}$ , bis sich die Farbe nicht mehr ändert) erhält man aus Tonen, langen Nadeln ein kristallisierendes Prod., welches dem Patent Nr. 86150<sup>2)</sup> erhaltenen Disubstitutionsprod. des Patents Nr. 86150<sup>2)</sup> entspricht (aus Purpurin und 2 Moll. Anilin).

Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer u. Co. in Elberfeld. Verfahren zur Darstellung von Chinonimiden der Anthracenreihe. [D. R.-P. Nr. 113724<sup>3)</sup>]. — Man kann die bei der Reduktion von Chinizarin bzw. Dinitrochryzandisulfosäure mit Schwefelwasserstoff erhaltenen Diamidoverbb. als Zwischenprodd. entstehen lassen und imide darstellen. Man behandelt z. B. *Dinitroanthrarufin* mit S und rauchender H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>  $\frac{1}{2}$  Stde. bei 50 bis  $60^{\circ}$ . Zu der Schmelze setzt man unter starker Abkühlung H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> von 12 stündigem Stehen scheidet sich das *Chinonimid* in blauen Nadeln aus. Es soll zur Darst. von *Diamidodioxyanthrarufinsäure* Verwendung finden.

<sup>1)</sup> Patentbl. 21, 1392. — <sup>2)</sup> Daselbst 17, 256 und 20, 1899, S. 1987. — <sup>3)</sup> Patentbl. 21, 1349.



enfabriken vorm. Fr. Bayer u. Co. in Elberfeld. Verfahren  
 llung von blauen Farbstoffen der Anthracenreihe. [D. R.-P.  
 0] <sup>1)</sup>). — Durch Einrühren von 1 Mol. Brom in eine wäss. Lsg.  
 anthrarufindisulfosaurem Natron und Zusatz von NaCl nach  
 Rk. scheidet sich das *Natriumsalz* der *Monobromdinitro-*  
*monosulfosäure* aus; dasselbe wird filtriert und getrocknet.  
 uktion dieses Prod. mit  $\text{SnCl}_2$  und HCl erhält man fast in  
 er Ausbeute die *Monobromdiamidoanthrarufinmonosulfosäure*.  
 off besitzt ein gutes Egalisierungsvermögen und große Walk-  
 Er ist in W. schwer l. mit blauer Farbe, in Alkalien l. mit  
 grünblauer Farbe. Die Lsg. in konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ist gelb und  
 usatz von Borsäure zunächst rot, nach längerem Stehen blau.  
 z analogen Farbstoff gewinnt man aus der auf gleiche Weise  
 en beschriebene Anthrarufinderivat erhaltenen *Monobromdi-*  
*zinmonosulfosäure*.  
 Octt.

enfabriken vorm. Fr. Bayer u. Co. in Elberfeld. Verfahren  
 llung von Diamidooxyanthrachinonen. [D. R.-P. Nr. 106 034] <sup>2)</sup>).  
 Behandeln der Diamidoanthrachinone und deren Sulfosäuren  
 bräuchlichen Oxydationsmitteln erhält man *Diamidooxyanthra-*  
*w. deren Sulfosäuren*. Man erhält so z. B. durch Oxydation  
*Diamidoanthrachinon* das *p-Diamidoanthrarufin* und Diamido-  
 rson, welch letzteres bekanntlich direkt als Beizenfarbstoff ver-  
 rden kann, während die Sulfosäuren des ersteren sowohl als  
 als Beizenfarbstoffe von hervorragender technischer Bedeutung  
 endet man statt der Diamidoanthrachinone deren Sulfosäuren,  
 an direkt wichtige Beizen- und Säurefarbstoffe.  
 Octt.

enfabriken vorm. Fr. Bayer u. Co. in Elberfeld. Ver-  
 Darstellung von Diamidodioxyanthrachinonmonosulfosäuren.  
 Nr. 110880] <sup>3)</sup>). — Durch Oxydation der im Verfahren des  
 r. 108 578 <sup>4)</sup> beschriebenen Reduktionsprodd. der Diamido-  
 bzw. der Diamidoanthrarufindisulfosäure erhält man leicht  
 itativ die Diamidoanthrarufin- bzw. Diamidochrysazinmono-

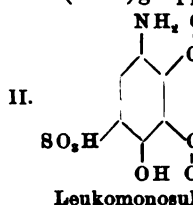
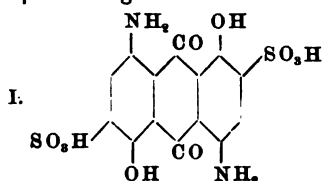
Die *Diamidoanthrarufinmonosulfosäure* stellt feucht eine  
 ste, trocken ein dunkles Pulver vor, welches in heißem W.  
 r mit blauer Farbe l. ist. Auf Zusatz von NaOH wird die  
 iv blau. Konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  löst sie mit gelber Farbe; auf Zusatz  
 re wird dieselbe zuerst rot, dann blau und zeigt ein Spektrum,  
 ei Linien in Gelb und Grün besteht und gegen das Spektrum  
 doanthrarufindisulfosäure gegen Blau verschoben erscheint.  
 Wolle wird schön blau, vorchromierte Wolle grüner blau  
 ie *Diamidochrysazinmonosulfosäure* zeigt ganz analoge Eigen-  
 Octt.

enfabriken vorm. Fr. Bayer u. Co. in Elberfeld. Ver-  
 Darstellung von Diamidoanthrarufin- bzw. Diamidochrysazin-  
 e. [D. R.-P. Nr. 108 362] <sup>5)</sup>). — Dinitroanthrarufindisulfosäure  
 ochrysazindisulfosäure werden durch Einw. von Schwefel-  
 einfach red. zu *Diamidoanthrarufindisulfosäure* bzw. *Diamido-*

entbl. 21, 1392. — <sup>2)</sup> Daselbst, S. 11. — <sup>3)</sup> Daselbst, S. 796. —  
 S. 388; vgl. diesen JB., S. 1300. — <sup>4)</sup> Patentbl. 21, 360.

*chrysazindisulfosäure*. Die erhaltenen Prodd. sind identisch mit denjenigen, welche nach dem Patent Nr. 96364 und Patent Nr. 100136 erhaltenen Verfahren

Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer u. Co. in Elberfeld (Patent Nr. 108578<sup>1)</sup>) dargestellt wurden. — Durch Behandlung der *Diamidoanthrarufindisulfosäure* mit Reduktionsmitteln nach dem Verfahren des Patents Nr. 108578<sup>1)</sup> findet neben der Reduktion der Ketogruppe gleichzeitig eine Reduktion der in  $\beta$ -Stellung sich befindenden negativen (Sulfo)gruppe statt.



Ganz analog verläuft die Rk. bei Anwendung der *Diamidoanthrarufindisulfosäure*. Die neuen Leukoverbb. kondensieren sich zu wertvollen Farbstoffen. Durch Oxydation wird leicht eine Leukomonosulfosäure in eine Diamidoanthrarufin- bzw. -Chrysazinmonosulfosäure erhalten.

Farbwerke vorm. Meister, Lucius u. Brüning in Elberfeld (Patent Nr. 112179<sup>2)</sup>). — Durch Einw. von 2 Moll.  $\text{HNO}_3$  auf Anthracen erhält man ein einheitliches Dinitroprod. Die *Dinitroanthracen* mit orangeroter Farbe in  $\text{NaOH}$ , Soda, essigsäurem Na, Kalium, wasser, schwer l. in W., Eisessig und Bzl. und kristallisiert in gelben, sternförmig gruppierten Nadeln, Smp. oberhalb 300°. Reduktion erhaltene Diamidoanthrarufinsäure färbt Wolle auf Borbeize rot. Durch nachträgliche Behandlung mit  $\text{HNO}_3$  erhält man ein wertvolles, waschechtes Rotbraun.

Farbwerke vorm. Meister, Lucius u. Brüning in Elberfeld (Patent [D. R.-P. Nr. 108420]<sup>4)</sup>). — Bringt man 1 Mol. *Tetranitroanthrachryson* in wäss. Lsg. mit 2 Moll. eines aromatischenamins zur Rk. mit Alkalil. Farbstoffe, indem zwei  $\text{NO}_2$  durch aromatische Aminen ersetzt werden. Der aus Tetranitroanthrachryson und Anilin erhaltene Farbstoff färbt chromgebeizte Wolle blauschwarz; eine ähnliche Färbung erhält man in saurem Bade mit nachfolgender Fluorchrombeize. Die anderen Aminen dargestellten Farbstoffe färben ebenfalls Wolle in Tönen von großer Walkechtheit.

Farbwerke vorm. Meister, Lucius u. Brüning in Elberfeld (Patent [D. R.-P. Nr. 111919]<sup>5)</sup>). — Durch Behandlung der in kaltem W. unlöslichen Tetraoxyanthrachinondisulfosäuren des Patents Nr. 108420<sup>4)</sup> mit der berechneten Menge von  $\text{MnO}_2$  oder  $\text{HNO}_3$  erhält man *anthrachinondisulfosäuren*. So liefert die Tetraoxyanthrachinondisulfosäure aus Anthraflavinsäure ein Prod., das in kaltem W. unlöslich ist.

<sup>1)</sup> Patentbl. 21, 388. — <sup>2)</sup> Daselbst 17, 775 (1896). — <sup>3)</sup> Daselbst, S. 361. — <sup>4)</sup> Daselbst, S. 361. — <sup>5)</sup> Daselbst, S. 934.

in heißem W. leichter mit roter Farbe l. ist;  $\text{NH}_3$  und Soda färbt die Lsg. intensiver rot, Zusatz von festem Alkali färbt die Lsg. rotviolett, ein Überschuß von Alkali fällt die Sulfosäure in roten Flocken aus. Konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  löst mit roter Farbe und roter Fluorescenz. Die Tetraoxyanthrachinondisulfosäure aus Isoanthraflavinsäure liefert eine isomere Penta-oxyanthrachinondisulfosäure von sehr ähnlichen Eigenschaften. Die neuen Prodd. sind wertvolle blaue Beizenfarbstoffe, welche sich vor den bekannten ähnlichen Farbstoffen durch vollständige Walkechtheit auszeichnen.

Oett.

Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer u. Co. in Elberfeld. Verfahren zur Darstellung brauner Beizenfarbstoffe aus Rufgallussäure. [D. R.-P. Nr. 114263]<sup>1)</sup>. — Durch Einw. von Halogenen auf Rufgallussäure in festem Zustande oder in Lsg. oder in Suspension erhält man kräftige rotbraune Farbstoffe von großer Echtheit und einer Intensität, welche dem Anthragallol mindestens gleichkommt. Man läßt z. B. Br auf in Essigsäure möglichst fein verteilte Rufgallussäure unter kräftigem Umrühren einwirken. Die Rk. ist schon äußerlich durch den Farbenumschlag des suspendierten Körpers von Rot und Gelb erkenntlich und kann genau vor dem Spektroskop verfolgt werden, indem das Spektrum der Rufgallussäure verschwindet und dem der *Bromrufgallussäure* Platz macht. Dasselbe zeigt ein breites Band zwischen Rot und Gelb und ist gegen das der Rufgallussäure nach Rot verschoben. Man erhitzt auf 80 bis 90°, läßt erkalten und filtriert die schönen roten Nadelchen des Br-Prod. ab. Dasselbe ist in den gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln ziemlich schwer l. mit gelbroter Farbe, in konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  mit violetter, auf Zusatz von Borsäure mit blauer Farbe l. Chromgebeizte Wolle wird in kräftigen rotbraunen Nuancen gefärbt. Die *Chlorrufgallussäure* ist in ihren Eigenschaften fast gleich mit dem Br-Derivat.

Oett.

Pio Marfori. Chemische und pharmakologische Untersuchung über die Oxymethylantrachinone<sup>2)</sup>. — Die Arbeit befaßt sich mit der Darst. von Oxymethylantrachinonen in reiner Form, um ihre biologische Wirkung, besonders ihren Einfluß auf den Darm zu studieren. Besprochen wird zunächst die *Chrysophansäure* (Dioxymethylantrachinon) unter Berücksichtigung der einschlägigen Literatur, die Darstellung derselben aus Chrysarobin und die biologische Wirkung der Säure vom Smp. 162 bis 163°.

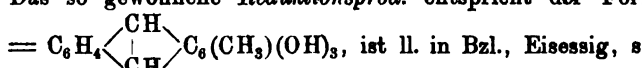
Tr.

O. A. Oesterle. Über Aloë-Emodin und Frangula-Emodin<sup>3)</sup>. — Das *Frangula-Emodin* wurde in folgender Weise gewonnen: Frangularinde wird kalt mit verd.  $\text{NH}_3$  ausgezogen und der Auszug mit HCl gefällt. Die Fällung wird nach dem Auswaschen und Trocknen mit A. ausgezogen, die alkoh. Lsg. einige Zeit mit HCl erhitzt und hierauf mit W. gefällt; diese Fällung zieht man schließlich nach dem Auswaschen und Trocknen mit Toluol aus und kristallisiert die aus dem Toluol sich abscheidenden Krusten wiederholt aus dem genannten Lösungsmittel um. Man gewinnt so das Frangula-Emodin in Form ziemlich langer, seideglänzender, orangeroter Nadeln vom Smp. 250°. Das früher schon beschriebene *Aloë-Emodin* bildet kleine orangegelbe Nadelchen vom Smp. 223 bis 224°.

<sup>1)</sup> Patentbl. 21, 1428. — <sup>2)</sup> Ann. chim. farm. 1900, S. 85—95. — <sup>3)</sup> Schweiz. Wochenschr. Chem. Pharm. 38, 45—49 und Arch. Pharm. 237, 699—704.

Beide Emodine lösen sich in verd.  $\text{NH}_3$  mit roter Farbe, in konz.  $\text{NH}_3$  lösen sie sich mit intensiv roter Färbung. Bringt man diese mit konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  erwärmten Emodine in W. und t.  $\text{NH}_3$ , so erhält man bei Frangula-Emodin eine kirschrote, bei Aloë-Emodin eine violette Färbung. Auch gegen  $\text{Ba}(\text{OH})_2$  zeigen die beiden Emodine ein verschiedenes Verhalten. Bei Aloë-Emodin erhält man mit konz.  $\text{NH}_3$  ein anhydrid unter Zusatz einiger Tropfen  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ein bei 120° schmelzendes Propionyl-derivat, das aus verd. A. schwefelgelblich wird. Analoge Behandlung von Frangula-Emodin führt zu Nadelchen vom Smp. 121 bis 122°. Mit Benzoylchlorid läßt sich aus Aloë-Emodin *benzoyl-Aloë-Emodin*,  $\text{C}_{15}\text{H}_7(\text{C}_6\text{H}_5\text{CO})_3\text{O}_5$  (hellcitronengelb, Smp. 235°), bereiten. Ein *Dibenzoyl-Frangula-Emodin*,  $\text{C}_{15}\text{H}_7(\text{C}_6\text{H}_5\text{CO})_3\text{O}_5$  (bräunlich gelbe Nadelchen, Smp. 225°), wird bei der Behandlung von Frangula-Emodin gewonnen. Beide Emodine sind demnach isomere Verbb. der Formel  $\text{C}_{15}\text{H}_{10}\text{O}_5$  und nicht  $\text{C}_{15}\text{H}_8\text{O}_5$ . Sn und HCl red.

O. A. Oesterle. Reduktionsversuche mit Aloë-Emodin<sup>1)</sup>. — Red. man Aloë-Emodin in Eisessigsäure, indem man das Ganze zum Sieden erhitzt und von Zeit zu Zeit HCl zufügt, so fällt nach vollendeter Reduktion aus dem W. einen hellgelben Niederschlag, der durch wiederholtes Waschen mit Eisessig in glänzenden, grünlich gelben Blättchen erhalten wird. Das so gewonnene *Reduktionsprod.* entspricht der Formel



unl. in P. Ä. Beim Erhitzen mit konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  erhält man eine grüne Färbung, konz. KOH löst das Reduktionsprod. in W. mit gelber Farbe, die Lsg. zeigt schwache grüne Fluorescenz, wird nach stündigem Stehen rot und scheidet violette Flocken ab. Nach Erhitzen bei 120° färbt es sich bei 180° dunkel und schmelzt bei 200°. Reduktion des Frangula-Emodins führt zu dem *Reduktionsprod.* Dasselbe bildet fast weiße Kristalle (aus sd. Toluol), sein Schmelzpunkt nicht ermittelbar, da es sich bei 230° dunkel färbt. Konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  löst es mit gelber Farbe und schwach grüner Fluorescenz, konz.  $\text{NH}_3$  löst es braungelblich.

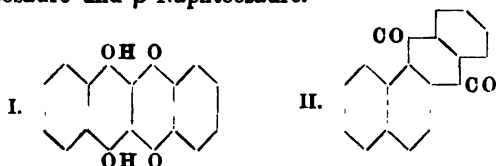
O. A. Oesterle. Oxydationsversuche mit Aloë-Emodin<sup>2)</sup>. — Anlaßt durch eine Mitteilung von Seel, der bei der Oxydation von Caroscher Säure ein Tetraoxymethylantrachinon erhalten hat, Vf. in einer vorläufigen Mitteilung Oxydationsversuche mit Aloë-Emodin in konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ -Lsg. mit  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  behandelte, ist ihm hierbei gelungen, neben einem rot gefärbten Kristall eine andere Prodd. zu erhalten, die alle weder kristallin noch analysenrein waren. Die Versuche werden deshalb fortgesetzt.

A. Tschirch. Neue Untersuchungen über die Abführung von Emodine<sup>3)</sup>. — Vf. weist darauf hin, daß in der

<sup>1)</sup> Schweiz. Wochenschr. Chem. Pharm. 38, 237—240. S. 581—583. — <sup>2)</sup> Pharm. Post 33, 560—563; Schweiz. Wochenschr. Pharm. 38, 490—493.

Drogen die purgierende Eigenschaft von den Emodinen herrührt, und zwar sind es weniger die freien Oxymethylanthrachinone als vielmehr die Substanzen, welche Oxymethylanthrachinone abspalten. Welcher Stoff die unangenehmen Nebenwirkungen bei der Aloë bedingt, ist noch nicht aufgeklärt, bei Frangularinde ist es ein Stoff von Fermentcharakter, bei Senna ein nicht näher charakterisiertes harziges Prod. Als Begleit-substanzen kommen bei den genannten Drogen gewisse Farbstoffe, das *Rhamnocitrin*,  $C_{18}H_{10}O_6$ , *Rhamnolutin*,  $C_{18}H_{10}O_6$ , und das *Rhamnochrysin*,  $C_{18}H_{12}O_7$ , vor, die zu den Oxymethylanthrachinonen gehören und keine abführende Wirkung besitzen. Im Harn findet sich Emodin nach Verabreichung emodinhaltiger Drogen, vermutlich als Ester. Um dieses nachzuweisen, kocht man den Harn mit KOH, säuert mit HCl an, äthert aus und schüttelt die äther. Fl. mit verd.  $NH_3$ . Bei Anwesenheit von Emodin färbt sich der  $NH_3$  mehr oder weniger tief kirschrot. Tr.

S. Gabriel und James Colman. Über die Konstitution der Naphtoylbenzoesäure, des Naphtanthrachinons und Naphtanthracens<sup>1)</sup>. — Dem Isoäthindiphtalid (Dioxynaphtacenchinon) kommt die Formel I zu. Es läßt sich in *Naphtacenchinon* überführen, und aus diesem erhält man durch KOH Benzoesäure und  $\beta$ -Naphtoësäure.

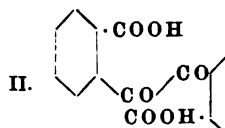
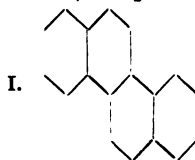


Es wären nun für das Isoäthindiphtalid noch andere Formeln möglich, denen die Chinonformel II entsprechen würde. Eine Verb. von genannter Zus. ist aber das von Elbs beschriebene *Naphtanthrachinon* (Smp. 168°), welches von dem Naphtacenchinon (Smp. 294°) durchaus verschieden ist. Das Naphtanthrachinon vom Smp. 168° ist eine  $\alpha\beta$ -Verb., denn die Naphtoyl-o-benzoesäure, aus der es durch Wasserentziehung entsteht, wird durch Überführung in  $\alpha$ -Naphtoësäure als  $\alpha$ -Naphtoyl-o-benzoesäure charakterisiert. Demnach ist auch das von Elbs aus Naphtanthrachinon mit Zn und  $NH_3$  gebildete *Naphtanthracen*,  $C_{18}H_{12}$ , eine  $\alpha\beta$ -Verb. Der experimentelle Teil der Arbeit enthält eine Verbesserung in der Darst. der  $\alpha$ -Naphtoyl-o-benzoesäure, die Beschreibung der Kalischmelze dieser Säure, welche zu  $\alpha$ -Naphtoësäure führt, und die Beschreibung der mit dem Naphtanthrachinon ausgeführten Kalischmelze, welche als Spaltungsprod. die  $\beta$ -Naphtoësäure liefert. Tr.

C. Graebe und F. Hönigsberger. Über die Oxydationsprodukte des Chrysens<sup>2)</sup>. — Nach Vffn. ist *Chrysen* eine Verb. aus 2 Naphtalinringen mit 2 gemeinschaftlichen C-Atomen (I). Liebermann erhielt bei der Oxydation mit  $KMnO_4$  aus Chrysochinon nur Phtalsäure, während von Bamberger und Burgdorf außer Phtalsäure noch eine andere, nicht näher charakterisierte Säure bei der Oxydation des Chrysochinons beobachtet wurde. Vff. erhielten nun bei der Oxydation des *Chrysochinons* eine *Diphtalylsäure* (II), indem beide Naphtalinringe in derselben

<sup>1)</sup> Ber. 83, 446—449. — <sup>2)</sup> Ann. Chem. 311, 257—275.

Weise verwandelt wurden. Wahrscheinlich entsteht also ein Dichinon oder Diketon, das dann durch weitere gespalten wird. Läßt man auf Chrysochinon Ätzkali und mittel einwirken, so findet folgende Rk. statt:  $C_{18}H_{10}O = C_{16}H_{11}COOK + CO_2$ .



Als Zwischenprod. bildet sich jedenfalls *Chrysoketon*,  $C_{16}H_{10}O$ .

Darst. des *Chrysochinons*,  $C_{18}H_{10}O_2$ , haben Vff. gut gepul. Eisessig und  $Na_2Cr_2O_7$  mehrere Stunden am Rückflußküh. viel Eisessig bzw. Toluol erhält man das Chrysochinon in Tafeln. Zur Trennung des Chinons von unangegriffenen man die  $NaHSO_3$ -Verb. des ersteren darstellen und dieses mit  $H_2SO_4$  zers. Das Chrysochinon schm. bei  $235^\circ$ , löst sich in  $H_2SO_4$  mit schön blauer Farbe und zeigt bei starker Verd. Lsg. ein charakteristisches Absorptionsspektrum. *Oxydation des Chinons und Chrysoketons zu Diphtalylsäure.* Kocht man Chinon mit verd.  $KMnO_4$ -Lsg. (10 g und 550 bis 600 ccm W.) in einem Rückflußkühler bis zur vollständigen Entfärbung, so erhält man ein geengtes Filtrat auf Zusatz von HCl die *Diphtalylsäure*, so erhält man ein geengtes Filtrat auf Zusatz von HCl die *Diphtalylsäure*, Mutterlauge von dieser Säure enthält Phtalsäure, das bei der Oxydation auftretende  $MnO_2$  viel unangegriffenes Chinon. Die *Diphtalylsäure* wird durch einige Salze, sowie Ester identifiziert:  $C_{16}H_8O_6K_2$ , farblos,  $C_{16}H_8O_6Ca + \frac{1}{2}H_2O$ , gelb gefärbte Kristalle. Mit  $CH_3COOH$  gibt die Säure den *Monomethylester*,  $C_{17}H_{12}O_6$ , farblos, Smp.  $174^\circ$ . *Dimethylester*,  $C_{18}H_{14}O_6$ , farblos, Smp.  $174^\circ$ . *Diäthylester*,  $C_{20}H_{18}O_6$ , farblos, Smp.  $190$  bis  $191^\circ$ . *Diacetylverb.*,  $C_{20}H_{18}O_8$ , farblos, bei  $234^\circ$  schm. Nadeln. Kocht man *Chrysoketon* mit verd.  $KMnO_4$ -Lsg. (10 g und 100 Tln. W.), so entsteht gleichfalls *Diphtalylsäure*. *Chrysochinon* mit  $PbO_2$  und trägt das innige Gemisch mit gutem Umrühren in ein auf  $225$  bis  $230^\circ$  erhitztes Gemisch von  $H_2O$  (4:1) ein, so erhält man eine Schmelze, deren Smp. nach dem Abstumpfen mit  $H_2SO_4$  konz. wird. Zu der eingeeengten Fl. fügt man dann mit Eis versetzte Mineralsäure, die kristallinisch ausgefällte Säure von etwas  $PbSO_4$  ab, mit  $Na_2CO_3$  und nochmaliges Ausfällen. Hierbei resultiert ein Gemisch von *Chrysensäure* und  *$\beta$ -Chrysensäure*, aus dem man durch Lösl. in Eisessig und vorsichtigen Zusatz von heißem W. die *Chrysensäure* (Smp.  $187$  bis  $189^\circ$ ) erhält. *Chrysensäureamid*,  $C_{10}H_7N$ , farblos, Kristalle (aus A.), Smp.  $169,5^\circ$ . Läßt sich nach der Hoffmann'schen Methode mit Br und NaOH in *2'-Amino-2-phenylnaphtylamin* (Smp.  $205^\circ$ ) überführen. Das *Chlorhydrat* dieses Amins,  $C_{16}H_{14}NCl$ , bildet farblose, bei  $205^\circ$  schm. Nadeln. Da bei der Oxydation des Chrysochinons die mutete Phenylnaphtalindicarbonsäure nicht isoliert werden konnte, haben Vff. versucht, dieselbe aus dem Chrysochinonoxin



Beckmannschen Umlagerung in derselben Weise darzustellen, wie Wegerhoff vom Phenanthrenchinonoxim zum Diphenimid und zur Diphenensäure gelangt ist. Das in der üblichen Weise bereitete *Chrysochinonoxim*,  $C_{18}H_{11}O_2N$ , Smp. 160 bis 161°, löst sich in konz.  $H_2SO_4$  mit violetter Farbe, bildet ein aus bronzefarbenen Nadeln bestehendes Na-Salz, das durch W. zers. wird. Läßt man auf dieses Chinonoxim Eisessig-HCl einwirken, so entstehen je nach der eingehaltenen Temperatur verschiedene Körper. Bei 100° bilden sich zwei isomere Amidosäuren (Smp. 220 bzw. 260°), bei 130 bis 140° entsteht neben der bei 260° schm. Amidosäure eine *Chrysoketencarbonsäure*,  $C_{18}H_{10}O_3 = C_{17}H_9O \cdot COOH$ , Smp. 283°, *Amidosäuren*,  $C_{18}H_{13}O_3N = NH_2CO \cdot C_{10}H_5 \cdot C_6H_4 \cdot COOH$  und  $COOH \cdot C_{10}H_6 \cdot C_6H_4 \cdot CONH_2$ , Smp. 220 bzw. 260°. Die Säure vom Smp. 260° ist in Form eines bei 145° schm. Acetylderivates in dem Rückstand enthalten, der nach Behandlung des Rk.-Prod. mit  $Na_2CO_3$  hinterbleibt.

Tr.

### Campherarten.

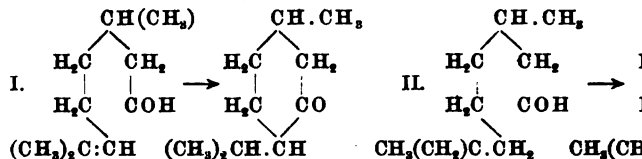
A. Haller und P. Th. Müller. Über die Molekularvolumina einiger Campherderivate<sup>1)</sup>. — Von einer großen Anzahl Campherderivate wurde das Molekularvol. aus den spez. Geww. der Lsgg. dieser Stoffe in Toluol bestimmt und die gefundenen Werte mit den nach Traube<sup>2)</sup> berechneten verglichen. Untersucht wurden *Benzylidencampher*, *Cuminalcampher*, *o-Methylbenzylidencampher*, *m-Methylbenzylidencampher*, *p-Methylbenzylidencampher*, *Benzylcampher*, *Cuminyllcampher*, *Äthylsaligenylcampher*, *m-Metoxybenzylcampher*, *p-Metoxybenzylcampher*, *Campher*, *Borneol*, *Camphocarbonsäuremethylester*, *Piperonalcampher*, *Piperonyllcampher*, *neutrales Succinat des Camphers*, *Camphersäuremethylester*. Aus den gefundenen Werten lassen sich Schlüsse auf die Zahl der im Mol. enthaltenen Ringe ziehen. Weitere Beobachtungen werden auch erlauben, aus den spez. Geww. der Lsgg. auf das Mol.-Gew. der Campherderivate zu schließen.

Stlm.

L. Bouveault. Rhodinol und Citronellol<sup>3)</sup>. — Gegen die allgemein angenommene und hauptsächlich auf die Untersuchungen Tie-manns sich gründende Anschauung, daß der durch Reduktion des Citronellals entstehende Alkohol,  $C_{10}H_{20}O$  (*Citronellol*), identisch ist mit dem im Rosen- und Pelargoniumöl vorkommenden Alkohol,  $C_{10}H_{20}O$  (*Rhodinol*), wendet sich Vf., gestützt auf das verschiedene Verhalten der korrespondierenden Aldehyde. *Rhodinal*,  $C_{10}H_{18}O$  (Oxydationsprod. des Rhodinols), lagert sich langsam in Menthon um; sofort und vollständig tritt diese Isomerisation ein, wenn man *Rhodinaloxim* mit Essigsäureanhydrid behandelt. Es entsteht dann nur Menthonoxim<sup>4)</sup>. *Citronellaloxim* geht bei gleicher Behandlung in das Nitril über, während Citronellal selbst sich langsam in Isopulegol umlagert. Nach Ansicht des Vf. kommt die bisher für Citronellal adoptierte Formel (I) dem *Rhodinal* zu, während für Citronellal die von Barbier und Léser vorgeschlagene Formel II zu-

<sup>1)</sup> Compt. rend. 130, 221—224. — <sup>2)</sup> Sammlung chem. Vorträge 1899, S. 273—275. — <sup>3)</sup> Bull. soc. chim. [3] 23, 458—463. — <sup>4)</sup> Compt. rend. 122, 737; vgl. JB. f. 1896, S. 1511.

trifft, aus welchen Formeln sich die oben erwähnten Üh veranschaulichen lassen.



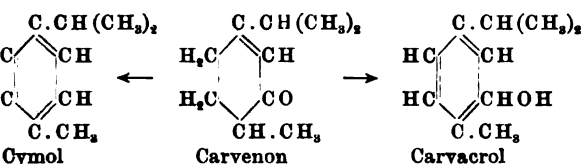
F. W. Semmler. Borneol und Isoborneol<sup>1)</sup>. — Gele Untersuchungen über Linalool<sup>2)</sup> machte Vf. die Beobachtung, daß tertiären Alkoholen unter geeigneten Bedingungen C hitzt man Isoborneol mit Zinkstaub auf 220°, so entsteht C<sub>10</sub>H<sub>18</sub>, und ein wasserstoffreicherer Körper, Sdp. 160 bis 150°. Um den wasserstoffreicheren Körper rein zu erhalten, Gemisch in Eisessig mit KMnO<sub>4</sub> oxydiert, wobei die für C charakteristische Säure C<sub>10</sub>H<sub>16</sub>O<sub>2</sub>, Smp. 63°, erhalten wurde. Der Körper wird durch Kristallisation aus A. in Blättern vom 162°, erhalten und ist ein Dihydrocamphen. Hieraus folgt Isoborneol ein tertiärer A. vorliegt. Borneol reagiert nicht Der dem Borneol entsprechende hydrierte Kohlenwasserstoff Reduktion von Pinhydrochlorid, das identisch ist mit mit Na und A. dargestellt. Das so erhaltene Dihydrocamphen etwa 155°, Sdp. 160 bis 162°, ist also mit dem Dihydro Isoborneol, Dihydroisocamphen genannt, nicht identisch. daß dem Borneol und Isoborneol verschiedene Kohlenstoffgründe liegen müssen.

L. Bouveault. Über die Umwandlung von Rhodinol — Barbier und Bouveault<sup>4)</sup> haben aus dem Oxyd Rhodinols zwei Semicarbazone vom Smp. 115 bis 116° erhalten. Vf. wendet sich in der vorliegenden Abhandlung Behauptung von Tiemann und Schmidt<sup>5)</sup>, das bei 186° carbazon sei das des r-Isopulegons, das durch Umlagerung Rhodinol zuerst entstandenen Rhodinals in Isopulegol und folgende Oxydation zu Isopulegon entstanden sei, und teilt des Semicarbazons vom Smp. 186° wie des daraus regenerierten, das die Zus. und Eigenschaften des l-Menthons, Sdp. 10 aufweist, womit aufs neue die Umwandlung des Rhodinols experimentell bewiesen ist. Die weitergehende Oxydation mit Chromsäure führte nach Barbier und dem Vf.<sup>6)</sup> adipinsäure, Smp. 84 bis 85°, und einer Säure vom Smp. nicht, wie früher angenommen wurde, α-Methyladipinsäure sondern r-β-Methyladipinsäure.

Arthur Lapworth. Die Konstitution des Camphers Abhandlung enthält theoretische Erörterungen über die C von Bredt und Perkin-Bouveault.

<sup>1)</sup> Ber. 33, 774—778. — <sup>2)</sup> Ber. 27, 2520; vgl. JB. f. <sup>3)</sup> Bull. soc. chim. [3] 23, 463—466. — <sup>4)</sup> Compt. rend. 122, 1896, S. 1511. — <sup>5)</sup> Ber. 30, 38; vgl. JB. f. 1897, S. 2210. — 122, 673; vgl. JB. f. 1896, S. 1505. — <sup>7)</sup> Chem. News 82, 197

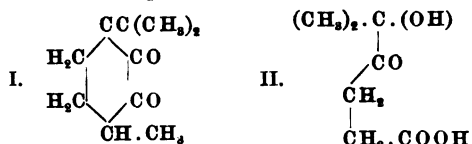
dt. Untersuchungen über die Konstitution des Camphers  
 Derivate. (VII. Abhandlung.) Über Einwirkung von Schwefel-  
 Campher und Camphandichlorid und über Aufspaltung des  
 ringes (mitbearbeitet von F. Rochussen und J. Monheim<sup>1)</sup>.  
 Sache, daß Campher durch Entziehung von  $H_2O$  in Cymol  
 ist, veranlaßte Kekulé, seine bekannte Campherformel auf-  
 e sowohl den Übergang in Cymol wie auch in Carvacrol er-  
 ist nun gelungen, zu zeigen, daß bei der Bildung des Cymols  
 als Zwischenprod. *Carvenon* auftritt, dem nach Tiemann  
 der<sup>2)</sup> die Formel I zukommt. Der Übergang von Campher  
 erklärt sich am einfachsten durch Annahme der inter-  
 midung von Dihydrocarvon, das nach dem Einfluß von Säuren  
 Carvenon übergeht, das mit  $P_2O_5$  Cymol liefert und bei der  
 Carvacrol bildet.



Dichlorcamphan entsteht in einer Ausbeute von 50 bis 60 Proz.  
 das bereits Marsh und Gardner<sup>3)</sup> und Marsh und  
<sup>4)</sup> in Händen gehabt haben, ohne seine Natur richtig zu er-  
*Carvenon aus Campher.* 200 g Campher werden mit 800 g  
 $H_2SO_4$  im Ölbad auf 105 bis 110° erhitzt, nach dem Erkalten  
 setzt und mit Dampf destilliert. Aus dem Destillat wurde  
 eine geringe Menge p-Xylylsäure,  $C_8H_{10}O_2$ , Smp. 162 bis  
 t. Das neutrale ölige Destillat wurde zunächst der fraktio-  
 n. unterworfen, wodurch jedoch eine quantitative Trennung  
 rs von Carvenon sehr schwer zu erreichen ist. Es wurde  
 nden, daß bei Zusatz von Phenol ein äquimol. Gemisch von  
 d Phenol, Sdp.<sub>14</sub> 92°, entsteht, das sich leicht von Carvenon  
 st. Auf diese Weise werden aus 1600 g Campher 290 g  
 Sdp.<sub>14</sub> 110 bis 111 g, gewonnen und 400 g Campher zurück-  
 e Eigenschaften dieses Campher-Carvenons zeigen vollständige  
 mung mit denjenigen des Carvon-Carvenons, Sdp.<sub>747</sub> 235 bis  
 0,932. Oxim, Smp. 90 bis 91°, liefert bei der Oxydation  
 tarsäure,  $C_8H_{10}O_4$ , Smp. 77 bis 78°. II. *Carvenon aus Di-*  
*ch.* Bei der Einw. von 225 g  $PCl_5$  auf 150 g Campher scheiden  
 unterkälte etwa 20 g *Dichlorcamphan*,  $C_{10}H_{16}Cl_2$ , Smp. 158°  
 Entw., aus. Aus den von den Kristallen abfiltrierten Mutter-  
 eden sich auf Zusatz von W. noch 185 g einer knetbaren  
 die nach dem Umkristallisieren aus A. den Smp. 157 bis 158°  
 . des Dichlorcamphans hatte, vielleicht aber nicht einheitlich  
 nw. von 90%iger  $H_2SO_4$  auf beide Dichlorcamphane liefert  
 k.-Prodd., Carvenon und ein bisher unbekanntes *Dichlor-*

Chem. 314, 369—396. — <sup>2)</sup> Ber. 31, 2895; JB. f. 1898, S. 2068.  
 Soc. J. 71, 285; JB. f. 1897, S. 2256. — <sup>4)</sup> Chem. Soc. J. 73, 852;  
 S. 2070.

camphan, Smp. 187 bis 188°, das bei längerer Einw. v falls in Carvenon übergeht. Das so erhaltene Carvenon ist frei und stimmt in seinen Eigenschaften mit dem ober jeder Beziehung überein. Auch bei der Einw. von k Campherchinon, wie sie von Manasse und Samuel<sup>1)</sup> findet die Bildung des Campherisochinons (I) unter A Camphoeanringes statt, da bei der Oxydation desselb  $\delta$ -oxylävlinsäure (II), Smp. 97 bis 98°, entsteht.



Ebenso geht die Umwandlung der Camphersäure in C Aufspaltung des Camphoeanringes vor sich. Bei dem Camphersäure in Isolauronolsäure findet eine Aufspaltu

ceanringes und gleichzeitig eine Wanderung der Grup

statt. Die gleichen Verhältnisse liegen vor bei der Ü Campheroxims in  $\beta$ -Campholensäure. Daher ist aus der oben genannten Verbb. ein Rückschluß auf die Konstituti nicht zulässig.

Richard William Allen. Der Maximaldruck dampfes<sup>2)</sup>. — Vf. hat den Dampfdruck des Camphers bei von 0 bis 80° bestimmt nach Methoden, die Vf.<sup>3)</sup> bei ein Arbeit über Naphtalin angegeben hat. Die erhaltenen R nicht unerheblich von den Werten ab, die Ramsay un mittelt haben. Die vom Vf. beobachteten Werte sind fo

Temperatur	Dampfdruck	Temperatur
Grad	mm	Grad
0	0,06	45
5	0,08	50
10	0,10	55
15	0,12	60
20	0,15	65
25	0,19	70
30	0,26	75
35	0,38	80
40	0,60	

A. Partheil und A. van Haaren. Der Einfluß de auf das Drehungsvermögen alkoholischer Campherlösunge bestimmung des Campherspiritus<sup>6)</sup>. — Da eine 10%ige A. (D. 0,8505) eine Drehung von 6,69°, eine ebenso st (D. 0,9007) eine solche von 6,59° (im 200 mm-Rohr) ha Wertbestimmung des Campherspiritus die Alkoholstärke

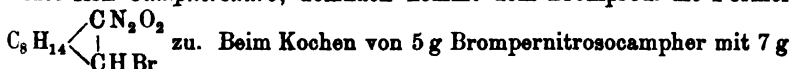
<sup>1)</sup> Ber. 31, 3260; vgl. JB. f. 1898, S. 2065. — <sup>2)</sup> Chem. Soc. — <sup>3)</sup> Daselbst, S. 404 ff. — <sup>4)</sup> Phil. Trans. 1884, I, 45; vgl. J. — <sup>5)</sup> Arch. Pharm. 238, 164—166.

gelassen werden. Ebenso weichen die Drehungsänderungen bei wechselndem Prozentgehalt nur sehr wenig voneinander ab, so daß man mit ausreichender Genauigkeit setzen kann: Prozentgehalt an Campher = 1,5152  $\cdot \alpha$ , wobei  $\alpha$  der im 200 mm-Rohr beobachtete Drehungswinkel ist. Das spez. Gew. des zur Herstellung des Campherspiritus verwendeten A. ist

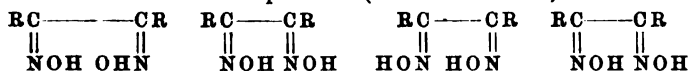
$\frac{100 - p}{100/d - 1,05 p}$ , worin  $p$  = Gewichtsprocente Campher,  $d$  = spez. Gew. des Campherspiritus ist. Siln.

Norman Leonard und H. Metcalfe Smith. Die polarimetrische Bestimmung von Campher in campherhaltigen Ölen<sup>1)</sup>. — Vff. haben das Drehungsvermögen des *Camphers* in Olivenölg., sowie in Lsg. von anderen Ölen bestimmt. Das angewandte Olivenöl (D. 0,916 66) zeigte im 200 mm-Rohr + 0,13° Drehung. Der Campher wurde mit solchem Olivenöl bei gewöhnlicher Temperatur, bis vollkommene Lsg. eingetreten war, digeriert. Als spez. Drehung des Camphers in Olivenöl ergab sich + 54°. Landolt hat als annähernden Wert für die absolute spez. Drehung des Camphers + 55,4° ermittelt. Ein Grad der Drehung im 200 mm-Rohr entspricht ziemlich genau 1 Proz. Campher. Vff. haben für andere Öle folgende Drehung konstatiert: Rapsöl — 0,16° und — 0,3°, Sesamöl + 1,6°, zwei Proben fluorescierender Mineralöle + 0,12° und + 0,42°. Tr.

Francesco Angelico und G. Montalbano. Über die Dioxime des Camphers<sup>2)</sup>. — Durch Einw. von Brom auf eine gut gekühlte Lsg. von *Pernitrosocampher* in HBr-Eisessig erhält man die beiden isomeren, durch ihre verschiedene Löslichkeit in A. trennbaren *Isobrompernitrosocampher*, Smp. 114° bzw. 67°. Das hoch schm. Isomere geht durch Behandlung mit Alkali in das niedriger schm. über. Mit Jodäthyl bei Ggw. von Na-Alkoholat liefert *Isobrompernitrosocampher* eine Fl., unl. in Alkali, wahrscheinlich den *Äthylester*; mit konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> entsteht aus beiden Isomeren unter N<sub>2</sub>O-Entw. *Isocamphenon*. *Oxim*, C<sub>10</sub>H<sub>15</sub>ON, citronengelbe Kristalle, Smp. 168°; *Semicarbazon*, C<sub>11</sub>H<sub>17</sub>ON<sub>2</sub>, gelbes Pulver, Smp. 233° unter Zers. Bei der Oxydation von *Isobrompernitrosocampher* mit KMnO<sub>4</sub> bildet sich *Camphersäure*, demnach kommt dem Bromprod. die Formel



NH<sub>2</sub>OH.HCl, 50 ccm A. und 10 g KOH entsteht neben einem nicht näher untersuchten Körper, Smp. 208°, das *Campher-β-dioxim*, Smp. 219 bis 220°; beim Erhitzen der Bromverb. mit NH<sub>2</sub>OH.HCl und Na-Acetat in wäss. Lsg. bilden sich *Campher-α-dioxim*, Smp. 186 bis 187°, *Campher-γ-dioxim* (?) und *Campher-δ-dioxim*, Smp. 244 bis 245° unter Zers.; *Benzoylverb.* des Campher-δ-dioxims, C<sub>24</sub>H<sub>34</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub>, Smp. 188°. Auch der gewöhnliche Bromcampher liefert beim Behandeln mit NH<sub>2</sub>OH.HCl und Na-Acetat das α- und δ-Campherdioxim. Somit sind die vier theoretisch möglichen Dioxime des Camphenons (eines α-Diketons)



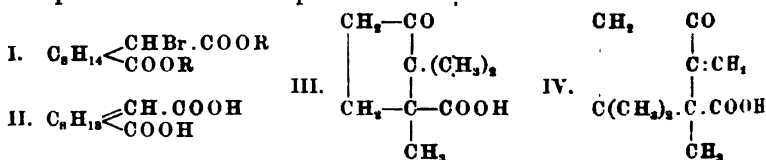
zum ersten Male dargestellt.

Siln.

<sup>1)</sup> Analyst 25, 202—203. — <sup>2)</sup> Accad. dei Lincei Rend. [5] 9, II, 47—51; Gazz. chim. ital. 30, II, 283—300.

Arthur Lapworth und Edgar M. Chapman. Einwirkung von rauchender Salpetersäure auf  $\alpha$ -Dibromcampher<sup>1)</sup>. — Es wurde die bereits von Kachler und Spitzer<sup>2)</sup> untersuchte Einw. von rauchender  $\text{HNO}_3$  auf *Dibromcampher* näher studiert. Die Rk. ist äußerst heftig und muß durch Kühlen gemäßigt werden. Nach Beendigung der Rk. wird mit W. verd. und die wäss. Schicht von der öligen getrennt. Aus der wäss. Lsg. wurden isoliert: *Dibromcampholid*, Smp. 105°, und die schon früher<sup>3)</sup> von den Vfn. beschriebene Verb.  $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_6\text{N}_2$ , Smp. 93 bis 94°, sowie in geringer Menge eine Substanz, die der wäss. Lsg. mit Chlf. entzogen wurde und wahrscheinlich ein *Lacton* darstellte. Beim Behandeln mit wäss. KOH entsteht daraus eine *Säure*,  $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}_4$ , Smp. 177°, unl. in W. Die Säure ist gesättigt, addiert kein Brom und wird von  $\text{KMnO}_4$  nicht oxydiert. Wird sie mit starken Säuren auf 180° erhitzt oder damit destilliert, so erleidet sie eine eigenartige Umwandlung in Trimethylbenzoesäure,  $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{COOH}$ .  $(\text{CH}_3)_3$ , Smp. 167 bis 168°, die durch Abbau zu Trimethylbenzol,  $\text{C}_6\text{H}_5$ , Smp. 174 bis 176°, Tribromtrimethylbenzol,  $\text{C}_6\text{H}_2\text{Br}_3$ , Smp. 242 bis 243°, als solche charakterisiert wurde. Der in W. unl. Anteil des Oxydationsprod. besteht neben etwas *Dibromcampholid* aus einem Gemisch von viel *Homocamphoronsäure* und wenig *Camphoronsäure*. Die Trennung dieser Säuren gelingt, wenn auch nur unvollkommen, mit Hilfe der Ba- und Cu-Salze. Isocamphoronsäure wurde nicht nachgewiesen. *Stm.*

Arthur Lapworth. Derivate des Cyancamphers und der Homocamphersäure<sup>4)</sup>. — Die Annahme Perkins und Bouveaults von der Existenz eines Tetramethylenringes im Campher wird durch die Ergebnisse der vorliegenden Untersuchung auf Grund folgender theoretischer Erörterung widerlegt:  $\alpha$ -Bromhomocamphersäureester (I) spaltet beim Behandeln mit Chinolin HBr ab unter Bildung von Dehydrocamphersäure (II). Die Säure selbst oxydiert sich mit  $\text{KMnO}_4$  zu Oxalsäure. Camphoronsäure und Camphononsäure.

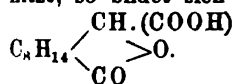


Da Camphononsäure nach Untersuchungen von Lapworth und Chapman<sup>5)</sup> bei der Oxydation Camphoronsäure liefert, so kommt ihr die Formel III oder IV zu, und die Dehydrocamphersäure muß an der Stelle der Gruppe  $>\text{CO}$  die Gruppe  $>\text{C}=\text{CH} \cdot \text{COOH}$  haben, mithin dieselbe Stellung wie die Gruppe  $=\text{CH} \cdot \text{COOH}$  in der Camphersäure. Daraus folgt auch, daß die Carboxylgruppen der Camphersäure sich nicht in der Stellung  $\text{HOOC} \cdot \text{C} \cdot \text{C} \cdot \text{COOH}$ , sondern  $\text{HOOC} \cdot \text{C} \cdot \text{C} \cdot \text{C} \cdot \text{C} \cdot \text{COOH}$  befinden, mithin die Annahme eines Tetramethylenringes im Campher unzulässig ist. *Cyancampher* wurde nach der etwas modifizierten Methode

<sup>1)</sup> Chem. Soc. J. 77, 309—317. — <sup>2)</sup> Monatsh. Chem. 4, 554; JB. f. 1873. S. 998. — <sup>3)</sup> Chem. Soc. J. 75, 992; JB. f. 1899, S. 1104. — <sup>4)</sup> Chem. Soc. J. 77, 1053—1071. — <sup>5)</sup> Daselbst 75. 989; JB. f. 1899, S. 1104.



von Bishop, Claisen und Sinclair<sup>1)</sup> aus Hydroxymethylenecampher dargestellt. Wird Cyancampher mit einer alkalischen Lsg. von Na-Hypochlorit versetzt, so bildet sich *Chlorcyancampher*,  $C_{11}H_{14}ONCl$ , unl. in W., wl. in P.Ä., l. in den anderen Lösungsmitteln, Smp. 98 bis 100°. *Bromcyancampher*,  $C_{11}H_{14}ONBr$ , analog dargestellt, Smp. 74 bis 75°. Werden die Halogenderivate des Cyancamphers mit alkoh. KOH erhitzt, so bildet sich Cyancampher und *Homocamphersäure*, Nadeln (aus Nitrobenzol), Smp. 234°; mit 40%igem wäss. KOH erhitzt, entsteht Cyancampher und  $\alpha$ -*Homocamphorsäure*,  $HOOC \cdot C_8H_{14} \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH_2$ , Prismen aus A., Smp. 209 bis 210° unter Zers. *Homocamphersäuredianilid*,  $C_{23}H_{28}O_2N_2$ , Smp. 220 bis 221°, ll. in Chlf., ziemlich ll. in heißem Aceton. Wird Homocamphersäure mit Brom auf 140° erhitzt, so tritt Rk. ein, die entstehenden Prodd. sind aber schwierig zu reinigen. Wird in Ggw. von  $PBr_3$  bromiert und das Rk.-Prod. nacheinander mit A., Diäthylanilin bei 180 bis 185° und mit alkoh. KOH bei etwa 80° behandelt, so entsteht ein mit Wasserdampf flüchtiges *Lacton*, Smp. 146° (aus Essigsäure), nicht identisch mit Campholid.  $\alpha$ -*Monobromhomocamphersäure*,  $COOH \cdot C_8H_{14} \cdot CHBr \cdot COOH$ , entsteht beim Behandeln von  $\alpha$ -Homocamphersäuredichlorid (aus der Säure mit  $PCl_5$  erhältlich) mit Brom auf dem Wasserbade, Smp. sehr unscharf bei 186 bis 190°, ll. in Chlf. und Bzl. Wird der Diäthylester dieser Säure mit Diäthylanilin auf 170° erhitzt, so bildet sich Bromäthyl und der Ester der *Homocamphansäure*,



Die Säure selbst wird auch erhalten, wenn man

die wäss. Lsg. des Na-Salzes der Bromhomocamphersäure erwärmt, glänzende Nadeln, Smp. 161 bis 162°, ziemlich ll. in W., Bzl., Chlf., Aceton, A. Beim Erhitzen des Diäthylesters der Bromhomocamphersäure mit Chinolin 5 Min. auf 210° und darauf 2 Stdn. auf 190° bildet sich in guter Ausbeute Dehydrocamphersäure (siehe oben), l. in A., Essigsäure, unl. in Bzl., Chlf., P.Ä., W., Smp. 190 bis 191°, entfärbt leicht Bromlsg. Wird von  $KMnO_4$ -Lsg. nach 40 Stdn. oxydiert. Die Oxydationsprodd. sind Oxalsäure und Camphononsäure (siehe oben), Smp. 226 bis 227° (aus Bzl. und P.Ä.). *p*-*Bromphenylhydrazon* der Camphononsäure, Smp. 193 bis 194°. *Oxim*,  $C_9H_{15}O_3N$ , Smp. 177 bis 178°. Außerdem entsteht etwas Camphoronsäure infolge weitergehender Oxydation der Camphononsäure.

*Stlm.*

J. Minguin. Spaltung des r-Benzylidenamphers. Isomorphismus der beiden aktiven Komponenten<sup>2)</sup>. — Zur Spaltung des r-Benzylidenamphers in seine aktiven Komponenten wurde die bekannte Methode, Aufheben der Übersättigung durch Eintragen eines aktiven Kristalles in die Lsg., angewandt. In Toluollsg. führte dieselbe zum Ziel, nicht in alkoh. Lsg. Die aktiven *Benzylidenampher* werden so in zwei verschieden stark drehenden Modifikationen erhalten,  $\alpha_D + 178^\circ$  bzw.  $+ 310^\circ$  und  $- 262^\circ$  bzw.  $- 130^\circ$ , während Benzylidenampher  $\pm 430^\circ$  besitzt. Es liegt also Isomorphismus vor, d. h. in einem und demselben Kristall kann d- oder r-Benzylidenampher nichtracemisiert in veränderlichen

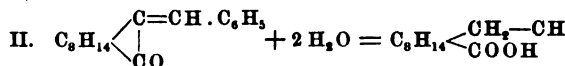
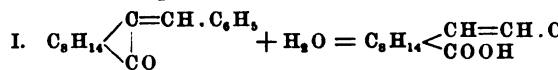
<sup>1)</sup> Ann. Chem. 281, 351; JB. f. 1894, S. 1739. — <sup>2)</sup> Compt. rend. 130, 510–513.

Verhältnissen vorkommen, eine Annahme, die sich durch die bestätigte. Die Smpp. der aktiven Komponenten zeigen Ähnlichkeiten. Die d- oder l-Kristalle beginnen bei 77° (Smp. erweichen und schm. bei 82 bis 85 bis 90°, manche glatt des aktiven Benzylidencamphers). Künstliche Gemische von l-Benzylidencampher zeigen dieselben Erscheinungen. Nach achteten Erscheinungen könnte man an Pseudoracemie oder wirkliche Racemie für rein kristallographisch ansehen.

A. Haller und J. Minguin. Einwirkung von Brom auf r-Benzylidencampher, Monobrombenzylcampher, r-Benzylsäure und r-Phenylxyhomocampholsäure<sup>1)</sup>. — Läßt man Benzylidencampher in der Kälte 300 g HBr-Eisessig einwirken, so erhält sich nach 4 bis 6 Wochen weiße Kristalle von Monobrom-

$C_8H_{14} \begin{array}{l} \diagup CO \\ | \\ CH \cdot CHBr \cdot C_6H_5 \end{array}$ , aus, Smp. 146°, ll. in Ä., l. in A.

in W.,  $\alpha_D + 53,3^\circ$  (in Ä.). Erhitzt man dagegen Benzylidencampher auch Monobrombenzylidencampher mit HBr-Eisessig auf 100° unter Druck, so entstehen Benzylidencampholsäure (I),  $C_{17}H_{24}O_2$ , Masse, und r-Phenylxyhomocampholsäure (II),  $C_{17}H_{24}O_2$ ,  $\alpha_D + 68,6^\circ$  (in Ä.). Methyläther,  $C_{17}H_{22}O_2$ ,  $CH_3$ , aus dem  $CH_3J$  erhältlich, Smp. 105°,  $\alpha_D + 66,4^\circ$  (in Toluol).



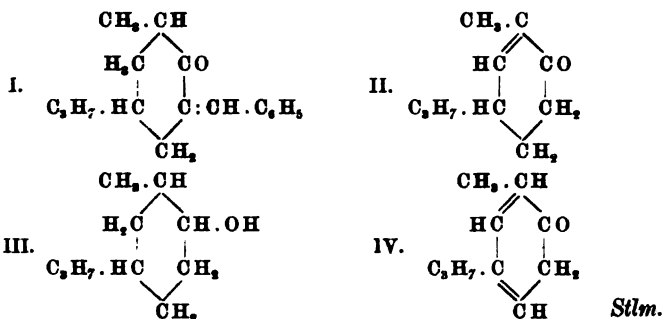
Wird r-Phenylxyhomocampholsäure mit HCl und Methyläther so resultiert ein Ester,  $C_{18}H_{24}O_2$ , Sdp.<sub>15</sub> 205 bis 210° (Toluol), der beim Verseifen Benzylidencampholsäure liefert. Der Ester entsteht auch aus dem Ag-Salz letzterer Säure und bei der Bildung der beiden Säuren aus Benzylidencampher nach stehenden Gleichungen erklärt.

A. Étard. Über die Oxydation durch Wasserstoffabsorption (Ferricyanide. Oxydation des Camphers<sup>2)</sup>). — Ferricyanid wirkt allgemein als „schwache Oxydationsmittel“. Sie wirken in der Wasserstoff abspaltend, wie z. B. beim Nicotin und anderen Verbindungen. Diese Anschauung ist jedoch irrig, denn, wie Verf. vermuthet, Ferricyanalkali auch glatt Campher zu Camphersäure oxydirt, eine Rk., bei der bisher nur sogenannte starke Oxydationsmittel zu Ziele führten. Deshalb ist es unrichtig, die Ferricyanide als schwache Oxydationsmittel zu betrachten. Überhaupt darf man nicht von schwachen und starken Oxydationsmitteln sprechen, da die Wirkung eines Oxydationsmittels abhängig ist von der Konstitution des Oxydationsmittels und des zu oxydierenden Körpers.

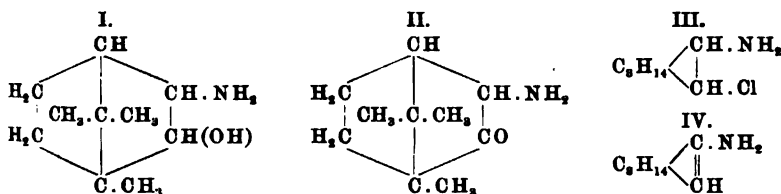
Enrico Rimini. Über den Isocampher<sup>3)</sup>. — Dihydronorcampher läßt sich mit Benzaldehyd bei Ggw. von Alkali zu Benzyl-

<sup>1)</sup> Compt. rend. 130, 1362—1366. — <sup>2)</sup> Daselbst, S. 569—600. — <sup>3)</sup> Atti dei Lincei Rend. [5] 9, 1, 160—163. — <sup>4)</sup> Daselbst [5] 5, 1, 160—163.

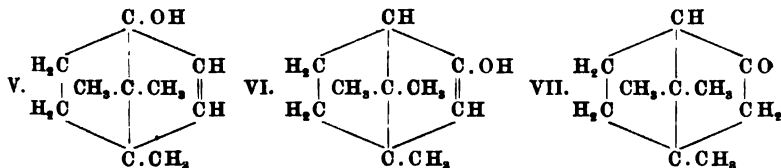
campher,  $C_{10}H_{16}O \cdot CH \cdot C_6H_5$ , kondensieren, weiße Nadeln, Smp.  $217^\circ$ , wl in heißem A., dem die Formel I zukommen dürfte. Da die im Dihydroisocampher demnach enthaltene Gruppe  $-CO-CH_2-$  sich auch im Isocampher, Tetrahydroisocampher und Isocamphenon finden dürfte, kommen für diese die Formeln II, III und IV in Betracht.



P. Duden und A. C. Macintyre. Über das Camphenamin und den  $\beta$ -Isocampher<sup>1)</sup>. — *Amidoborneol* (I), durch Reduktion von Amidocampher (II) erhältlich, existiert wegen des asymm. Kohlenstoffatoms in einer  $\alpha$ - und einer  $\beta$ -Modifikation. Direkt spaltet es nur schwierig  $H_2O$  ab; mit  $PCl_5$  entsteht jedoch *Chlorcamphanamin* (III), das leicht  $HCl$  abspaltet unter Bildung von *Camphenamin* (IV), das noch das Kohlenstoffskelett des Camphers hat. Sein Chlorhydrat zers. sich beim Erwärmen nicht unter  $NH_4Cl$ -Abspaltung und Bildung eines Kohlenwasserstoffs.



Mit  $HNO_3$  entsteht infolge Wanderung der OH-Gruppe an das benachbarte Kohlenstoffatom ein tertiärer A. (V),  $\beta$ -Isocampher, anstatt des dem Amin entsprechenden A. (VI), der sich spontan in Isocampher (VII) umlagern müßte.  $\beta$ -Isocampher ist physikalisch dem gewöhnlichen Campher sehr ähnlich, besitzt aber keine Ketoneigenschaften.

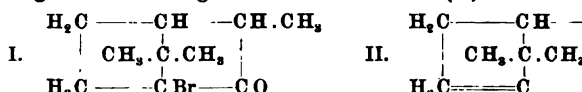


*Experimentelles.*  $\beta$ -Amidoborneol, durch Reduktion von Amidocampher mit Na und feuchtem Ä. erhalten, Smp.  $166^\circ$ , Sdp.<sub>761</sub>  $262^\circ$ ,  $[\alpha]_D^{18} -62^\circ 28'$  (in Methylalkohol), l. in Ä., beständig gegen Na-Alkoholat. *Aurat*, Nadeln

<sup>1)</sup> Ann. Chem. 313, 59—79.

aus Chlf., Smp. 227°. *Platinat*, Blättchen, zers. sich bei 227°. Blättchen aus W., Smp. 211°. *Monoacetyl-β-amidoborneol*, Smp. 130°. Durch Einw. von  $\text{PCl}_5$  bei Ggw. von  $\text{POCl}_3$  auf bildet sich *Monochlorcamphenamin*,  $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{NCl}$ . *Chlorhydrat*,  $\text{HCl}$ , Nadeln aus W., Smp. 255°. *Pikrat*,  $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{NCl} \cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ , zers. sich bei 190 bis 191°. *Platinat*,  $(\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{NCl})_2\text{H}_2\text{PtCl}_6$ , zers. sich bei 190 bis 191°. Wird das Chlorhydrat erst in saurer, dann in alkalischer Lösung dampf destilliert, so bildet sich *Camphenamin*,  $\text{C}_{10}\text{H}_{17}\text{N}$ , liches Öl, D.<sup>20</sup> 0,9399, Sdp.<sub>748</sub> 205 bis 207°, Sdp.<sub>300</sub> 160 bis 161°.  $[\alpha]_D^{18} - 4^\circ 9'$  (in Methylalkohol), wirkt physiologisch schwächer wie Vinylamin; bildet ein öliges *Dibromid*; g. in Äther, in  $\text{H}_2\text{O}$  unlöslich. Handelt man mit  $\text{HCl}$  im Überschuß wieder in das Chlorhydrat über, zieht an der Luft  $\text{CO}_2$  an. *Chlorhydrat*, Smp. 250°, wl. in W., sublimiert. *Platinat*,  $(\text{C}_{10}\text{H}_{17}\text{N})_2\text{H}_2\text{PtCl}_6$ , zers. sich bei 267 bis 268°, wl. in W. *Aurat*, Nadeln, zers. sich bei 158°. *Nitrat*, Blättchen aus W., zers. sich bei 198 bis 199°. *Sulfat*, Blättchen aus W., zers. sich bei 272°. *Zinksalz*,  $(\text{C}_{10}\text{H}_{17}\text{N}_2)_2\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot \text{ZnSO}_4 + 6\text{H}_2\text{O}$ , Blättchen aus W., zers. sich bei 272°. *Acetylcamphenamid*,  $\text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$ , kurze Stäbchen, Smp. 100°. *Champhenylharnstoff*,  $\text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH}_2$ , Prismen, Smp. 190°. Wird Camphenamin in saurer Lsg. mit  $\text{NaNO}_2$  behandelt, so bildet sich das kristallisierte Nitrit des Camphenamins, das sich beim Erwärmen unter N-Entw. in ein hauptsächlich aus  $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}$ , bestehendes Öl zers.  $\beta$ -Isocampher entsteht durch Handeln von Camphenaminsulfat mit  $\text{NaNO}_2$ , Nadeln, Smp. 112 bis 113°,  $[\alpha]_D^{20} + 4^\circ 33'$  (in Methylalkohol), l. in den organischen Lösungsmitteln.  $\text{Br}$  und  $\text{HBr}$ , reagiert nicht mit Semicarbazid,  $\text{NH}_2\text{OH}$  u. *Phenylcarbaminsäureester des β-Isocamphers*,  $\text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{NH} \cdot \text{CO}$ , Nadeln aus Methylalkohol, Smp. 112°.

Hans Czerny. Über Fenchon<sup>1)</sup>. — Nach Wallach's Untersuchungen zeigt das Fenchon und seine Derivate große Ähnlichkeit mit Campher. Vf. hat untersucht, ob das gleiche auch von den bekannten Halogenderivaten des Fenchons gilt. Fenchon wird unter gewöhnlichem Druck nur schwer bromieren. Wird es dagegen unter Druck auf dem Wasserbade 20 Stdn. erhitzt, so ergibt guter Ausbeute *Bromfenchon*,  $\text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{BrO}$ , Sdp.<sub>28</sub> 131 bis 132°,  $n_D^{20}$  1,348,  $n_D^{25}$  1,51013, gibt weder ein Oxim noch Semicarbazid.  $\text{Ag}_2\text{O}$  bei 130 bis 140° nicht angegriffen; beim Kochen mit  $\text{H}_2\text{O}$  und Eisessig wird Fenchon regeneriert. Wird Bromfenchon mit  $\text{KOH}$  gekocht, so entsteht *Fencholensäure*,  $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}_2$ , Sdp.<sub>1</sub> 147 bis 148°,  $n_D^{20}$  1,4734, D.<sup>22</sup> 1,008. Amid, Smp. 113 bis 114°. *Hydrat*, Smp. 97 bis 98°. Vf. schreibt dem Bromfenchon Formel I zu, die bei den gezwungen die Bildung der Fencholensäure (II) erklärt.



<sup>1)</sup> Ber. 33, 2287—2294. — <sup>2)</sup> Ann. Chem. 259, 324; vgl. JH. — <sup>3)</sup> Sämtliche Vakuumdestillationen wurden im Wasserstoffstrome ausgeführt.

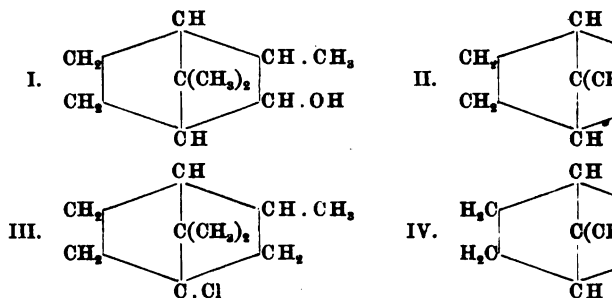
Die Rk. ist analog der Bildung von  $\alpha$ -Campholensäure aus  $\beta$ -Dibromcampher. Fencholensäure löst sich leicht in konz.  $H_2SO_4$ . Wird diese Lsg. auf Eis gegossen, so fällt quantitativ eine isomere Verb., Smp. 77° (aus Ligroin), aus, die keine sauren Eigenschaften mehr besitzt. — Werden 100 g Fenchon in 90 g  $PCl_5$  gelöst und wird allmählich bei 30 bis 40° 250 g Br zutropft, so bildet sich *Tribromfenchon*,  $C_{10}H_{15}Br_3$ , Sdp.<sub>18</sub> 181 bis 186 (unter geringer Zers.). Durch Reduktion daraus den zugehörigen Kohlenwasserstoff, *Fenchon*, zu erhalten, gelang nicht. Beim Kochen mit Eisessig und Zinkstaub bildete sich *Bromfenchon*,  $C_{10}H_{15}Br$ , Smp. 115 bis 116° (aus A.), das dem durch Einw. von  $PCl_5$  auf Fenchon erhaltenen Chlorfenchon<sup>1)</sup> entspricht.

*Silm.*

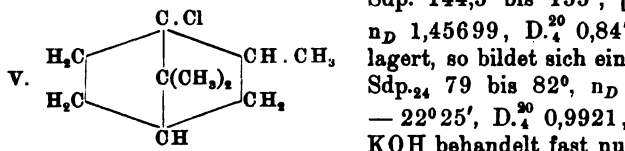
J. Kondakow und E. Lutschinin. Zur Frage der Isomerisation in der Mentholreihe<sup>2)</sup>. — Die von Kondakow<sup>3)</sup> an Carvomenthol und Menthomenthol beobachtete Erscheinung, daß Halogenwasserstoffsäuren und Halogenphosphor anstatt sekundäre, tertiäre Verbb. liefern, wurde nunmehr auch am *Fenchylalkohol* beobachtet. — *r-Fenchon*, aus Fenchelöl, zeigte Sdp.<sub>783</sub> 194°, Smp. 6°,  $n_D$  1,46237,  $D_4^{21}$  0,9449,  $\alpha_D + 58^\circ 37'$ ; ein anderes Präparat hatte Sdp. 191 bis 192°,  $n_D$  1,46316,  $D_4^{21}$  0,9448,  $\alpha_D + 59^\circ 14'$ . Der nach Wallach mit Na und A. daraus dargestellte *Fenchylalkohol* hatte Smp. 45°, Sdp.<sub>784</sub> 201 bis 201,5°,  $[\alpha]_D - 13^\circ 50'$ . Die Verschiedenheiten der Angaben über den Smp. und das Drehungsvermögen des Fenchylalkohols hängen wahrscheinlich mit der teilweisen Racemisation zusammen. Neben dem festen Fenchylalkohol entstehen geringe Mengen flüssiger Prodd., Sdp.<sub>783</sub> 199°,  $D_4^{18}$  0,9565,  $n_D$  1,476151,  $[\alpha]_D + 1^\circ 57'$ . Das nach Wallach<sup>4)</sup> mit  $PCl_5$  aus Fenchylalkohol bereitete *Fenchylchlorid* war nicht einheitlich, Sdp.<sub>13</sub> 45 bis 85°; es besteht aus einem Gemisch von Fenchon und Fenchylchlorid,  $D_4^{20}$  0,9268,  $[\alpha]_D - 16^\circ 27'$ . Bei der Behandlung von Fenchylalkohol bei Zimmertemperatur mit konz. HCl setzte sich nicht aller Fenchylalkohol um, deshalb wurde auf dem Wasserbade erwärmt; das so dargestellte Fenchylchlorid hatte Sdp.<sub>15</sub> 79 bis 83°,  $D_4^{20}$  0,9835,  $n_D$  1,47566,  $[\alpha]_D^{20} - 26^\circ 23'$ . Als Nebenprod. entstehen geringe Mengen höher sd. Verbb., Sdp.<sub>15</sub> 82 bis 105°. In größeren Mengen entsteht letzteres beim Erhitzen von Fenchylalkohol mit HCl auf 150°; es ist ein *Dichlorid*,  $C_{10}H_{15}Cl_2$ , Sdp.<sub>13</sub> 95 bis 110°,  $D_4^{18}$  1,0021,  $n_D$  1,48702,  $[\alpha]_D - 16^\circ 51'$ , dessen Bildung durch Sprengung der im Fenchylchlorid angenommenen Diagonalbindung zu erklären ist. Das aus dem nach Wallach dargestellten Fenchylchlorid durch alkoh. KOH im Wasserbade regenerierte *Fenchon* hatte Sdp.<sub>784</sub> 154 bis 158°,  $D_4^{20}$  0,8654,  $n_D^{20}$  1,46890,  $[\alpha]_D^{20} - 25^\circ$ . Außerdem wurde ein nicht umgesetztes *Fenchylchlorid*, Smp. 78 bis 79°, erhalten, das im Geruch an Bornylchlorid erinnerte. Das mit HCl erhaltene Fenchylchlorid lieferte bei der Zers. mit alkoh. KOH auf dem Wasserbade dieselben Prodd., nur weniger Fenchon und mehr kristallisiertes Fenchylchlorid. Bei 150° mit alkoh. KOH behandelt wird alles Fenchylchlorid zers., das dabei entstehende Fenchon hat Sdp. 147 bis 156°,  $D_4^{19}$  0,8488,

<sup>1)</sup> Chem. Soc. J. 71, 1156 u. 74, 704. — <sup>2)</sup> J. pr. Chem. [2] 62, 1—30. — <sup>3)</sup> Dasselbst [2] 60, 257; JB. f. 1899, S. 1996; Ber. 28, 1618; vgl. JB. f. 1895, S. 2017. — <sup>4)</sup> Ann. Chem. 263, 149; vgl. JB. f. 1891, S. 759.

$n_D$  1,45809,  $\alpha_D^{19}$  —  $8^\circ 18'$ . Nach diesen Beobachtungen alkohol (I) isomere Fenchylchloride, das kristallisierte (II) lich sekundär, das flüssige, mit alkoh. KOH leicht zers nisch tertiärer Chloride (III bis V).



Die Konstitution der sich daraus durch HCl-Abspaltung isomeren Fenchene ergibt sich leicht aus obigen Formeln. V vorliegen, soll durch Oxydation ermittelt werden. Wir



Sdp. 144,5 bis 155°,  $n_D$  1,45699,  $D_4^{20}$  0,844, lagert, so bildet sich ein Sdp.<sub>24</sub> 79 bis 82°,  $n_D$  —  $22^\circ 25'$ ,  $D_4^{20}$  0,9921, KOH behandelt fast nu 144 bis 155°,  $D_4^{20}$  0,8453,  $n_D$  1,45559,  $[\alpha]_D$  —  $16^\circ 25'$  tertiäres Chlorid anzusprechen ist. Bei der Oxydation Ag<sub>2</sub>O liefert es *Isofenchylalkohol*, Smp. 65°. *Fenchylbromid* quantitativ aus Fenchylalkohol und HBr, Sdp.<sub>11</sub> 92 bis 93°,  $n_D$  1,49880,  $[\alpha]_D^{19,5}$  —  $43^\circ 17'$ . In geringer Menge bildet Versuchstemperatur ein bei der Dest. im Rückstande ver *bromid*, C<sub>10</sub>H<sub>18</sub>Br<sub>2</sub>, Smp. 49° (aus A.). Das mit alkoh. KO bromid dargestellte *Fenchen* wurde in zwei Fraktionen zerl bis 144,5,  $D_4^{20}$  0,8394,  $n_D$  1,45129,  $[\alpha]_D$  —  $49^\circ 59'$ . 2. 155°,  $D_4^{20}$  0,8478,  $n_D$  1,45699,  $[\alpha]_D$  —  $31^\circ 53'$ . Das au 147 bis 155°, und HBr gewonnene *Fenchylbromid* hatte bis 91,5°, Sdp.<sub>18</sub> 93 bis 94°,  $D_4^{20}$  1,2170,  $n_D$  1,49665, Die auf verschiedenem Wege erhaltenen Fenchylbromid sich aber nur durch ihr Drehungsvermögen. Das aus le erhaltene Fenchen hat Sdp. 143 bis 155°,  $D_4^{20}$  0,8440,  $[\alpha]_D$  —  $26^\circ 19'$ . Die Eigenschaften des Fenchens haben si Durchgang durch die HBr-Verb. zugunsten den niedrig verändert, was, wie durch besondere Versuche gezeigt isomerisierende Wirkung des alkoh. KOH zurückzuführen

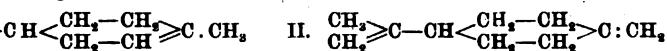
P. Genvresse. Über einen neuen Terpenalkohol vate<sup>1)</sup>. — Läßt man auf Pinen nitrose Dämpfe oder

<sup>1)</sup> Compt. rend. 130, 918—920; Ann. chim. phys. [7] 2



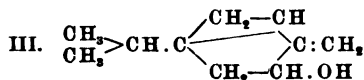
ein neuer Terpenalkohol, *Pinenol*,  $C_{10}H_{16}O$ . Zu seiner Darst.  $NO_2$  in gut gekühltes Pinen ein und destilliert darauf das mit Wasserdampf über, wobei zuerst Pinen, darauf Pinenol haltigen Verbb. verunreinigt übergeht. Pinenol ist eine selbst gefärbte Fl. von angenehmem Geruch, Sdp.<sub>740</sub> 225°, Sdp.<sub>38</sub> 99,952,  $n_D$  1,497;  $\alpha_D$  — 14,66°. Beim Behandeln des Pinenols entsteht Cymol. *Pinenolacetat*,  $C_{10}H_{16}O \cdot OC_2H_5$ , Sdp.<sub>40</sub> 150°. Oxidation mit Chromsäure entsteht *Pinenon*,  $C_{10}H_{14}O$ , Sdp.<sub>49</sub> 132°,  $n_D$  1,5002,  $\alpha_D$  — 21,12°. *Semicarbazon*, Smp. 82°. *Oxim*,  $\alpha_D$  — 22,3°, Sdp. 170°, ll. in Ä., weniger ll. in A., liefert mit *Formid*,  $C_{10}H_{14}Br_2NOH$ , Smp. 152°, ll. in A. und Ä., und mit einer Verb.,  $C_{10}H_{14}NO \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5$ , Smp. 135°, ll. in A., wl. mit Benzoylchlorid ein *Benzolat*,  $C_{10}H_{14}NO \cdot CO \cdot C_6H_5$ , Smp. in Ä., leichter in heißem A. *Pinenonoxim* bildet sich auch in Menge direkt bei der Einw. von  $NO_2$  auf Pinen. *Stlm.*

Semmler. Pseudo- und Orthoklasse der Terpene, Terpen-erpenketone usw.<sup>1)</sup> — Vf. nennt die Terpenverbb. mit derung im Kern Ortho-Verbb., solche mit der Doppelbindung inette Pseudoverbb. So ist Limonen der Formel I Ortholimonen. Pseudolimonen die Formel II zukommen würde. In vorliegenderang werden einige Repräsentanten der Pseudoklasse, die bisheroder gar nicht bekannt sind, näher beschrieben.



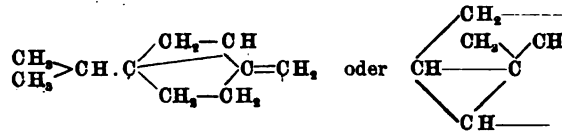
Formm<sup>2)</sup> im Sabinol aufgefundene A. *Sabinol*,  $C_{10}H_{16}O$ , hat  $n_D$  1,488, Molekularrefraktion 46,5; berechnet für  $C_{10}H_{16}O$  Doppelbindungen 46,76, mit einer Doppelbindung 45,05. Beiur einer Doppelbindung hat Sabinol wie Tanacetone einen be-Molekularbrechungsüberschuß. Das Verhalten des Sabinolsstaub und die aus dem Mol.-Gew. erhaltene Kurve sprechenundäre Natur des A., was auch aus den folgenden Versuchen

Oxydiert man Sabinol unter Eiskühlung mit  $KMnO_4$ , so *Sabinolglycerin*,  $C_{10}H_{18}O_3$ , Smp. 152 bis 153°, l. in W. und Bzl. s Glycerin in W. gelöst und mit Säuren behandelt, so bildetalkohol, Sdp. 244°, D. 0,972,  $n_D$  1,521. Red. man SabinolA., so entsteht *Tanacetylalkohol*,  $C_{10}H_{18}O$ , Sdp. 208°, D. 0,920, Daraus geht hervor, daß Sabinol nur eine doppelte Bindung-Gruppe im Kern hat. Unter Berücksichtigung der Tanacetyl-el kommt ihm Formel III zu.



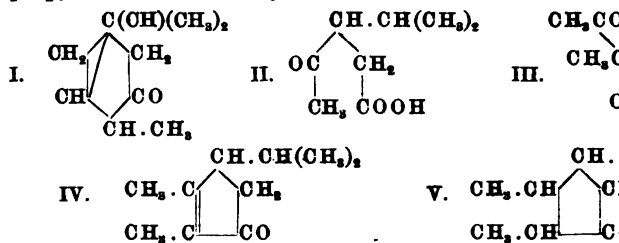
urde diese Annahme durch die Beobachtung, daß sich Sabinolzen mit Zinkstaub in *Tanacetone*, Sdp. 203°, D. 0,918,  $n_D$  1,46, Wird Sabinol in alkoh. Lsg. mit etwas  $H_2SO_4$  erwärmt, so mol. — Aus dem etwa 30 Proz. betragenden Vorlauf des wurde durch fraktionierte Dest. ein Terpen  $C_{10}H_{16}$ , *Sabinen*,

abgeschieden, Sdp. 162 bis 166°, D. 0,840,  $n_D$  1,4 refraktion 44,9, bildet ein öliges Dibromid. Mit KMn Sabinen zu *Sabinenglycol*,  $C_{10}H_{18}O_2$ , Sdp.<sub>15</sub> 148 bis 150 W.), D. 1,021,  $n_D$  1,402, Molekularrefraktion 47,97, geht Säuren erwärmt in einen *Alkohol*,  $C_{10}H_{18}O$ , Sdp. 242°, D. 0, Molekularrefraktion 46,80, über, der wegen seiner Ox Cuminaldehyd als *Dihydrocuminalkohol* angesprochen w prod. bei der Darst. des Glycols entsteht *Sabinensäure*,  $C_{10}$  (aus W.), die sich mit  $PbO_2$  zu *Sabinenketon*,  $C_9O_{14}O$ , Sdp. 213°, D. 0,945,  $n_D$  1,4629, Molekularrefraktion 40,2 Smp. 135 bis 137°. Sabinenketon ist linksdrehend, w und die anderen Abkömmlinge rechtsdrehend sind. B Sabinensäure im Vakuum entsteht neben anderen Pro Smp. 117 bis 118°. Aus diesen Untersuchungen schließ Sabinen die Formel



zukommt.

F. W. Semmler. Über Tanaceton und seine Der Versuchen über die Konstitution des Carvo-Tanacetons, berichtet werden soll, hat sich ergeben, daß dem Tan stitution I zukommt, wie die folgenden Versuche bestät man das durch Umwandlung von Tanaceton mit Säur thujon mit Na und A. zu Thujamenthol, so ist das Thujamenthon nicht identisch mit Tetrahydrocarvon, der thujon nicht mehr dem hydrierten Cymoltypus, wie das A Tanaceton, angehören. Da sich aus der Konstitution rückwärts Schlüsse ziehen lassen auf die Konstitution wurde ersteres mit  $KMnO_4$  oxydiert. Dabei entsteht  $C_{10}H_{16}O_3$ , Sdp. etwa 273°, Smp. 43°. Oxim,  $C_{10}H_{16}O_2NOH$  auch bei der Oxydation von Thujamenthon mit Bichro entsteht. Oxydiert man das Ketolacton weiter, so bildet  $C_8H_{14}O_3$ , die ein flüssiges Oxim gibt und mit alkalischer propylbernsteinsäure oxydiert wird.



Vf. spricht deshalb die Säure  $C_8H_{14}O_3$  als Isopropyl an, D.<sup>20</sup> 1,05,  $n_D$  1,4569, und schreibt dem Ketolacton

<sup>1)</sup> Ber. 33, 275—277.

Formel III, dem Isothujon die Formel IV und dem Thujamenthon Formel V zu. *Silm.*

L. Tschugaëff. Über das Thujen, ein neues bicyklisches Terpen<sup>1)</sup>. — Die bisherigen Versuche<sup>2)</sup>, Thujon in das entsprechende (bicyklische) Terpen überzuführen, führten nur zu monocyclischen Kohlenwasserstoffen, die dem Isothujon entsprechen und deshalb als *Isothujen* zu bezeichnen sind. Diese negativen Versuche veranlaßten Vf., für die Darst. des eigentlichen Thujens seine Xanthogenatmethode zu verwenden. *Thujon*,  $D_4^{20}$  0,9166,  $n_D$  1,45252,  $[\alpha]_D$  79,26°, wurde mit Na und A. zu Thujylalkohol,  $D_4^{20}$  0,9210,  $n_D^{20}$  1,4635,  $[\alpha]_D + 69,49^\circ$ , Molekularrefraktion 46,10 (berechnet 45,45), red. 50 g dieses A. wurden in Toluol oder Xylol 20 Stdn. mit 8 g Na zum Sieden erhitzt und die Na-Verb. in bekannter Weise mit CS<sub>2</sub> und CH<sub>3</sub>J in Rk. gebracht. Der so entstandene *Thujylxanthogensäuremethylester* wurde durch Wasserdampf destilliert, von flüchtigen Beimengungen befreit und darauf der trockenen Dest. bei etwa 190° unterworfen. Aus dem Destillat wurde durch fraktionierte Dest. das bisher unbekannte bicyklische *Thujen* abgeschieden von folgenden Eigenschaften: Sdp. 151 bis 152,5°,  $D_4^{20}$  0,8275,  $n_D$  1,45042, Molekularrefraktion 44,21 (berechnet 43,54), gibt kein kristallisiertes Nitroschlorid, addiert zwei At. Br unter HBr-Entw., oxydiert sich leicht an der Luft unter Verharzung, ist gegen Säuren sehr unbeständig, bildet mit essig-saurer Hg-Acetatlg. eine perlmutterglänzende, kristallinische Substanz. Wie alle Thujonderivate zeigt auch das Thujen eine Abweichung von der theoretisch berechneten Molekularrefraktion, die im Mittel 0,67 beträgt. Auch das Mol.-Vol. des Thujens spricht für die Zugehörigkeit zur Thujonreihe. Zum Schluß erörtert Vf. die Konstitution des Thujens und hält die von Semmler<sup>3)</sup> aufgestellte Formel für die wahrscheinlichste. *Silm.*

Eugène Charabot. Einfluß einer wirksamen Vegetation auf die Bildung von Thujol und Thujon<sup>4)</sup>. — Vf. folgert aus seinen früheren Untersuchungen über Umwandlungen von Terpenverbb. in den Pflanzen, daß in einer sehr lebhaften Entwicklungsperiode der grünen Teile von Pflanzen, die noch erhebliche Mengen Öl produzieren, eine Neubildung von Terpenalkoholen und Estern stattfindet, dagegen nur eine verhältnismäßig geringe Oxydation der Terpenalkohole zu Ketonen vor sich geht. An zwei Ölen von *Artemisia absinthium*, von denen das eine (I) nach einer sehr langsamen Entw., das andere (II) im Stadium der stärksten Entw. destilliert wurde, konnte Vf. seine Folgerungen bestätigt finden (s. Tabelle).

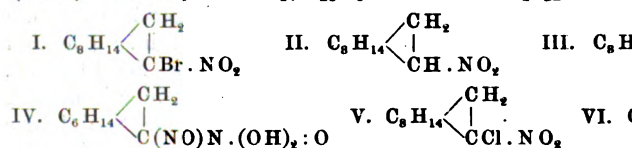
	I	II
$D_4^{20}$ . . . . .	0,9307	0,9253
Estergehalt (Thujylacetat) . . . . .	9,7	18,1
Freies Thujol . . . . .	9,0	9,2
Thujon . . . . .	43,1	35,0 <i>Silm.</i>

<sup>1)</sup> Ber. 33, 3118—3126. — <sup>2)</sup> Dasselbet 25, 3343; JB. f. 1892, S. 1633; Ann. Chem. 272, 111; JB. f. 1892, S. 1025; Ann. Chem. 286, 107; JB. f. 1895, S. 2058. — <sup>3)</sup> Ber. 33, 275; vgl. vorangehendes Referat. — <sup>4)</sup> Bull. soc. chim. [3] 23, 474—481; Compt. rend. 130, 923—926.

## Terpene.

C. Glücksmann. Über die Einwirkung von De reagens auf die Terpene<sup>1)</sup>. — Vf. hat das genannte Rea 20 ccm konz.  $H_2SO_4$ , 100 g  $H_2O$ ) auch auf äth. Öle ei und gefunden, daß schon bei gewöhnlicher Temperatur bei Schütteln weiße Niederschläge entstehen. Das Reagens spezifisch für Aldehyde und Ketone, da auch Terpen die Da E. Burgess das Denigéssche Reagens in seinem V verschiedene aromatische Verbb. geprüft hat und hier erhalten hat, so sieht Vf. von einer weiteren Bearbeitung jedoch, daß die Einw. der Terpene auf das genannte Rea nur ein Reduktionsprozeß ist.

Martin Onslow Forster. Studien in der Camphan camphan<sup>2)</sup>. — Die durch Einw. von K-Hypobromit au entstehende Verb. ist *Bromnitrocamphan* (I), obgleich e mannsche Rk. für Nitrosoverbb. gibt. Wird Bromnit alkoh. KOH behandelt, so bildet sich *1-Nitrocamphan* campherartig riechende Substanz, Smp. 147 bis 148°, (A.), gibt die Liebermannsche Rk. für Nitrosoverbb., wl.  $HNO_3$ , l. in  $H_2SO_4$ , aus der es mit W. wieder ausgefä es 12 Stdn. mit alkoh. KOH gekocht, so entsteht Camph Lsg. von Nitrocamphan in wäss. KOH angesäuert, so *Pseudonitrocamphan* (III) aus, Smp. 74°, ll. in den organi mitteln, isomerisiert sich aber in Lsgg. schnell zu Nitroca die optische Drehung nicht genau hat bestimmt werden etwa — 94,9° (in A.); das K-Salz ist ll. in kaltem W. und A (in A.). *Benzoylverb.*,  $C_{17}H_{21}O_3N$ , dickes Öl;  $[\alpha]_D$  — 19



Mit  $NOOH$  entsteht eine Verb., Smp. unscharf bei 70°, lich ein *Hydrat* des *Pseudonitrols* (IV) ist. Bei der Oxydati nitrocamphan mit  $KMnO_4$  entsteht Campher. Wird zu ei Lsg. von Natriumhypochlorit Campheroxim und KOH ge gesch nach 12 Stdn. ein kristallinischer Niederschlag von camphan (V), Tafeln, Smp. 217°;  $[\alpha]_D$  — 53,1° (in A.), [Bzl.), gibt die Liebermannsche Rk. Analog bildet si hypobromit 1, *1-Bromnitrocamphan* (I), Smp. 220°;  $[\alpha]_D$  — Bei der Reduktion mit Zn und Eisessig liefert es Camph allein je nach den Versuchsbedingungen Campheroxim, amin oder Bornylamin. *1,1-Jodnitrocamphan* (VI), analog Halogenverbb. dargestellt, bildet, aus A. kristallisiert, gelb Smp. 179°;  $[\alpha]_D$  — 10,8° (in A.),  $[\alpha]_D$  — 15,0° (in Bzl.), gi

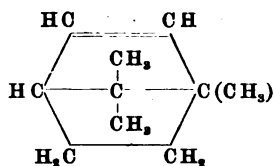
<sup>1)</sup> Zeitschr. österr. Apoth.-Ver. 38, 1085—1087. — <sup>2)</sup> C 251—266.



Rk., zers. sich, dem Licht ausgesetzt, besonders in Lsg. der Reduktion von Nitrocamphan mit Aluminiumamalgam in entsteht 1-Hydroxylaminocamphan ( $\beta$ -Borneylhydroxylamin),

<sup>2</sup> Tafeln, Smp. 154° (aus P. Ä.), l. in heißem W. Die  $\text{NHOH}$  red.  $\text{FeCl}_3$ , ammoniakalische  $\text{AgNO}_3$ -Lsg. und Fehling-Sölm.

g Wagner und Waclaw Brykner. Borneylen, ein neues — Schon in einer früheren Abhandlung <sup>2</sup>) wurde gezeigt, daß zen von Borneyljodid mit alkoh. KOH neben Camphen geringe er anderen Verb. entstehen, die als das direkt aus dem Jodid Terpen angesprochen wurde. Wird Borneyljodid (= Pinen- mit K-Phenolat zers., so bildet sich ausschließlich Camphen. gegen 240 g Borneyljodid mit 120 g KOH in 180 g A. auf 170° bildet sich ein festes Kohlenwasserstoffgemenge, Sdp. 152 (9 g), und eine aus dem Äthyläther des Borneols oder Iso- stehende Fraktion vom Sdp. 200 bis 210°. Aus dem Kohlen- gemenge wurde durch Überführung des darin enthaltenen in Isoborneol mittels  $\text{H}_2\text{SO}_4$ -haltigen Eisessig und darauf aktionierte Dest. ein neues Terpen, liert, Smp. 97,5 bis 98°, Sdp. 760°, das von  $\text{KMnO}_4$  leicht oxydiert aktiver Camphersäure, Smp. 182°, Camphersäureanhydrids 220 bis neuen Terpen, *Borneylen* genannt, ff. nebenstehende Formel zu. Es

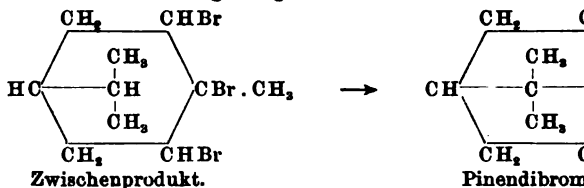


h mit dem von Tschugajew <sup>3</sup>) aus Borneylxanthogensäure- enen Terpen von Smp. 103 bis 104° und Sdp. 149°. Sölm. onowalow. Eine bequeme Methode zur Erlangung des und Menthens aus den entsprechenden Alkoholen <sup>4</sup>). — Beim von Borneol aus Campher mit 2 Tln.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , die mit 2 Voll. war, unter Umschütteln auf 60 bis 100° während 6 Stdn. Vf. 20 Proz. der theoretischen Ausbeute an *Camphen*. Das e sehr bequeme Methode, vom Campher zum Camphen zu Unter denselben Bedingungen wurde während 8 bis 9 Stdn. handelt, wobei 91 Proz. der theoretischen Ausbeute an erhalten wurden. Dieses Verfahren ist auch für die Um- von anderen AA. in Kohlenwasserstoffe anwendbar, ebenso erst. von *Methylhercamethylenketon* aus *Pulegon*, worüber noch erden wird. Lw.

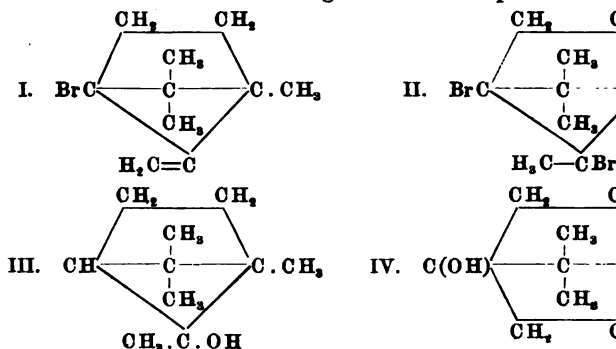
Semmler. Zur Camphenfrage <sup>5</sup>). — Pinendibromid wurde Angaben von Wallach <sup>6</sup>) dargestellt und zu Hydrocamphen wie früher beim Pinenchlorhydrat beschrieben. Das so er- drocamphen,  $\text{C}_{10}\text{H}_{18}$ , Sdp. etwa 160°, Smp. etwa 151°, ist mit dem aus Pinenchlorhydrat erhaltenen Kohlenwasserstoff.

33, 2121—2125. — <sup>2</sup>) Ber. 31, 2316; vgl. JB. f. 1898, S. 1940. — zeit. 24, 519. — <sup>3</sup>) J. russ. phys.-chem. Ges. 32, 74—75. — <sup>4</sup>) Ber. 432. — <sup>5</sup>) Ann. Chem. 264, 1; vgl. JB. f. 1891, S. 763.

Hieraus folgt, daß Pinendibromid dem Camphertypus angehört, dem Pinen durch Umlagerung entstanden ist:



Red. man Bromcamphen mit Na und A., so bildet sich wie Smp. etwa  $50^\circ$ , Sdp. etwa  $150^\circ$ . Hieraus folgt, daß im Bromcamphen ein Derivat des Camphens vorliegt. *Camphendibromid* entsteht, wenn man auf Camphen in Eisessig Brom einwirken läßt. In heißem A., Smp.  $90^\circ$ , Sdp.  $153$  bis  $155^\circ$ , spaltet bei Chinolin HBr ab unter Bildung von Bromcamphen.



Gegen alkoh. KOH ist Camphendibromid beständig; bei Einw. von Na und A. bildet sich wieder Hydrocamphen, Smp.  $160^\circ$ . Daraus folgt, daß im Camphendibromid das Kohlenstoffatom des Camphers vorliegt. Es muß also bei der Einw. von HBr auf Camphen eine Rückwärtsbildung des Camphentypus in Betracht kommen. Camphenbromhydrat, durch Einw. von HBr auf eine alkoh. Lsg. von Camphen erhältlich, Smp.  $160^\circ$ , mit alkoh. KOH HBr ab unter Regenerierung von Camphen. Bei der Reduktion mit Na und A. entsteht im wesentlichen Camphenchlorhydrat liefert dagegen bei der Reduktion von Camphen, Smp.  $150^\circ$ . — Werden 7 g konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  in 50 g  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  gelöst, und fügt man dann Camphen hinzu und kocht 2 Stunden, so bildet sich Camphenäthyläther,  $\text{C}_{10}\text{H}_{17}\cdot\text{OC}_2\text{H}_5$ , Smp.  $200^\circ$ , D. 0,896,  $n_D$  1,4589. Zur Oxydation von Isoborneol fügt man zu einer Lsg. von Isoborneol in Eisessig unter Umrühren eine berechnete Menge  $\text{KMnO}_4$ . Für Isoborneol kommen die Strukturen III und IV in Betracht. Die Formel III ist vom Camphentypus, die Formel IV vom Camphertypus abgeleitet.

L. Bouveault. Die Einwirkung rauchender Salpetersäure auf Camphen <sup>1)</sup>. — Gibt man Camphen, Smp.  $50^\circ$ , in Chlf. gelöst,

<sup>1)</sup> Bull. soc. chim. [3] 23, 535—540.



Portionen in gut gekühlte rauchende  $\text{HNO}_3$ , gießt dann das Rk.-Prod. in W. und wäscht die Chlf.-Lsg. mehrere Male mit Sodalg. aus, so hinterbleibt nach dem Verdunsten des Chlf. ein Öl, das aus einem Additionsprod. von Camphen mit  $\text{HNO}_3$  besteht. Bei der Dest. im Vakuum oder mit Wasserdampf zers. sich ein Teil in seine Komponenten, ein anderer Teil ist unverändert flüchtig, Sdp.<sub>10</sub> 100 bis 110°. Dies ist das beständige *Nitrat des Camphens*,  $\text{C}_{10}\text{H}_{16} \cdot \text{NO}_2\text{H}$ . Beim Verseifen des Nitrats mit alkoh. KOH resultiert Camphen, kein Campher, der sich unter Zugrundelegung der alten Camphenformel aus dem Nitrat eines sekundären A. bilden müßte. Man muß daher das Nitrat als Salpetersäureester eines tertiären A. betrachten, was mit Wagners Camphenformel übereinstimmt. Vf. nimmt auch an, daß Camphen und Isoborneol verschiedene Kerne besitzen und daß *Borneol* und *Isoborneol* stereoisomer, nicht strukturisomer sind, so daß bei der Oxydation derselben zu Campher keine molekularen Umlagerungen vor sich gehen. *Silm.*

L. Keutmann. Darstellung von Terpinhydrat <sup>1)</sup>. — Vf. verwendet zur Darst. des genannten Prod. an Stelle des neben Terpinolöl und  $\text{HNO}_3$  sonst üblichen A. eine  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Lsg. *Tr.*

O. Wallach. Zur Kenntnis der Terpene und ätherischen Öle. 49. Abhandlung. I. *Über Phellandren*. [Mitbearbeitet von H. und E. Lauffer.] <sup>2)</sup> — Als Ausgangsmaterial für die Untersuchung dienten phellandrenhaltige Fraktionen des Eukalyptusöles. Das daraus nach dem früher beschriebenen Verfahren <sup>3)</sup> dargestellte *Phellandrennitrit* ist bimol.; Mol.-Gew. in Bzl. gefunden 410,25 bzw. 412,47, berechnet auf  $(\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_2)_2$  424. Phenol eignet sich zur Bestimmung des Mol.-Gew. weniger gut, da das Nitrit in Phenollsg. nicht haltbar ist. Läßt man  $\text{NH}_3$  (D. 0,93) auf Phellandrennitrit einwirken, so bildet sich unter  $\text{N}_2\text{O}$ -Entw. ein brauner Sirup, der mit einer weißen amorphen Substanz durchsetzt ist; diese weiße Substanz wurde mittels Chlf. von den braunen Massen getrennt; sie ist in allen Lösungsmitteln unl. und verwandelt sich bald in eine rotbraune, zähe Masse, die beim Kochen mit W., Säuren oder Alkalien sich zers. in eine Verb.  $\text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{NO}_2$ , die identisch mit *Pescis Nitrophellandren* <sup>4)</sup> ist. Dieselbe Verb. entsteht auch bei der Einw. von Acetylchlorid auf Phellandrennitrit und Behandeln des Rk.-Prod. mit Wasserdampf. Phellandrennitrit verhält sich demnach analog wie Anetholnitrit <sup>5)</sup>, doch ist die Auffassung Pescis, daß die Verb.  $\text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{NO}_2$  Nitrophellandren ist, nach früheren (loc. cit.) und den folgenden Versuchen unhaltbar. Wahrscheinlich liegt die Gruppierung

$$\begin{array}{ccc} \text{—C—CH—} & & \text{—C—CH} \\ || & \text{oder} & | \diagup \diagdown \\ \text{NO—O} & & \text{NO} \end{array} \quad \text{vor.}$$

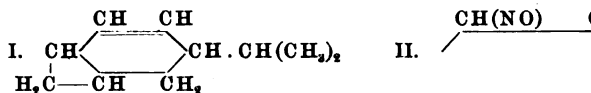
Wird Phellandrennitrit mit  $\text{HNO}_3$  (D. 1,38) oxydiert, so entstehen neben Säuren neutrale stickstoffhaltige Substanzen, die durch Kristallisation aus heißem A. zerlegt wurden in a) eine leichter l. Verb., Smp. 88 bis 89°; b) eine schwerer l., Smp. 136 bis 137° (unter Zers.). Beide Verbb. scheinen die Zus.  $\text{C}_7\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_4$  zu haben und geben die Liebermannsche Rk. Aus den sauren Rk.-

<sup>1)</sup> Pharm. Zeitg. 45, 296—297. — <sup>2)</sup> Ann. Chem. 313, 345—370. —

<sup>3)</sup> JB. f. 1896, S. 1531. — <sup>4)</sup> Gazz. chim. ital. 16, 227; JB. f. 1886, S. 613. —

<sup>5)</sup> Ber. 20, 2982; vgl. JB. f. 1887, S. 1328.

Prodd. werden isoliert: *Terephthalsäure*,  $C_6H_4(COOH)_2$ ,  $C_6H_8O_2$ , Sdp. 148 bis 152°, *Isopropylbernsteinsäure*,  $C_7H_{12}O_4$ , Sdp. 116°, und eine damit isomere Säure, Smp. 85 bis 88°, in aktive (—) Isopropylbernsteinsäure vorliegt. Zur Isolierung des Ca-Salzes benutzt, das in kaltem W. sehr schwer löslich ist. Bei der Oxydation des Phellandrennitrits mit  $KMnO_4$  bis Isopropylbernsteinsäure.



Aus diesen und früher mitgeteilten Tatsachen leitet V. Phellandren wahrscheinlichste Konstitution Formel I ab dem Phellandrennitrit die Konfiguration II zu. — II. *Terpinennitrosits*. (Mitbearbeitet von H. Lauffer). 15 g Terpinennitrit wurden mit 30 g Na in 300 ccm A. red. und darauf mit Wasser destilliert. Das Destillat wurde in wäss. Oxalsäurelösung auf die neutralen von den basischen Prodd. durch Ausäthern aus der sauren Lsg. frei gemachte Base,  $C_{10}H_{17}NH_2$ , Sdp. D. 0,8725,  $n_D^{20}$  1,4717; *Carbamid*,  $C_{10}H_{17}NH \cdot CONH_2$ , Smp. 173° (Methylalkohol), wurde mit  $HNO_3$  in den zugehörigen A. t. dieser mit  $CrO_3$  oxydiert. Es entstand ein Keton von campherähnlichem Geruch, Oxim, Smp. 96 bis 98°. Aus den neutralen Red. wurde neben *Cymol* ein Keton,  $C_{10}H_{16}O$ , isoliert, Sdp. 204°, Oxim, Smp. 83 bis 84°; *Semicarbazon*, Smp. 173°, ist identisch mit dem aus der Base erhaltenen Keton. — III. *Beobachtungen über die Pinenreihe*. (Mitbearbeitet von Alfred Schäfer). a) *Über die Pinen*. Wird Terpentinöl unter den von v. Baeyer<sup>1)</sup> angegebenen Bedingungen mit  $KMnO_4$  oxydiert, so geht beim Verdampfen der Oxydationsflüssigkeit neben unverändertem Pinen ein campherähnliches Keton,  $C_9H_{14}O$ , über, das aus seinem *Semicarbazon*, Smp. 188°, regeneriert, bei 209 bis 211° sd.; *Benzylidenverbindung*, Smp. 107°, das identisch ist mit *Nopinon*<sup>1)</sup>. b) *Über Pinoncarbonsäure*. Reduktion von Nitrosopinenbromid. Pinocamphonoxim<sup>2)</sup> gebildet durch Reduktion mit Na und A. in *Pinocamphylamin*,  $C_{10}H_{17}NH_2$ , Smp. 188°, *Stoff der Base*,  $C_{10}H_{17}NH \cdot CONH_2$ , Smp. 204°; *Acetylverbindung*,  $COCH_3$ , Smp. 120°. Beim Kochen mit verd.  $H_2SO_4$  spaltet sich das Oxim W. ab unter Bildung von *Pinocamphonitril*,  $C_{10}H_{17}N$ , Smp. 123°, beim Erhitzen mit Na-Alkoholat läßt sich das Nitril in *Campholensäure*,  $C_9H_{16}COOH$ , verseifen, deren *Amid*, über das oben berichtet wurde, dargestellt, bei 116° schm. — Die bei der Reduktion von Nitrosopinenbromid neben Bihydrocarvon entstehende Base vom Sdp. 123°, deutete auf das Vorhandensein einer Base,  $C_{10}H_{15}NH$ , hin. Umsetzungen der Base mit  $NaNO_2$  und Oxydation des ent-

<sup>1)</sup> Ber. 29, 22; JB. f. 1896, S. 1543. — <sup>2)</sup> Ann. Chem. 289, 123. JB. f. 1898, S. 2078.

wurde *i-Carvon* erhalten, Smp. 93°. Daraus ist zu schließen, daß die Base *Carvylamin* ist, wahrscheinlich gemischt mit etwas *Bihydrocarvylamin*.

*Silm.*

M. Guerbet. Über die Santalene<sup>1)</sup>. — Das spez. Gew. zu der früheren Untersuchung<sup>2)</sup> gebrauchten Sandelholzöles ist fälschlich mit 0,9684 angegeben, es beträgt 0,9871. Erhitzt man  $\alpha$ - und  $\beta$ -Santalen mit Eisessig oder besser Essigsäureanhydrid auf 180 bis 190°, so bilden sich die Acetate der Santalene,  $C_{15}H_{24}C_2H_4O_2$ ;  $\alpha$ -Santalencetat, Sdp.<sub>14</sub> 164 bis 165°;  $\beta$ -Santalencetat, Sdp.<sub>14</sub> 167 bis 168°. Trockene HCl bildet mit den Santalenen flüssige Verbb.,  $C_{15}H_{24} \cdot 2 HCl$ ,  $\alpha_D + 6^\circ$  bzw.  $+ 8^\circ$ . Nitroschloride wurden in einer Ausbeute von 50 Proz. erhalten, wenn die Kohlenwasserstoffe, in P. Ä. gelöst, mit Nitrosylchlorid, in demselben Lösungsmittel gelöst, versetzt wurden:  $\alpha$ -Santalennitroschlorid,  $C_{15}H_{24}NOCl$ ; Prismen aus Bzl., Smp. 122°;  $\alpha$ -Santalennitrolpiperidid,  $NO \cdot C_{15}H_{24} \cdot N \cdot C_6H_{10}$ , Nadeln aus A., Smp. 108 bis 109°.  $\beta$ -Santalennitroschlorid;  $\beta$ -Santalennitroschlorid existiert in zwei isomeren Modifikationen vom Smp. 152 bzw. 106°; die Nitrolpiperidide schm. bei 101° bzw. 104 bis 105°.

*Silm.*

H. v. Soden und W. Rojahn. Über das Sesquiterpen des Ingweröles<sup>3)</sup>. — Ein von Thresh schon erkanntes Terpen erhielten Vff., als sie Anteile des genannten Öles, die bei 8 bis 10 mm bei 120 bis 125° übergingen und nur noch wenig Ingwerölgeruch besaßen, mit alkoh. KOH verseiften und das verseifte Öl dann von neuem destillierten. Dieses als Zingiberen bezeichnete Sesquiterpen,  $C_{15}H_{24}$ , bildet ein farbloses, dünnflüssiges, zur Verharzung neigendes Öl,  $D_{15} 0,872$ , dreht 69° nach links, in 90%igem A. 1:16 l., Sdp. 269 bis 270°, Sdp.<sub>14</sub> 134°. Es enthält 2 Äthylenbindungen und liefert ein nicht kristallisierendes, dickflüssiges Tetrabromid; gleichfalls nicht fest sind die HCl- und HBr-Prodd. Die niedrig sd. Vorläufe des Ingweröles enthalten d-Camphen und Phellandren, sowie geringe Mengen aldehydischer Substanzen. *Tr.*

## Ätherische Öle, Kautschuk.

Schimmel u. Co. Ätherische Öle<sup>4)</sup>. — Im Jahresbericht des botanischen Gartens in Buitenzorg für 1898, S. 28, wird über zwei Basilikumöle berichtet: *Ocimum Basilicum*; von den Eingeborenen „Selasih Mekah“ genannt, liefert bei der Dest. 0,18 bis 0,32 Proz. ätherisches Öl,  $D_{20} 0,90$ ;  $\alpha_D - 30,5$  bis  $36^\circ$  ( $l = 200$  mm); enthält 30 bis 40 Proz. *Eugenol* und einen bei 190° siedenden Körper. Eine andere Varietät von *Ocimum Basilicum* lieferte etwa 0,2 Proz. eines nach Fenchel riechenden Öles,  $D_{20} 0,948$ , Sdp. 214 bis 218°, und bestand hauptsächlich aus *Methylchavicol*. — Ein von Java stammendes Citronellöl, aus einem Citronellgras, „Maha pangin“ genannt, destilliert, liefert ein Öl von  $D_{20} 0,894$ ;

<sup>1)</sup> Bull. soc. chim. [3] 23, 540—542; Compt. rend. 130, 1324; J. Pharm. Chim. [6] 11, 595—599. — <sup>2)</sup> Bull. soc. chim. [3] 23, 217; vgl. diesen JB., S. 1337. — <sup>3)</sup> Pharm. Zeitg. 45, 414—415. — <sup>4)</sup> Geschäftsbericht von Schimmel u. Co., Leipzig, April 1900.

$\alpha_D$  —  $3^\circ$ , das bis 91 Proz. acetylierbare Bestandteile enthält. Es besteht aus 30 bis 40 Proz. *Geraniol*, 50 bis 55 Proz. *Citronellal* und etwa 0,8 Proz. *Methyleugenol*. — Süßes *Pomeranzenschalenöl* enthält *Anthranilsäuremethylester*. — Die von J. Walther<sup>1)</sup> empfohlene Methode zur Bestimmung von Citral im *Citronenöl* liefert keine brauchbaren Resultate. Parry<sup>2)</sup> schlägt vor, von 200 ccm Citronenöl 175 ccm im Vakuum abzudestillieren und 10 ccm des Rückstandes mit einer Lsg. von 5 g Cyanessigsäure und 5 g KOH in 30 ccm W. in einem Cassiaölkölbchen durchzuschütteln und den nicht in Lsg. gegangenen Teil des Öles an der Skala abzulesen. Die Citral- bzw. Aldehydbestimmungsmethode von Soldaini und Berté<sup>3)</sup> mit Hilfe von Kaliumbisulfit gibt keine brauchbaren Resultate. — Über neue Eukalyptusöle berichtet Baker<sup>4)</sup>: Öl von *Eucalyptus Smithii* (Ausbeute 1,353 Proz.) enthält 70 Proz. *Cineol* und etwas *d*-Pinen. Öl von *Eucalyptus Dawson*, „Slaty Gum“ genannt (0,172 Proz. Ausbeute), hat  $D_{15}^{20} 0,9414$ ; enthält kein *Cineol*, aber viel *Phellandren* und *Sesquiterpen*. Öl von *Eucalyptus Camphora*, „Sallow“ oder „Swamp Gum“ genannt (Ausbeute 0,398 Proz.), hat  $D_{15}^{20} 0,916$ ; enthält *Pinen*, *Cineol* und etwa 18 Proz. *Eudesmol*. *Eudesmol* wurde von Smith<sup>5)</sup> in verschiedenen Eukalyptusarten aufgefunden. Als Ausgangsmaterial für die Darst. größerer Mengen diente das Öl von *Eucalyptus macrorrhyncha*, aus dem das *Eudesmol* durch Ausfrieren gewonnen wurde. Seideglänzende Nadeln aus A., Smp. 79 bis  $80^\circ$ , leicht sublimierbar, optisch-inaktiv, Zus.  $C_{10}H_{16}O$ . Liefert mit starker  $HNO_3$  ein *Dinitroprod.*,  $C_{10}H_{14}(NO_2)_2O$ , Smp.  $90^\circ$ , l. in A., Ä., Aceton. Der Sauerstoff ist weder alkoh. noch ketonischer Natur. Mit Brom in Eisessig entsteht ein *Dibromid*,  $C_{10}H_{16}Br_2O$ , Smp. 55 bis  $56^\circ$ ; bei der Oxydation mit verd.  $HNO_3$  bildet sich eine *Säure*, Smp. 165 bis  $168^\circ$ , die vielleicht mit *i*-*Camphoronsäure* identisch ist. Es wird angenommen, daß *Eudesmol* ein Zwischenprod. bei der Bildung des *Cineols* ist. — *Löffelkrautöl*, aus einjährigen frischen Pflanzen, ohne Zusatz von Senfsamen in einer Ausbeute von 0,04 Proz. destilliert, hatte  $D_{15}^{20} 0,933$  bis  $0,950$ ;  $\alpha_D + 52^\circ 38'$  bis  $+ 54^\circ 38'$ . — Aus den zwischen  $220$  und  $250^\circ$  siedenden Anteilen des *Sadebaumöles* wurde mit Bisulfit ein im Geruch an Cuminaldehyd erinnerndes Öl isoliert, das folgende Eigenschaften hatte:  $Sdp_{20} 127$  bis  $129^\circ$ ;  $D_{15}^{20} 0,9163$ ;  $\alpha_D + 11^\circ 40'$ . *Phenylhydrazon*, leicht zersetzlich, Smp.  $40$  bis  $45^\circ$ ; *Oxim*, Smp.  $85^\circ$ . — In dem von Parry<sup>6)</sup> dargestellten Phenylurethan des *Santalols*, Smp.  $237^\circ$ , liegt möglicherweise Diphenylharstoff, Smp.  $235^\circ$ , vor, eine Verb., die aus Carbanil durch Aufnahme von W. entsteht. Beim Verseifen eines mit Essigsäureanhydrid acetylierten, vorher über die Phtalestersäure gereinigten *Santalols* wurde ein Gehalt von 103,5 Proz. Santalylacetat ermittelt, ein Befund, der die Richtigkeit der Zus.  $C_{15}H_{26}O$  zweifelhaft erscheinen läßt. — In den Dest.-Wässern des *Vetiveröles* wurden *Furfurol*, *Methylalkohol* und *Diacetyl* nachgewiesen. — Eine aus Bombay stammende, stark aromatisch riechende Droge, die als „Wartara Seeds“ bezeichnet war, ist zweifellos mit den Früchten

<sup>1)</sup> Pharm. Centr.-H. 40, 621; vgl. JB. f. 1899, S. 2046. — <sup>2)</sup> Chimist and Druggist 56, 376. — <sup>3)</sup> Boll. chim. farm. 38, 537; vgl. JB. f. 1899, S. 2044. — <sup>4)</sup> Proceed. of the Linnean Soc. of New South Wales 1899, II, 292. — <sup>5)</sup> J. and Proceed. of the Royal Soc. of New South Wales 33, 86. — <sup>6)</sup> Chimist and Druggist 55, 1023.

*thoxylum alatum* R. (*Xanthoxylum acanthopodium* D. C.) identisch mit der Dest. liefert die Droge 2 Proz. eines nach Coriander essig. äth. Öles,  $D_{20}^{15}$  0,8714;  $\alpha_D + 6^\circ 31'$ , Verseifungszahl 27, 5 bis 180°; enthält *Dipenten* und *d-Linalool*. *Silm.*

Schimmel u. Co. Ätherische Öle<sup>1)</sup>. — *Darwinia*öle sind von Schimmel und H. G. Smith<sup>2)</sup> untersucht. *Darwinia fascicularis* bei der Dest. ein angenehm riechendes Öl (Ausbeute 0,3 bis 0,5 Proz.),  $D_{20}^{15}$  0,915,  $\alpha_D + 1,2^\circ$  (nach dem Entfärben mit KOH-Lauge), das 57 bis 65 Proz. *Geranylacetat* und 13 Proz. *Geraniol* enthält. Das Öl von *Darwinia taxifolia* A. Cunn. (Ausbeute 0,313 Proz.) hat  $D_{20}^{15}$  0,8734;  $\alpha_D - 6,5^\circ$ ; Verseifungszahl 14,5 bis 16; enthält *l-Pinen* und wenig *Linalool*. — Die von Parry empfohlene Methode der Gewinnung von Citral im *Citronenöl* mittels Cyanessigsäure liefert brauchbare Resultate. Benzaldehyd liefert mit Cyanessigsäure ein kristallisiertes Kondensationsprod., Smp. 182°; Cuminaldehyd liefert intensiv gelb gefärbte Kristalle, Smp. 203°. — *Süßholzöl* (vgl. C. Stephan, J. pr. Chem. [2] 62, 523; dieser JB., 1899, 10, 100). — *Eukalyptus*öle. 1. Öl von *Eucalyptus bicolor*,  $D_{20}^{15}$  0,8866,  $\alpha_D + 50'$ , unl. in 70%igem, l. in 9 Tln. 80%igem A., enthält viel *l-Pinen* und etwas *Cineol*. 2. Öl von einem *Eucalyptus*, der als „Red Tenterfield“ bezeichnet wird,  $D_{20}^{15}$  0,9144,  $\alpha_D - 2^\circ 38'$ , unl. in 1 Tln. 80%igem A., riecht nach Cuminaldehyd und *Cineol*, aber kein Phellandren. 3. Öl von *Eucalyptus oreades* (Ausbeute 1,16 Proz.),  $D_{20}^{15}$  0,8869,  $\alpha_D - 25,6^\circ$ , enthält *Phellandren* und etwas *Eudesmol*. 4. Öl von *Eucalyptus maculosa* R. T. B. (Ausbeute 1,06 Proz.), hat rektifiziert  $D_{20}^{15}$  0,9075,  $\alpha_D - 25,6^\circ$ , enthält wenig *d-Pinen* und 45,5 Proz. *Cineol*. — *Kaempferia*öl. Wurzel von *Kaempferia Galanga* L., enthält nach Untersuchungen von Romburgh ein zum Teil erstarrendes äth. Öl. Die Kristalle schmelzen bei 50°. Die flüssigen Anteile des Öles enthielten Terpene, wahrscheinlich *l-Pinen* und eine niedrig schmelzende Säure. — Die höher siedenden Fraktionen des verseiften *Linaloeöles*,  $D_{20}^{15}$  0,9177,  $\alpha_D + 12^\circ 6'$ , enthalten zu 29,89 Proz. aus *Geraniol*, mit Hilfe des phthalestersäuren Salzes abgeschieden, und zu 60 Proz. aus *d-Terpinol*, Smp. 35°. — Bei der Gewinnung des *Sadebaumöles* zuerst übergehenden Anteil ist *Diacetyl*. *Silm.*

Physiologische Charabot. Untersuchungen über die Wanderungen und Umwandlungen der Terpenverbindungen in der Pfefferminze<sup>3)</sup>. — Es wurden vier Öle aus verschiedenen weit entwickelten Pflanzen untersucht, deren physikalische Eigenschaften hatten (s. umstehende Tabelle). Daraus ergaben sich folgende Schlussfolgerungen: Im Anfang der Vegetation ist die Pflanze reich an freiem *Menthol*, arm an Estern. *Menthon* existiert nur in geringer Menge. Im Verlauf der Entw. nimmt der Estergehalt in der Pflanze zu, während das Öl in den Blüten wieder ärmer an Estern

<sup>1)</sup> Geschäftsbericht von Schimmel u. Co., Leipzig, Oktober 1900. — <sup>2)</sup> Proceed. of the Royal Soc. of New South Wales 33 (1899), 163. — <sup>3)</sup> Proceed. of the Linnean Soc. of New South Wales 1899, S. 596. — <sup>4)</sup> Bull. [3] 23, 466—474; Compt. rend. 130, 518—519.

wird, aber der Gesamtalkohol nimmt ständig ab, der wird dagegen größer, hauptsächlich in den Blüten.

	Öl aus Pflanzen vor dem Erscheinen der Knospe	Öl aus knospentragenden Pflanzen	
		aus den Blättern	aus den Blüten
D. <sup>18</sup> . . . . .	0,9025	0,9016	0,9081
$\alpha_D (1 = 100)$ . . . . .	— 24° 10'	— 26°	— 20° 15'
Methylacetat . . . . .	3,7 Proz.	10,3 Proz.	7,5 Proz.
Freies Menthol . . . . .	44,3	42,2	29,9
Menthon . . . . .	5,2	4,2	16,7

Utz. Beiträge zur refraktometrischen Untersuchung (Öle<sup>1)</sup>). — Vf. hat bei einer großen Anzahl solcher Öle die Brechungsindices bestimmt und ist der Ansicht, daß dieselben neben anderen Untersuchungsmethoden ein nicht zu unterschätzendes Hilfsmittel zur Beurteilung der Reinheit bieten können. Es zeigte sich, daß man bei der Beurteilung des Schluß auf das Alter aus dem Brechungsindex ziehen kann, indem vom jüngsten zum ältesten Öle kontinuierlich steigt. Bei der Beurteilung der Refraktion sei die Angabe der Temperatur von großem Interesse. Die Beobachtungen des Vfs. sind in einer Tabelle zusammengefaßt.

Alfred C. Chapman und H. E. Burgess. Über einen verbesserten Absorptionsapparat zum Gebrauche bei der Analyse von ätherischen Ölen<sup>2)</sup>. — Dieser App. bezweckt, gewisse Bestandteile der ätherischen Öle mit Hilfe geeigneter Reagenzien zu absorbieren, und gestattet die quantitative Ablesung des unabsorbiert gebliebenen Teiles. Der Apparat besteht aus einer Flasche von 250 ccm Inhalt, die mittels eines seitlichen Rohres mit einem Niveaugefäß in Verb. steht und auf dem ein Meßrohr aufgefäßtes, unten birnförmig erweitertes Meßrohr aufgesetzt werden kann. Bei Ausführung der Bestimmung kommen 25 ccm des Öls in die Flasche und werden mit einer genügenden Menge des Reagens versetzt. Durch Heben des Niveaugefäßes bringt man hierauf den Ölstand auf den Nullpunkt der Fl. in das Meßgefäß und ermittelt die Vol.-Abnahme.

Neumann Wender und Georg Gregor. Über eine neue Methode zur quantitativen Bestimmung des ätherischen Öles in Drogen (Öle<sup>3)</sup>). — In einem besonderen App., einem Kugelschmelzgefäß, zwischen dessen erster und zweiter Kugel eine Skala angebracht ist, wird das äth. Öl mit P.Ä. (0,640 bis 0,670) ausgezogen. Zu diesem Zwecke wird die zu einem groben Pulver zerkleinerte Droge in einem Extraktionsapp. mit 95%igem A. ausgezogen, das Extrakt auf ein bestimmtes Vol. gebracht und ein aliquoter Teil davon in Dampfstrom destilliert. Von dem Destillat wird hierauf ein bestimmter Teil dem Verdünnen mit W. mittels P.Ä. extrahiert. Aus der Extraktmenge kann man den Ölgehalt berechnen.

<sup>1)</sup> Apoth.-Zeitg. 15, 441—442, 453—455. — <sup>2)</sup> Analyst 20, 100—101. — <sup>3)</sup> Pharm. Post 33, 343—345.



Karl Mann. Über quantitative Bestimmung ätherischer Öle in Gewürzen. (Vorläufige Mitteilung <sup>1)</sup>). — Die zu untersuchenden Gewürze werden entsprechend zerkleinert, mit hanfgroßen Bimssteinstücken gemischt und in einem speziell für diesen Zweck konstruierten App. mit Wasserdampf destilliert. Das Destillat wird in einem graduierten Cylinder aufgefangen, ausgesalzen und mit Rhigolen durchgeschüttelt. Ein aliquoter Teil des Rhigolens wird abpipettiert und durch Durchsaugen eines getrockneten Luftstromes verdunstet. Aus der so erhaltenen Menge äth. Öls wird der Prozentgehalt des Gewürzes berechnet. *Stlm.*

Cathelineau und Hausser. Studien über das Cadelöl <sup>2)</sup>. — Die in NaOH-Lauge l. Anteile des Cadelöls (19 ccm aus 400 ccm Öl) stellen frisch bereitet ein braunes, klebriges Harz dar, das an der Luft rasch eintrocknet und gepulvert werden kann. 10 g dieses Harzes werden in 150 ccm 2 % iger NaOH-Lauge gelöst, mit 100 ccm Ä. überschichtet und allmählich unter fortwährendem Umschütteln angesäuert. Dadurch wurde ein in Ä. l. und ein darin unl. Teil erhalten. Der in Ä. l. Teil (8 ccm) stellt ein halbflüssiges, angenehm riechendes Prod. dar, das noch nicht näher untersucht ist. Der in Ä. unl. Teil ist eine schwache Säure der Zus.  $C_{12}H_{11}O_2$  oder  $(C_{12}H_{11}O_2)_x$ , unl. in Ä., wl. in A., ll. in Chlf. Aus ihren alkalischen Lsgg. abgeschieden, stellt die Säure braune amorphe Flocken vor. In kaltem W. ist sie unl., bei längerem Kochen löst sie sich dagegen etwas, und diese Lsg. bleibt in der Kälte bestehen, durch Zusatz von Säuren und Salzen wird dagegen die Säure wieder ausgeschieden. Wird die Säure frisch dargestellt und unter W. mit Ä. behandelt, so absorbiert sie eine gewisse Menge Ä., die sie energisch zurückhält. Erst beim Erwärmen entweicht der Ä. unter starkem Geräusch, und gleichzeitig wird die vorher amorphe Säure in eine mikrokristallinische umgelagert. *Stlm.*

Georg Fendler. Über die Bestandteile des Cascarillöls <sup>3)</sup>. — Das untersuchte Cascarillöl, das äth. Öl der Rinde von Croton Eluteria Bennet, hatte folgende Eigenschaften:  $D_{15}^{20} 0,914$ ,  $D_{20}^{20} 0,911$ ,  $[\alpha]_D + 4,81'$ ; das Öl sd. von 160 bis 315°. Zur Isolierung der freien Säure wurde das Öl in Ä. aufgenommen und mit Soda extrahiert. Durch fraktionierte Dest. der Rohsäuren wurden isoliert eine der Undecylensäure isomere flüssige Säure, Cascarillsäure,  $C_{11}H_{20}O_2$ , Sdp. 270°, Smp. — 15°,  $D_{20}^{20} 0,9324$ , und Palmitinsäure,  $C_{16}H_{32}O_2$ , Smp. 59°, die im Dest.-Rückstand verblieb und wahrscheinlich mit Stearinsäure vermischt war; Cascarillsäureamid,  $C_{10}H_{19}CONH_2$ , Smp. 78° (aus verd. A.). Bei der Oxydation der Cascarillsäure mit rauchender  $HNO_3$  entsteht eine Säure,  $C_{11}H_{18}O_4$ , Smp. 111°;  $KMnO_4$  oxydiert zu niederen Fettsäuren. Der von Säuren befreiten Lsg. des Cascarillöls wurde mittels 1 % iger KOH-Lauge 0,3 Proz. Eugenol, Benzoylverb., Smp. 71°, entzogen. Aldehyde oder Ketone enthält das Öl nicht. Die niedrigst siedenden Anteile des Öles bestanden aus einem Terpen,  $C_{10}H_{16}$ ,  $D_{20}^{20} 0,845$ ,  $\alpha_D + 2,11$ , Sdp. 155 bis 157°, das ein flüssiges Chlorhydrat und Dibromid und ein bei 91 bis 92° schmelzendes Nitrosochlorid, Nitropiperidid, Smp. 112°, gab. Demnach

<sup>1)</sup> Chemikerzeit. 24, 124. — <sup>2)</sup> Bull. soc. chim. [3] 23, 557—559. —

<sup>3)</sup> Arch. Pharm. 238, 671—690.

ist es nicht identisch mit *Pinen*. In der Fraktion Sdp. wurde *Cymol* nachgewiesen durch Oxydation zu p-Oxyisäure, Smp. 155°. Die hoch siedenden Anteile des Öles bes. *Sesquiterpenen*, 1. Sdp. 255 bis 257°, D.<sup>20</sup> 0,911,  $\alpha_D + 2$  260 bis 265°, D.<sup>20</sup> 0,924,  $[\alpha]_D + 7,36^\circ$ , und einem Sesq. C<sub>15</sub>H<sub>26</sub>O, Sdp. 280 bis 290°, D.<sup>20</sup> 0,977,  $[\alpha]_D - 7,3^\circ$ , der und Benzoësäureester gab. Eine nähere Charakterisierung Verbb. gelang nicht.

G. Perrier. Chrysanthemumöl<sup>1)</sup>. — Die grüne Chrysanthemum japonicum geben bei der Dest. mit Wasserd. äth. Öl von grünlicher Farbe, im Geruch an Kamille und erinnernd; D.<sup>15</sup> 0,932, n<sub>D</sub><sup>18</sup> 1,4031; l. in 10 Tln. 95% ige in 75% igem A., erstarrt bei  $-15^\circ$  zu einer amorphen beginnt bei 160° zu siedend und hat die Verseifungszahl Verseifungsalgen wurde eine Säure vom Geruch der abgeschieden.

J. Walther. Zur Wertbestimmung des Citronenöles früheren Mitteilung<sup>2)</sup> hat Vf. eine Methode zur Citralb. Citronenöl veröffentlicht, bei der Aldehyde in Oxime verw. und das unverbrauchte Hydroxylamin zurückbestimmt seitens der Firma Schimmel u. Co. die Methode als unkannt wurde, so wendet sich Vf. gegen diese Kritik, indem die Methode anführt, auf verschiedene Einzelheiten derselben macht und schließlich experimentelle Belege bringt. W. Verfahren ist, daß man das Hydroxylaminchlorhydrat in hydfrei) bei Ggw. von NaHCO<sub>3</sub> am Rückflußkühler auf bade erhitzt. Das Bicarbonat (80 Tle. auf 70 Tle. NH<sub>3</sub> in feiner Verteilung der alkoh. Lag. zugefügt, es löst sich  $\frac{3}{4}$  stündigen Erhitzens allmählich auf und tritt dann mit .HCl in Rk. Die zum Titrieren der Hydroxylaminlag. vermuß CO<sub>2</sub> frei sein.

James Robert Wood in Glasgow. Verfahren z. eines Lackes für Wachstuch, Fußböden u. dgl. [D. R.-P. — Durch Zusatz von *Eucalyptusöl* zu einer bekannten man einen sehr schnell trocknenden, beim Eintrocknen p. Glanz zeigenden Lack von antiseptischen Eigenschaften.

Jeancard und Satie. Über Geraniumöle<sup>3)</sup>. — Gleichende Untersuchungen von *Geraniumölen* verschied. angestellt. Neben der Bestimmung des Estergehaltes der Wärme) wurde auch die Menge der freien Säure (Ve. Kälte) nach folgender Methode ermittelt: 3 g Öl wurde gelöst und mit 10 ccm  $\frac{1}{2}$  n-KOH versetzt. Nach 2 Min. gegeben und die ungebundene Kalilauge mit  $\frac{1}{2}$  n-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Im Verlaufe der Untersuchung wurde die Beobachtung beim Aufbewahren des Geraniumöles in halbgefüllten Fl.

<sup>1)</sup> Bull. soc. chim. [3] 23, 216—217. — <sup>2)</sup> Pharm. Centr. — <sup>3)</sup> Dasselbst 40, 621; J.B. f. 1899, S. 2046. — <sup>4)</sup> Patentbl. 21. soc. chim. [3] 23, 37—39.

halt an freier Säure zunimmt. Die Eigenschaften der verschiedenen Öle sind in folgender Tabelle zusammengestellt:

Herkunft	D. <sup>15</sup>	$\alpha_D^{15}$ (1=100) Grad	Verseifungszahl		Prozentgehalt an	
			heiß	kalt	Estern C <sub>12</sub> H <sub>20</sub> O <sub>2</sub>	Alkohol C <sub>10</sub> H <sub>18</sub> O
Cannes . . . . .	0,8972	— 9,40	54,60	26,60	9,80	61,31
Spanien . . . . .	0,9073	— 7,30	65,80	43,40	7,84	66,23
Korrika . . . . .	0,9012	— 8,00	60,20	40,13	7,00	68,55
Afrika . . . . .	0,9006	— 8,06	65,80	42,93	8,08	68,19
Réunion . . . . .	0,8905	— 8,20	74,00	56,00	6,65	71,28
Indien (Palmarosaöl) . .	0,8960	— 0,48	43,00	9,6	11,3	84,62

*Stlm.*

Eugène Charabot. Über die Entwicklung der Terpenverbindungen in der Geraniumpflanze<sup>1)</sup>. — Vf. hat die Entw. der Terpenverbb. in den *Pelargoniumarten* untersucht, deren äth. Öl aus *Geraniol*, *Citronellol* (*Rhodinol*), *Ester* und *Menthon* besteht. Es wurden 1. am 18. Juli grüne Pflanzen destilliert; 2. am 21. August noch eben grüne Pflanzen von demselben Felde. Die Eigenschaften der Öle waren:

	Öl vom 18. Juli	Öl vom 21. August
Ausbeute . . . . . Proz.	0,0623	0,0480
D. <sup>15</sup> . . . . .	0,897	0,899
$\alpha_D$ . . . . .	— 10°	— 10° 16'
Säurezahl . . . . .	43,8	41,0
Verseifungszahl . . . . .	57,5	64,6
Gesamtalkohol . . . . .	67,8	68,6

Der Gehalt an Menthon war bei den beiden Ölen sehr gering, bei einem aus vollständig verblühten Pflanzen destillierten Öle betrug er dagegen etwa 3,6 Proz. Aus diesen Daten zieht Vf. folgende Schlüsse: Im Verlaufe der Entw. der Pflanze vermindert sich der Gehalt an freien Säuren, vermehrt sich der Estergehalt und der Gesamtalkoholgehalt. Die Menge des Citronellols vermehrt sich mehr als die des Geraniols. Das Menthon bildet sich wahrscheinlich durch Oxydation des Citronellols in der Pflanze. Damit stimmen die Beobachtungen von Barbier und Bouveault überein, daß bei der Oxydation des Citronellols (*Rhodinol*) neben Citronellal (*Rhodinal*) Menthon entsteht.

*Stlm.*

Eugène Charabot. Über die Veränderungen des Lavendelöls während der Entwicklung der Pflanze<sup>2)</sup>. — Die Veränderungen, welche das *Lavendelöl* während der Entw. der Pflanze erfährt, wurden in drei Stadien untersucht, und zwar wurde das Lavendelkraut destilliert 1. kurz vor dem Aufblühen der Blüten, 2. in voller Blüte, 3. gleich nach der

<sup>1)</sup> Bull. soc. chim. [3] 23, 922—928; Compt. rend. 131, 806—808. —

<sup>2)</sup> Bull. soc. chim. [3] 23, 188—189; Compt. rend. 130, 257—259.

Blüte. Die Resultate der Untersuchung sind in folgender Tabelle zusammengestellt:

	Öl aus knospen- tragenden Pflanzen	Öl aus blühende Pflanzen
D. <sup>15</sup> . . . . .	0,8849	0,8854
$\alpha_D$ . . . . .	— 6° 32'	— 6° 48'
Linalylacetat . . . . .	36,6 Proz.	40,4 Proz.
Freies Linalool . . . . .	21,0 "	16,7 "
Freie Essigsäure in 100 ccm Dest.-W.	0,5241 g	0,4716 g

Daraus ist ersichtlich, daß während der Entw. der Pfl. Essigsäure esterifizierend auf Linalool einwirkt. Der Gehalt wird bis zum vollständigen Aufblühen kleiner. Bei der Blüte wird das Öl reicher an freien Alkoholen, arm an Essigsäure. Es scheinen aber auch in der Lavendelpflanze wie in der Bergamottpflanze zuerst die Alkohole zu entstehen und diese durch die freie Essigsäure esterifiziert und zum Teil dehydratisiert zu werden.

Eugène Charabot. Bemerkungen über die Veränderungen der Linaloolverbindungen in den Pflanzen<sup>1)</sup>. Untersuchungen über *Bergamottöl* und *Lavendelöl* war die Basis, daß sich im Verlauf der Entw. der Pflanze bzw. Blüte Linalool zum Teil esterifiziert, zum Teil in Terpene verwandelt, vermutlich unter dem Einflusse des Chlorophylls. Das Öl der Orangenblätter enthält 70 Proz. Essigester des Linalools und 20 bis 25 Proz. freie Alkohole, während der Gehalt an Linalool sehr gering ist. Während der Entw. der Blätter entstehen dagegen bildet sich Limonen. Ein Öl, aus Blättern des Bergamott erreicht hatten, enthielt nur 50 Proz. Linalool, seine Drehung betrug — 1° 30' statt — 5 bis — 6°. Gelblich die Blüten, so wird es rechtsdrehend, der Gehalt an Linalool weiter zu, der Estergehalt vermindert sich weiter (15 Proz. Gesamtalkoholgehalt (50 Proz.), davon Geraniol mehr als Linalool). Öl der Orangenschale besteht fast ausschließlich aus Limonen. Geraniol und Linalool durch Wasserabspaltung entstanden wandelt sich in den Pflanzenorganen zum Teil durch Citral<sup>2)</sup> um.

Eugène Charabot. Bildung der Terpenverbindungen in den Pflanzen<sup>3)</sup>. — Vgl. berichtet im Zusammenhang über seine Arbeiten<sup>4)</sup> über diesen Gegenstand veröffentlichten Arbeiten.

<sup>1)</sup> Bull. soc. chim. [3] 23, 189—191. — <sup>2)</sup> Nach Untersuchungen von Stephan, J. pr. Chem. [2] 62, 523 ff.; dieser JB., S. 1335, u. Co., Geschäftsber. Oktober 1900, S. 26; dieser JB., S. 1325. Orangenöl kein Citral. Damit ist die obige Theorie von der Bildung von Geraniol in der Pflanze hinfällig. — <sup>3)</sup> Ann. chim. phys. [10] 10, 101. — <sup>4)</sup> Compt. rend. 129, 728; Bull. soc. chim. [3] 21, 101; S. 2044; Compt. rend. 130, 257; Bull. soc. chim. [3] 23, 189; vgl. Referate.

Jeancard und Satie. Lavendelöl und die Ursachen der Veränderlichkeit ihres Estergehaltes<sup>1)</sup>. — Es wurde der Einfluß der Höhe des Standortes der Pflanzen, der Einfluß der Blüte und der Einfluß der Dest. auf den Estergehalt der *Lavendelöle* untersucht. Die Höhe des Standortes scheint auf den Estergehalt ohne Einfluß zu sein, womit aber nicht gesagt ist, daß dieselbe für die Feinheit des Geruches gleichgültig ist. Die Untersuchungen über das Öl aus den Blättern sind noch nicht abgeschlossen; nur kann gesagt werden, daß das Blütenöl im Geruch dem normalen Destillat bei weitem überlegen ist. Von großem Einfluß auf den Estergehalt ist die Dest. Der Estergehalt wächst konstant von den ersten bis zu den letzten Fraktionen. Experimentell wurde nachgewiesen, daß bei der Dest. mit Wasserdampf Ester verseift werden. Daher muß die Dest. möglichst schnell geleitet werden. Auch wirkt ein Salzgehalt des Wassers besonders stark verseifend auf das Öl.

*Silm.*

Jeancard und Satie. Analytische Untersuchungen einiger Jasminöle<sup>2)</sup>. — Die Jasminpomade ist kein geeignetes Ausgangsmaterial für eine wissenschaftliche Untersuchung des *Jasminöles*, da das zur Darst. von Jasminpomade dienende Fett, bevor der Zusatz von Jasminblüten stattfindet, mit Rosen- und Orangenblütenwasser, Alaun und Benzoë versetzt ist. 1 kg Jasminpomade enthält 0,50 g Benzoë, 0,250 g Orangenblütenöl und 3 g Jasminöl. Mithin enthält das durch Auswaschen der Jasminpomade mit A. und Abdestillieren des letzteren gewonnene Öl 11 Proz. dem Jasminöl nicht zukommende Bestandteile. Um reines Jasminöl zu erhalten, haben Vf. reine Vaseline zur Enfleurage verwendet und aus dieser Pomade das Öl in bekannter Weise abgeschieden. Seine Eigenschaften waren  $D_{17.5}^{17.5}$  0,9099 bis 0,9201;  $\alpha_D + 0^\circ 30'$  bis  $0^\circ 32'$ ; Verseifungszahl 103,6 bis 126,0. Zwei durch Dest. von Jasminblüten gewonnene Öle hatten  $D_{17.5}^{17.5}$  0,9246 bzw. 0,8900;  $\alpha_D + 1^\circ 40'$  bzw.  $3^\circ 50'$ , Verseifungszahl 155 bzw. 77.

*Silm.*

Albert Hesse. Über ätherisches Jasminblütenöl. (IV. Mitteilung<sup>3)</sup>. — Die früheren Untersuchungen über äth. *Jasminblütenöl* erstreckten sich auf Öle, die durch „Enfleurage“ gewonnen waren. Bei dieser Gewinnungsart wird der Lebensprozeß der Pflanzen nicht sofort unterbrochen, so daß dabei die während der „Enfleurage“ in der Blüte sich eventuell bildenden Riechstoffe noch gewonnen werden. Vf. hat nun vergleichende Untersuchungen über Jasminblütenöl angestellt, das durch Extraktion der frischen Blüten mit einem flüchtigen Lösungsmittel und Entfernen des letzteren gewonnen war. Das so erhaltene „Jasmin pur“ (1 kg aus 1400 kg Blüten) stellt eine hellbraune, leicht bewegliche Fl. mit angenehmem, von dem Geruch der Jasminpomade aber abweichendem Geruch dar;  $l$  in A.,  $D_{15}^{15}$  0,914; Verseifungszahl 85, entsprechend 25 Proz. Benzylacetat. Durch Dest. von 40 g „Jasmin pur“ mit Wasserdampf wurden 9,5 g äth. Öl erhalten;  $D_{15}^{15}$  0,940,  $\alpha_D + 0$ , Verseifungszahl 151,2, entsprechend 41 Proz. Benzylacetat, Sdp.<sub>5</sub> 70 bis 160°. Das Öl fluoresciert nicht, ist also frei von Anthranilsäuremethylester. Indol konnte ebenfalls nicht nachgewiesen werden. Die Ggw. von Benzyl-

<sup>1)</sup> Bull. soc. chim. [8] 23, 549—554. — <sup>2)</sup> Daselbst, S. 555—556. — <sup>3)</sup> Ber. 33, 1585—1591.

acetat und Jasmon wurde wahrscheinlich gemacht. Nach a die Eigenschaften des durch Extraktion und des durch I wonnenen Jasminblütenöles ziemlich große Unterschiede (Estergehalt und D.). Besonders interessant ist die vol wesenheit von *Indol*. Hierfür kann keine andere Erklärung werden, als daß das Indol in den Jasminblüten erst entst die Blüten abgepflückt sind.

Heinrich Walbaum. Über Zibet, Jasmin und Zibet, ein Sekret verschiedener Arten asiatischer und Zibetkatzen, findet zur Verstärkung und Fixierung der Fabrikation von Blütenpomaden Verwendung. Das Hand eine gelbbraune, salbenartige Masse von fäcalartigem und Moschus erinnerndem Geruch. Gelegentlich einer Unter *Jasminblütenöl* aus Jasminpomade wurden aus den höchst teilen Verbb. isoliert, die nach Skatol oder Indol rochen. nahme, daß diese Verbb. dem der Pomade zugesetzten Zibe könnten, wurden 100 g Zibet mit Wasserdampf destilliert stark nach Skatol riechende Destillat ausgeäthert, der Ä. v das zurückbleibende Öl mit Pikrinsäure in Bzl.-Lsg. verset sich augenblicklich eine rote Pikrinsäureverb. ab, die na waschen mit P.Ä. mit  $\text{NH}_3$  zerlegt wurde. Aus der amn Fl. wurden bei der Dest. mit Wasserdampf Kristalle erha *Skatol*, bei  $95^\circ$  schmolzen. Die Menge betrug etwa 0,1 konnte in dem Destillat nicht nachgewiesen werden. — suchungen von A. Hesse<sup>2)</sup> produzierten abgepflückte Jasmin Ein ähnlicher Vorgang wurde auch an Rosenblüten beob Extrahieren getrockneter Rosenblätter wurde nämlich in g *Phenyläthylalkohol*,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ , erhalten, während *Rosenöl* von diesem A. nur ganz geringe Mengen enthalte

Jeancard und Satie. Über Neroli- und Petitgrain haben den Einfluß des Wetters während der Ernte auf und Zus. des *Neroliöles* untersucht. Die Ausbeute wird des Monats Mai am größten; sie vermindert sich an Reg gekehrt wie bei Rosen, die an Regentagen oder bei bedec die größten Ausbeuten liefern. Der Gehalt an Estern schein von der Herkunft der Blüte und vom Wetter zu sein; er l 20 Proz. Um zu untersuchen, ob während der Dest. werden, wurde Orangenblütenöl in der Weise hergestellt, blütenvaseline in bekannter Weise mit A. ausgewaschen v möglichst niedriger Temperatur abdestilliert wurde. E 10 kg Blüten 10 g Öl erhalten (D.<sup>20</sup> 0,9220, Estergehalt Bei der Dest. lieferten 400 kg gleichartige Blüten 410 g Estergehalt von 16,6 Proz. Demnach scheinen bei der De 5 bis 6 Proz. Ester verseift zu werden, zumal im Dest.-V säure nachgewiesen werden konnte.

Heinrich Walbaum. Zur Kenntniss des Neroliöls über der Mitteilung von E. und H. Erdmann macht V

<sup>1)</sup> Ber. 33, 1908—1905. — <sup>2)</sup> Ber. 32, 2612; JB. f. 18  
<sup>3)</sup> Bull. soc. chim. [3] 23, 605—608. — <sup>4)</sup> Ber. 33, 2994.



geltend betreffend das Vorkommen von *Anthranilsäuremethylester* Neroliöl. *Silm.*

st Erdmann und Hugo Erdmann. Zur Kenntnis des Neroli-Vff. machen H. Walbaum<sup>2)</sup> gegenüber Prioritätsansprüche betreffend das Vorkommen von *Anthranilsäuremethylester* im *Silm.*

l Stephan. Über süßes Pomeranzenschalenöl<sup>3)</sup>. — Das äth. Ben Pomeranzschalen (Apfelsinenschalen) besteht nach Wal-90 Proz. d-Limonen. Die Untersuchung der sauerstoffhaltigen wurde mit 42 kg Öl in Arbeit genommen von folgenden Eigen-D.<sup>15</sup> 0,851;  $\alpha_D + 96^\circ 3'$ ,  $n_D^{20}$  1,47245; Verdampfungsrückstand. Durch Fraktionieren wurden daraus 530 g höher wie Limonen Anteile erhalten, die als Material für die weitere Untersuchung Mittels Na-Bisulfit wurde daraus *n-Decylaldehyd*,  $C_{10}H_{20}O$ , ab-; Sdp.<sub>12</sub> 93 bis 94°, D.<sup>15</sup> 0,828,  $n_D^{15}$  1,42977,  $\alpha_D + 0^\circ$ ; Naphtho-säure, Smp. 237°; durch Oxydation mit  $Ag_2O$  wurde *n-Caprin-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>*, erhalten, Smp. + 30°, D.<sup>20</sup> 0,895,  $n_D^{20}$  1,43078. Der dehyd ist der Träger des Pomeranzschalengeruchs. Das n Semmler<sup>4)</sup> im Öl aufgefundene Citral ist auf Verfälschung nenöl zurückzuführen. Das von Aldehyd befreite Öl wurde and aus den Verseifungslaugen *Caprylsäure*,  $C_8H_{16}O_2$ , ab-; Sdp.<sub>762</sub> 236 bis 237°, D.<sup>15</sup> 0,924. Das verseifte Öl wurde bekannten Phtalsäureanhydridverfahren weiter verarbeitet. nicht veresterten Anteilen wurde durch fraktionierte Dest. Sdp. 86°, D.<sup>15</sup> 0,869,  $n_D^{15}$  1,46438,  $\alpha_D + 19^\circ 18'$  (identifiziert dation zu Citral und Überführung in l-Terpineol mittels konz. sure), und *d-Terpineol*, Smp. 38 bis 40°,  $n_D^{25}$  1,48322,  $\alpha_D + 95^\circ 9'$ , 3, Nitrosochlorid, Smp. 113°, Urethan, Smp. 111 bis 112°, iso-an Phtalsäure gebundenen Anteile wurden verseift und rekti-durch ein *Alkohol*,  $C_9H_{18}O$ , vom Sdp.<sub>72</sub> 98 bis 101°, D.<sup>15</sup> 0,840, 2, Phenylurethan, Smp. 62 bis 64°, erhalten wurde, der durch zu Pelargonsäure,  $C_9H_{18}O_2$ , als *n-Nonylalkohol* erkannt wurde. stillationsrückstand schm. nach dem Reinigen mittels A. bei 0. Er wurde verseift und aus der Verseifungslauge eine Säure 77 bis 78° isoliert, deren Zus. annähernd auf *Cerotinsäure*, stimmt. Mit Ä. ließ sich aus den Verseifungslaugen eine eren, die, aus A. kristallisiert, bei 138° schm., die Zus.  $C_{28}H_{48}O_2$  l die Liebermannsche Cholesterinrk. gab. Die quantitative Pomeranzöles ist: 96 Proz. Terpene, 3 Proz. Rückstand, uerstoffhaltige Bestandteile, davon 5,7 Proz. *n-Decylaldehyd*, Caprylsäureester, 7,0 Proz. Nonylaldehyd, 39,4 Proz. d-Ter-4 Proz. d-Linalool. *Silm.*

mann Wender und Georg Gregor. Die terpenfreien Citro-Pomeranzöle des Handels<sup>5)</sup>. — Die sauerstoffhaltigen An-her äth. Öle, insbesondere des *Citronen-* und *Pomeranzöles*,

r. 33, 2061. — <sup>2)</sup> Ber. 32, 1512; JB. f. 1899, S. 2057. — <sup>3)</sup> J. pr. 2, 523—535. — <sup>4)</sup> Ber. 24, 202; JB. f. 1891, S. 2238. — <sup>5)</sup> Chemikerzeit. 11.

sind die Hauptträger des spez. Aromas. Da sich leichte Löslichkeit auszeichnen, gelangen sie seit einer I unter der Bezeichnung „Terpenfreie Öle“ in den Han solcher Handelsöle zeigte folgende Eigenschaften:

	D <sup>15</sup>	$\alpha_D$ (1 = 100)
Terpenfreies Citronenöl . . . .	0,8981	— 19,5°
„ „ . . . .	0,8966	— 8° 53'
„ „ . . . .	0,8963	— 7°
„ Pomeranzenöl . .	0,9004	+ 36°
„ „ . .	—	+ 13,1°
„ „ . .	—	+ 63,91°
„ „ . .	—	+ 69,7°

Durch Versuche wurde ermittelt, daß die Löslichkeit in Pomeranzenöl mit wachsender Drehung beträchtlich ab

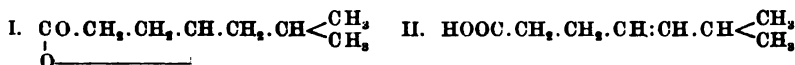
Heinrich Walbaum und Karl Stephan. Über Rosenöl<sup>1)</sup>. — Das deutsche Rosenöl besteht wie das bulsächlich aus *Geraniol*, im bulgarischen Öl ist außerdem aufgefunden. Um einen weiteren Einblick in die Zus. gewinnen, wurden von 11 kg deutschem Rosenöl durch Dest. die niedriger als *Geraniol* siedenden Anteile ab, 300 g einer Fraktion, Sdp.<sub>13</sub> 55 bis 100° und eine höher s erhalten, die auf Phenyläthylalkohol und Citronellol un sollte. Aus der niedrig siedenden Fraktion wurde mit H verb. *n-Nonylaldehyd* abgeschieden, Sdp.<sub>13</sub> 80 bis 8 n<sub>D</sub><sup>16</sup> 1,42452, Smp. der Naphtocinchoninsäure 234°, dur Pelargonsäure, Smp. 10 bis 12°, D.<sup>15</sup> 0,9073, n<sub>D</sub> 1,43 Aus den nicht mit Bisulfit reagierenden Anteilen vom wurde durch Kochen mit Natrium und Behandeln der e Verb. mit Phtalsäureanhydrid linalylphtalestersaures Nat das daraus abgeschiedene *Linalool*, D.<sup>15</sup> 0,879, Sd  $\alpha_D$  — 4 Proz., wurde zur Entfernung von *Geraniol* un Phtalsäureanhydrid in Bzl.-Lsg. behandelt und so rein e folgende Eigenschaften: Sdp.<sub>756</sub> 197 bis 200°, D.<sup>15</sup> 0,8  $\alpha_D^{23}$  — 7° 30'. Aus den höher wie 100° (14 mm) siede wurde mittels Bisulfit *Citral* abgeschieden; Citryl- $\beta$ - säure, Smp. 195 bis 197°. Die Reindarst. des *Phenyläth* nicht vollständig; durch sehr häufiges Ausschütteln der Bisulfit reagierenden Fraktion mit 30%igem A. und A A. mit Colonne wurde ein Öl vom Sdp.<sub>10</sub> 105° und D.<sup>15</sup> (Phenyläthylalkohol, D.<sup>15</sup> 1,028). Ein qualitativer M jedoch durch Darst. des *Phenylurethans* vom Smp. 79 bi Fraktion Sdp.<sub>10</sub> 111° wurde durch Erwärmen mit stark wodurch die Terpenalkohole mit Ausnahme von Citron übergeführt werden, darauffolgende Verseifung und fr *Citronellol* abgeschieden; Sdp.<sub>12</sub> 112 bis 120°, D.<sup>15</sup> 0,87

<sup>1)</sup> Ber. 33, 2302—2308.

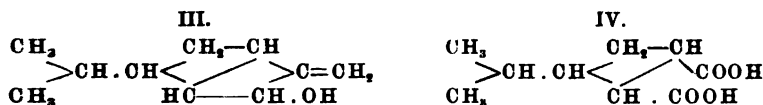
identifiziert durch das citronellyl-phtalsaure Silber, Smp. 120 bis 122°.

*Stlm.*

Emil Fromm. Über Sadebaumöl (Oleum Sabinæ<sup>1)</sup>. — Das zur Untersuchung verwandte *Sadebaumöl* (1 kg) wurde mit alkoh. KOH verseift und darauf mit Wasserdampf destilliert, wobei 850 g Öl übergehen, während die Säuren des Öles an Kali gebunden im Rückstande bleiben. Durch häufiges Fraktionieren wurde ein *Terpen* (25 Proz.), Sdp. 158°, abgeschieden, das noch nicht identifiziert werden konnte. In den höher siedenden Anteilen wurde bereits früher<sup>2)</sup> ein ungesättigter A., C<sub>10</sub>H<sub>15</sub>OH, *Sabinol*, nachgewiesen, der durch KMnO<sub>4</sub> in  $\alpha$ -Tanacetogendicarbonsäure übergeführt wurde, für die von Semmler verschiedene Konstitutionsformeln aufgestellt sind. Beim Erhitzen von  $\alpha$ -Tanacetogendicarbonsäure auf 200° geht dieselbe in eine ungesättigte einbasische Säure, C<sub>8</sub>H<sub>14</sub>O<sub>3</sub>, und ein Lacton, C<sub>8</sub>H<sub>14</sub>O<sub>3</sub>, über. Die Säure C<sub>8</sub>H<sub>14</sub>O<sub>3</sub>, Sdp. 231 bis 233°, liefert bei der Oxydation mit KMnO<sub>4</sub> Bernsteinsäure, Oxalsäure und geringe Mengen nicht identifizierter flüchtiger Säuren. Das Lacton, C<sub>8</sub>H<sub>14</sub>O<sub>3</sub>, Sdp. 227 bis 228°, wurde in das Kalisalz der entsprechenden Säure übergeführt und mit KMnO<sub>4</sub> oxydiert. Durch fraktionierte Fällung der Ca-Salze der bei der Oxydation entstehenden Säuren mit A. wurde aus dem Säuregemisch  $\beta$ -Oxyisovaleriansäure, C<sub>5</sub>H<sub>10</sub>O<sub>3</sub>, und eine Säure, C<sub>5</sub>H<sub>8</sub>O<sub>3</sub>(?), abgeschieden. Aus diesen Oxydationsergebnissen geht hervor, daß das Lacton mit dem von Fittig und Schneegans<sup>2)</sup> dargestellten *Isotolacton* (I) und die ungesättigte Säure mit  $\gamma$ - $\delta$ -*Isotensäure* (II) identisch ist.



Durch wasserentziehende Mittel, wie Chlorzink, Essigsäureanhydrid, oder am besten 10%ige alkoh. HCl wird *Sabinol* in p-Cymol übergeführt. Nach Verfütterung von *Sabinol* an Kaninchen hat Hildebrandt im Harn der Versuchstiere Glycuronsäurederivate beobachtet, die beim Behandeln mit alkoh. HCl ebenfalls p-Cymol lieferten. Diesem leichten Übergang in p-Cymol wird am besten die für *Sabinol* acceptierte Formel III gerecht, aus der sich auch die Oxydation zu Tanacetogensäure (IV) verständlich macht.



Aus den Verseifungslaugen wurde neben viel Essigsäure eine flüssige Säure, C<sub>20</sub>H<sub>36</sub>O<sub>5</sub>, Sdp. 255°, und eine in Blättern kristallisierende Säure, C<sub>14</sub>H<sub>16</sub>O<sub>5</sub>, Smp. 181°, isoliert, deren Formeln jedoch nur mit Vorbehalt aufgestellt sind.

*Stlm.*

M. Guerbet. Über die Zusammensetzung des ostindischen Sandelholzöles<sup>3)</sup>. — Das zur Untersuchung verwandte ostindische *Sandelholzöl*

<sup>1)</sup> Ber. 33, 1191—1211. — <sup>2)</sup> Ann. Chem. 255, 106; vgl. JB. f. 1890, S. 1478. — <sup>3)</sup> Bull. soc. chim. [3] 23, 217—222; Compt. rend. 130, 417; J. Pharm. Chim. [6] 11, 224—232.

hatte folgende Eigenschaften:  $D_4^{20}$  0,9684,  $\alpha_D$  —  $21^\circ 1'$ , auf  $C_{15}H_{26}O$  berechnet, 90,1 Proz. Das Öl wurde mit KOH verseift und darauf fraktioniert destilliert. Es gewiesen: 1. Zwei Sesquiterpene,  $C_{15}H_{24}$ ,  $\alpha$ -Santalol,  $D_4^{20}$  0,9134,  $\alpha_D$  —  $13,98^\circ$ ;  $\beta$ -Santalol, Sdp. 261 bis 262,  $D_4^{20}$  —  $28,55^\circ$ . 2. Ein Gemisch zweier Sesquiterpenalkohole,  $\beta$ -Santalol, die sich durch ihr Drehungsvermögen unterscheiden von Chapoteaux<sup>1)</sup> aufgefundenen Aldehyd Santalol, Sdp.<sub>40</sub> 180°; Semicarbazol, Smp. 212°. 4. Eine Säure,  $\alpha$ -Santalsäure, Smp. 157°. 5. Eine Säure,  $C_{15}H_{24}O_2$ , Santalol, Sdp. 210 bis 212°, unl. in W.; ihr K- und Na-Salz sind unlösliche Massen, das Ba-Salz wird aus A. in Nadeln erhalten. Die geringe Menge stark riechender, noch nicht näher charakterisierter Bestandteile, die hauptsächlich den Geruch des Öles ausmachen.

M. Guerbet. Über die Santalole<sup>2)</sup>. — Für die beiden Santalole<sup>3)</sup>, aus dem sauren Phtalsäureester regeneriert, wurden Konstanten ermittelt:  $\alpha$ -Santalol, Sdp.<sub>13</sub> 162 bis 163°; 302°,  $D_4^{20}$  0,9854,  $\alpha_D$  —  $1^\circ 20'$ .  $\beta$ -Santalol, Sdp.<sub>14</sub> 170 bis 309 bis 310°,  $D_4^{20}$  0,9868,  $\alpha_D$  —  $56^\circ$ .  $\alpha$ -Santalylacetat, des A. mit Essigsäureanhydrid dargestellt, siedet bei 309 bis 310°;  $\beta$ -Santalylacetat bei 316 bis 317°. Beim Behandeln der Santalole entstehen Kohlenwasserstoffe:  $\alpha$ -Isosantalol, Sdp. 255 bis 256°;  $\beta$ -Isosantalol, Sdp. 259 bis 260°;  $\alpha_D$  +  $6,1^\circ$ . V. f. schreibt die Formel  $C_{15}H_{26}O$  zu (vgl. dazu v. Soden, Arch. Pharm. Geschäftsbericht von Schimmel u. Co., April 1900, S. 1325 diese Seite und S. 1325). Die Santalole sind primäre Alkohole.

Ernest J. Parry. Notizen zum Sandelholzöl<sup>4)</sup>. — Der im genannten Öle enthaltene A. komplexer Natur, und die Untersuchungen hätten irgend eine einheitliche chemische Struktur der Öle bisher nicht ergeben. Mit Phenylisocyanat erhielt Parry weiter untersuchte kristallinische Verbindungen (Smp. 237°) [?].

Hugo von Soden. Über die Bestandteile des ostindischen Sandelholzöls<sup>5)</sup>. — Das ostindische Sandelholzöl (von Santalum indicum) steht zu über 80 Proz. aus einem Gemisch zweier Sesquiterpene,  $\alpha$ - und  $\beta$ -Santalol, die durch Verseifen des Rohöles mit KOH und darauffolgende fraktionierte Dest. von den niedrigeren Bestandteilen getrennt wurden. Das auf diese Weise erhaltene Öl (= Gonorol) sd. bei 303 bis 306°, ist l. in 3 Tln. 70° hat  $D_{15}^{20}$  0,978 bis 0,980. Durch wiederholte fraktionierte Dest. daraus zwei Isomere isoliert:  $\alpha$ -Santalol,  $C_{15}H_{23}OH$ , d. in das phtalestersäure Kalium gereinigt, sd. bei 301 bis 302°,  $D_{15}^{20}$  0,977,  $\alpha_D$  +  $1^\circ 40'$  bis +  $2^\circ 4'$ ;  $\beta$ -Santalol besitzt ebenfalls die Zus.  $C_{15}H_{23}OH$  und hat eine über —  $45^\circ$  optische Drehung. Aus den niedrigeren wie Santalol siedenden Bestandteilen wurde das bereits früher<sup>6)</sup> isolierte Sesquiterpen Santalenol

<sup>1)</sup> Bull. soc. chim. [2] 37, 303; JB. f. 1882, S. 1181. — <sup>2)</sup> [3] 23, 542—544. — <sup>3)</sup> Dasselbat, S. 217; vgl. vorangehendes. — <sup>4)</sup> Pharm. J. [4] 11, 97—98; Ref. Chem. Centr. 71, II, 583. — 238, 353—366. — <sup>5)</sup> Pharm. Zeitg. 44, 259; vgl. JB. f. 1899,

Guerbet<sup>1)</sup> herausfraktioniert, Sdp.<sub>10</sub> 128°, Sdp.<sub>760</sub> 261 bis 262°,  $\alpha_D$  — 20 bis — 30°, das wahrscheinlich noch  $\alpha$ -Santalen enthält. Durch wiederholtes Ausschütteln des Rohöls mit 10%iger NaOH-Lauge und Ansäuern der filtrierten Lauge mit H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> wurde die von Guerbet (l. c.) aus den alkoh. Verseifungslaugen isolierte *Teresantalsäure*, C<sub>10</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub>, Smp. 157°, erhalten.

*Stlm.*

Heine u. Co. in Leipzig. Verfahren zur Gewinnung des Santalols. [D. R.-P. Nr. 110485]<sup>2)</sup>. — Ein nur ganz schwach riechendes Santalol von großer Reinheit wird erhalten durch Verseifen des rohen Sandelholzöls mit Alkalien oder analog wirkenden Mitteln und nachträgliche fraktionierte Dest. des verseiften Öles im Vakuum. Das *Santalol* soll statt des Sandelholzöls als Arzneimittel Verwendung finden. *Oett.*

Friedrich Müller. Zur Kenntnis des ostindischen Sandelholzöls<sup>3)</sup>. — Die vorliegende Untersuchung erstreckt sich auf die Vorläufe des zu etwa 90 Proz. aus schwerer flüchtigen Sesquiterpenalkoholen bestehenden ostindischen Sandelholzöls und auf die teils in freier, teils in veresterter Form vorkommenden sauren Komponenten desselben, die aus den Verseifungslaugen gewonnen wurden. I. *Untersuchung der Vorläufe*. Aus dem durch Ausschütteln mit NaOH von Säuren befreiten Vorlauf wurden folgende Verbindungen isoliert: 1. Ein Kohlenwasserstoff, *Santen*, C<sub>9</sub>H<sub>14</sub>, Sdp.<sub>15</sub> 35 bis 37°, Sdp.<sub>760</sub> 139 bis 140°, D.<sub>15</sub> 0,8710; riecht pinen- und campherartig; Santennitrosochlorid existiert in zwei Modifikationen;  $\alpha$ -*Santennitrosochlorid*, blau gefärbt, Smp. 108°, geht schon nach kurzer Zeit in die weiße  $\beta$ -Modifikation über, die ihrerseits beim Erhitzen auf 80° in die blaue zurückverwandelt wird. Santennitrosit ist ein blauer kristallinischer Körper, scheint aber nicht einheitlich zu sein. *Santenchlorhydrat*, Smp. 80°, zers. sich an der Luft. *Santenribromid*, C<sub>9</sub>H<sub>13</sub>Br<sub>3</sub>, Smp. 62 bis 63° (aus Methyl-A.), gut geeignet zur Charakterisierung des Santens. 2. Ein Keton, *Santalol*, C<sub>11</sub>H<sub>16</sub>O, durch Zerlegung des bei 175° schm. Semicarbazons rein vom Sdp. 214 bis 215°, D.<sub>15</sub> 0,9906,  $\alpha_D$  — 62° erhalten; *Santalonoxim*, C<sub>11</sub>H<sub>16</sub>NOH, Smp. 74,5 bis 75,5 (aus Methyl-A.). — 3. Ein noch nicht näher untersuchtes, nach Campher riechendes *Keton*, dessen *Semicarbazon* bei 224° schm. — II. *Untersuchung der sauren Bestandteile*: Aus den Verseifungslaugen wurde die bereits von Guerbet aufgefundene *Teresantalsäure*, C<sub>10</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub>, isoliert, Smp. 157° (aus A.); Ag- und Pb-Salz unl. in W. Leitet man in die methylalkoh. Lsg. der Säure HCl ein, so scheidet sich nach einiger Zeit *Hydrochlorteresantalsäure*, C<sub>10</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub>·HCl, Smp. 193° (aus Methyl-A.) aus, die beim Behandeln mit verd. NaOH-Lauge *Teresantalsäurelacton*, C<sub>10</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub>, Smp. 103°, liefert, aus dem sich bei der Aufspaltung mit Alkali statt der erwarteten Oxyssäure die zweibasische *Oxyhydroditeresantalsäure*, C<sub>18</sub>H<sub>28</sub>O·(COOH)<sub>2</sub>, bildet. Bei der Dest. von teresantalsäurem und essigsäurem Ca entstand neben Spuren Keton ein *Kohlenwasserstoff*, C<sub>7</sub>H<sub>10</sub>, Sdp. 105 bis 110°, D.<sub>15</sub> 0,818. Wird Teresantalsäure mit verd. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> gekocht, so entweicht CO<sub>2</sub> und es entsteht ein *Kohlenwasserstoff*, C<sub>9</sub>H<sub>14</sub>, Sdp. 140 bis 142°, D.<sub>15</sub> 0,870, der wahr-

<sup>1)</sup> Compt. rend. 130, 417; vgl. vorstehendes Ref., S. 1338. — <sup>2)</sup> Patentbl. 21, 712. — <sup>3)</sup> Arch. Pharm. 238, 366—383.

scheinlich mit Santen identisch ist, obwohl der Smp. des 53 bis 54° gefunden wurde. Außer der Teresantalsäure Guerbet aufgefundenen *Santalsäure*,  $C_{15}H_{24}O_2$ , ist in sicher noch eine dritte *Säure* zugegen, deren Natur jedoch aufgeklärt werden konnte. Die Menge der Säuren im Santen trägt 1,15 Proz., davon 58,5 Proz. in freiem Zustande. Teresantalsäure dürfte 47 Proz. der Gesamtmenge = des Sandelholzöles betragen.

Ernst Deussen. Zur Kenntnis des westindischen Sandelholzöles. — Das zur Untersuchung verwendete westindische Sandelholzöl D.<sup>30</sup> 0,962,  $\alpha_D + 28^\circ 22'$  und sd. bei 22 mm Druck zwischen 174°. Durch Einleiten von trockener HCl in das mit 1 Vol. Ä. verd. Rohöl wurde *Cadinendichlorhydrat*,  $C_{15}H_{24}Cl_2$ , 117 bis 118°,  $[\alpha]_D - 36,65^\circ$ , erhalten. Das auf gleiche Weise erhaltene *Cadinendihydrobromid*,  $C_{15}H_{24}Br_2$ , kristallisiert in Nadeln, schmilzt bei 125°, das *Cadinendihydrojodid*,  $C_{15}H_{24}J_2$ , schmilzt bei 125° unter Zers.

Hugo v. Soden. Über die Bestandteile des westindischen Sandelholzöles<sup>2)</sup>. — Durch Verseifen des Öles von Amyris balsamifera mit KOH und nachfolgende Dest. des verseiften Prod. im Vakuum einen neuen, vom Santalol durchaus verschiedenen Sesquiterpen in reichlicher Menge isoliert. Dieser neue, vom Vf. *Amyrol*,  $C_{15}H_{26}OH$ , bildet eine farblose, viscose Fl. von schwachem Geruch und bitterlichem Geschmacke. D.<sup>15</sup> 0,980 bis 0,985, Sdp.<sub>11</sub> 151 bis 152°, Drehung  $+ 27^\circ$  im 100 mm Rohr. Von Phtalsäureanhydrid bei 100 bis 110° gibt ein Sesquiterpen. Kochen des A. mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat, das beim längeren Kochen mit dem Anhydrid in Essigsäure und Sesquiterpen spaltet. Außer dem Hauptbestandteil Amyrol und geringen Mengen von stark riechenden, noch vorhandenen Prodd. enthält das Öl noch in größerer Menge Sesquiterpen. Untersuchung bereits im Gange ist.

H. v. Soden und W. Rojahn. Über die Bestandteile des indischen Sandelholzöles<sup>3)</sup>. — Im Anschluß an ihre früheren Arbeiten über diesen Gegenstand<sup>4)</sup> teilen Vff. mit, daß das frühere *Amyrol*,  $C_{15}H_{26}O$ , höchstwahrscheinlich aus 2 Sesquiterpenen zusammengesetzt ist, von denen der höher sd. A. in größerer Menge vorhanden ist und folgende Konstanten zeigt: Sdp. 290°, optische Drehung  $+ 36^\circ$ . Gibt mit Mineralsäuren ein Sesquiterpen. Die zweite, niedriger sd. A. scheint inaktiv zu sein und bei Erhitzen sauren Agenzien unter  $H_2O$ -Abspaltung in einen, vielleicht identischen Kohlenwasserstoff überzugehen. Beide Alkohole scheinen entweder sekundärer oder tertiärer Natur zu sein. Wenn Amyrol in Verseifungslaugen, die von der Darst. des Amyrols her, mit Wasserdampf-Dest. von A. befreit und mit verd.  $H_2SO_4$  versetzt, erhält man beim Ausäthern ein aromatisch, stark riechendes

<sup>1)</sup> Arch. Pharm. 238, 149—156. — <sup>2)</sup> Pharm. Zeitg. 45, 1900, selbst, S. 878. — <sup>3)</sup> Daselbst, S. 229.



Öl, das zum Teil kristallinisch erstarrt. Entzieht man diesem mit  $\text{NaHCO}_3$ -Lsg. die Säuren und befreit man die zurückgebliebenen Kristalle durch Waschen mit Ä. von einem braunen Öle, so kann nach dem Umkristallisieren des Rückstandes aus Methyl-*Amyrolin*,  $\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{O}_3$ . Dasselbe bildet farblose, derbe Kristalle  $m.p. 117^\circ$ , die sich in heißem Ä. mit schwachblauer Fluorescenz in alkoh. KOH längere Zeit gekocht, gibt Amyrolin eine bisher noch rein erhaltene Säure. In Eisessig nimmt Amyrolin Brom auf und bildet *Amyrolindibromid*,  $\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{O}_3\text{Br}_2$ , amorphes, weißes Pulver,  $m.p. 159^\circ$ . Amyrolin scheint ein der aromatischen Reihe angehöriger, lactonartiger Körper zu sein.

Tr.

Frederic C. Chapman. Santalensäure<sup>1)</sup>. — Vf. beschreibt die Darstellung kristallinischen Säure durch Oxydation des *Sandelholzöles*,  $\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{O}_3$ , *Santalensäure*,  $\text{C}_{13}\text{H}_{10}\text{O}_2$ , Tafeln aus verd. Ä.,  $m.p. 76^\circ$ ,  $n_D^{20} 1.490$ , unl. in W., ll. in den organischen Solventien,  $[\alpha]_D^{20} + 18^\circ 05'$ ; Dichte, Fl., Sdp.<sub>35</sub> 232 bis  $234^\circ$ ,  $D_{15}^{16} 1.0132$ ;  $\alpha_D - 18^\circ 13'$  (1 mm).

Stlm.

Charles Répin in Paris. Verfahren zur Behandlung von Kautschuk, Guttapercha und anderen natürlichen elastischen Gummiarten. (Patent Nr. 106727<sup>2)</sup>). — *Kautschuk* u. dgl. werden mit durch Erhitzen zum Erstarren gebrachtem Tungöl (Holzöl) vermischt. Zur Erzielung einer elastischeren Prodd. erhitzt man das Tungöl vor dem Vermischen mit Kautschuk mit Blei oder Mangansalzen.

Oett.

Hert Edvard Jens Valdemar Johann Theilgaard in Kopenhagen. Verfahren zum Entvulkanisieren von Kautschuk, Guttapercha (D. R.-P. Nr. 112017<sup>3)</sup>). — Man behandelt zum Zwecke der Entvulkanisierung von *Kautschuk*, *Guttapercha* u. dgl. die betreffenden Substanzen mit Lsgg. von schwefligsauren Salzen.

Oett.

Hert Edvard Jens Valdemar Johann Theilgaard in Kopenhagen. Verfahren zum Entvulkanisieren von Kautschuk, Guttapercha (D. R.-P. Nr. 112500<sup>4)</sup>). — Die zerkleinerten Materialien werden mit Lsgg. von cyanwasserstoffsäuren Salzen gemischt und eventuell erhitzt. Unter Bildung von rhodan- bzw. cyansauren Verbb. soll dem Kautschuk sämtlicher S sowie O entzogen werden. Nach beendeter Entvulkanisierung wird der Kautschuk gewaschen und getrocknet.

Oett.

Ernstmann Bapt. Höhn. Die Herstellung von Kautschuksurrogaten aus natürlichen Ölen. — Die als Kautschukersatzmittel dienenden sogenannten *Factice* werden aus Rüböl, Ricinusöl, Erdnußöl, Cottonöl (?), Leinöl, neuerdings auch aus Fischtran, Harzöl, Teeröl und Asphalt gewonnen. Man unterzieht diese Öle einer weißen und braunen *Factice*. Die ersteren werden ausschließlich durch Erhitzen mit Schwefelblumen gewonnen. Die letzteren werden durch Erhitzen der Öle mit Schwefelblumen auf  $200^\circ$  gestellt. Zur Darst. der sogenannten schwimmenden braunen *Factice* wird Ricinusöl verwandt, vorteilhaft in Mischungen mit Mineralöl oder wasserfreier Vaseline, Asphalt und Teeröl.

Stlm.

<sup>1)</sup> Chem. News 82, 298. — <sup>2)</sup> Patentbl. 21, 64. — <sup>3)</sup> Dasselbst, S. 967. — <sup>4)</sup> Dasselbst, S. 1085. — <sup>5)</sup> Chem. Rev. Fett- u. Harz-Ind. 7, 113—117; Ref. Ind. 71, II, 225—226.

Julius Deborde in Berlin. Verfahren zur Herstellung gummi- oder kautschukartigen Stoffes. [D. R.-P. Nr. 107 3]. Schmelze aus Leim oder Gelatine und Glycerin werden Ichthyolverbb., besonders das  $\text{NH}_4$ -Salz der *Ichthyol* gesetzt.

William Edward Sharps und Reuben H. Chas. phia. Verfahren zur Herstellung eines Ersatzes für Kautschuk. [D. R.-P. Nr. 112 934]<sup>2)</sup>. — Das durch Einw. von S auf Leinöl erhaltene Gemisch wird durch Erhitzen mit W. unter Druck verseift, von dem Glycerin getrennt und ein zweites Mal mit S erhitzt.

Adolf Gentzsch in Wien. Verfahren zur Herstellung eines Ersatzes für Kautschuk. [D. R.-P. Nr. 116 092]<sup>3)</sup>. — *Kautschuk* wird durch Erhitzen mit W. unter Druck verseift, von dem Glycerin getrennt und ein zweites Mal mit S erhitzt. Erhöhter Schmelzpunkt oder nach Patent Nr. 111 081 erhöhter Schmelzpunkt für sich oder in Mischung mit anderen Ölen (Nr. 76 773<sup>4)</sup>) verdickten Ölen unter stetiger Temperatur durchgeknetet.

Adolf Ernst in Elberfeld. Verfahren zum Bronzieren von Gewebe, Spitzen u. dgl. [D. R.-P. Nr. 110 101]. Tränken der Gewebestoffe und zum Auftragen der Bronzefarbe. Eventuell mit Leinöl und Terpentinöl versetzte Lsg. von Tetrachlorkohlenstoff verwendet. Die Bronzierung sinkt in das Gewebe ein.

A. Arnaud und A. Verneuil. Über ein neues Verfahren zur Extraktion von Kautschuk aus den Rinden verschiedener Pflanzen (besondere denen von *Landolfia*?). — Da bei der gewöhnlichen Gewinnungsweise des *Kautschuks* ein großer Teil in der Asche bleibt und so verloren geht, schlagen Vff. folgendes Verfahren vor. Kautschuk aus der Rinde von *Landolfia* zu gewinnen, von der Rinde wird gepulvert und darauf gesiebt, wodurch 40% als feines, kautschukfreies Pulver abgesondert werden. Das Pulver wird mit heißem W. gut angerührt, wobei sich eine dicke Masse bildet, die unter Zusatz von heißem W. wieder aufgeschwemmt wird. Nach mehrmaliger Wiederholung dieser Prozedur bleibt Kautschuk auf dem Siebe als faserige Masse zurück, die nach üblichen Methoden weiter gereinigt wird. Die Ausbeute aus der Rinde von *Landolfia* betrug 8 bis 9 Proz., aus der Rinde von *Landolfia* 14 bis 15 Proz., aus der Rinde verschiedener anderer Kautschukpflanzen 6 bis 8 Proz.

Octave Chéneau. Allgemeiner Gang zur Untersuchung von Kautschukwaren<sup>5)</sup>. — Zum Nachweise der Fremdkörper im Kautschuk. Vff. folgendes Gang vor. Zur Feststellung der Einheit der Kautschukware bestimmt man D., Aschengehalt und für die qualitative Analyse der in der Asche enthaltenen Mineralbestandteile. Zur Bestimmung der Harzkörper, Pech, Asphalt erschöpft

<sup>1)</sup> Patentbl. 21, 165. — <sup>2)</sup> Daselbst, S. 1112. — <sup>3)</sup> Daselbst, S. 831. — <sup>4)</sup> Daselbst 15, 788 (1894). — <sup>5)</sup> Daselbst 130, 259—261. — <sup>6)</sup> Zeitschr. Unters. Nahrungsmittel, 3, 312—318.

schuk mit A. Sobald eine Probe ein 2 Proz. überschreitendes alkoh. Extrakt liefert, ist sie als geringwertige Ware anzusehen oder mit fremden organischen Stoffen versetzt. Den Gesamtschwefel ermittelt man nach der Methode von Henriques<sup>1)</sup>. Bei aschearmen Kautschuken bedient man sich mit Vorteil der Mahlerschen Bombe. Ferner behandelt Vf. klein geschnittenen Kautschuk in der Wärme mit verd. Essigsäure, die mit Zucker versetzt ist. In Lsg. gehen Ca und Pb aus Carbonaten, Mennige usw. Der Rückstand dient zur S-Bestimmung, wenn die Einw. von Essigsäure  $H_2S$ -Entw. hervorgerufen hat. Die Hauptmenge des nach der Essigsäurebehandlung verbleibenden Rückstandes behandelt man mit alkoh. NaOH. In Lsg. gehen hierbei Faktis, freier oder mit Faktis verbundener S, Harze usw. Eine Behandlung des nach Einw. von alkoh. NaOH verbleibenden Rückstandes mit Aceton führt unverseifbare Öle in Lsg., das ungelöst Bleibende gibt an kaltes Nitroblz. Asphalt und unvulkanisiertes Gummi ab. Durch P. Ä. kann man dem von Nitroblz. nicht gelösten Anteile Paraffin und unvulkanisierten Gummi entziehen. In dem Rückstande führt man wieder eine S-Bestimmung aus und behandelt andererseits mit sd. Nitroblz. Hierdurch geht Gummi in Lsg., während der Rückstand noch in Essigsäure unl. Mineralstoffe, Fasern usw. enthalten kann und hierauf, sowie auf an Mineralstoffe gebundenen S zu prüfen ist. Zur weiteren Charakterisierung der Kautschukware bestimmt man noch die  $CO_2$ , welche von Carbonaten herrührt, die zur Beschwerung der Ware benutzt sind. Wenn  $HgS$  zum Färben der Ware Verwendung gefunden hat, ermittelt man schließlich noch die Hg-Menge. Tr.

Carl Otto Weber. Die Natur des Kautschuks<sup>2)</sup>. — Die experimentellen Schwierigkeiten, die sich der Untersuchung kolloidaler Substanzen entgegenstellen, sind beim *Kautschuk* besonders groß, so daß die Frage, ob Kautschuk ein einheitlicher Körper oder ein Gemisch ist, mit Sicherheit noch nicht hat beantwortet werden können. Löst man Kautschuk in  $CHCl_3$  oder  $CS_2$ , so hinterbleibt ein netzartiges Gebilde, über dessen Menge verschiedene Angaben existieren. Vf. hat durch Behandeln von dünnen Kautschukblättchen, die der Mitte eines Kautschukblockes entnommen waren, mit Aceton und darauf mit  $CHCl_3$  6,5 Proz. darin unl. Bestandteile erhalten, deren Zus. auf die Formel  $C_{30}H_{44}O_{10}$  stimmte. Der Körper scheint Ähnlichkeit zu haben mit einer Verb.  $C_{30}H_{49}O_{10}$ , die Spiller<sup>3)</sup> durch Oxydation des Kautschuks an der Luft erhielt. Die Spillersche Verb. scheint ein Polyprenhydrat zu sein, während die vom Vf. isolierte Verb. ein Bindeglied zwischen Kautschuk und den Kohlenhydraten zu sein scheint. Der lösliche Anteil des Kautschuks enthält etwa 2 Proz. O. Durch wiederholtes Lösen in  $CHCl_3$  und fraktioniertes Fällern mit A. wird ein auf die Zus.  $C_{10}H_{16}$  gut stimmendes Prod. erhalten. Hierdurch ist erwiesen, daß Kautschuk im wesentlichen aus einem *Kohlenwasserstoff* von der Zus. der Terpene  $C_{10}H_{16}$  besteht. — An Analysen zahlreicher Kautschuksorten wird gezeigt, daß das Verhältnis  $C:H = 10:16$  ziemlich konstant ist, während der Sauerstoffgehalt ziemlich Schwankungen unterworfen ist:

<sup>1)</sup> Zeitschr. angew. Chem. 1899, S. 802—840; vgl. JB. f. 1899, S. 2062.

— <sup>2)</sup> Chem. Soc. Ind. J. 19, 215—221; Ber. 33, 779—796. — <sup>3)</sup> Chem. Soc. J. 3, 44; vgl. JB. f. 1865, S. 575.

	Proz. C	Proz. H	Proz. O
Para . . . . .	87,87	11,51	0,61
Congo Ball . . . . .	85,15	10,82	4,02
	86,41	11,07	2,51
Borneo . . . . .	86,63	10,83	2,53
	87,76	11,23	1,00
Ceara . . . . .	83,21	11,41	5,37
	86,20	11,56	2,23
Lagos . . . . .	86,11	11,54	2,34
Sierra Leone . . . . .	86,38	11,34	2,27
Assam . . . . .	87,17	11,47	1,35
Mangabeira . . . . .	87,08	11,39	1,52

Über den Oxydationsvorgang und die Vulkanisation des Kautschuks ist bisher wenig bekannt. Ebenso wenig hat die Molekulargröße bestimmt werden können. Die Existenz der Verb.  $[C_{10}H_{14}]_n$  deutet darauf hin, daß Kautschuk (Isopren) ein olefinisches Terpen ist. Isopren,  $C_5H_8$ , in einfacher Beziehung steht. Die Verb.  $C_{10}H_{14}$  steht leicht, wenn man zu einer Lsg. von Kautschuk in Chlf. übergeht. Durch Einfließenlassen der Chlf.-Lsg. in A. wird sie in Form tinnierlichen Fadens oder als rasch erstarrende Gallerte erhalten. In Ä., A.,  $CS_2$ ; in organischen Basen l. unter teilweiser Zers. beim Erhitzen auf 50 bis 60° gelb unter HBr-Abspaltung; Temperatur tritt vollständige Zers. ein unter Bildung eines braunen Pulvers, gegen sd. alkoh. NaOH beständig, zers. s. Äthylat bei 100 bis 120° in ein weißes Pulver; ist indifferent gegen Mineralsäuren und Oxydationsmittel. Mit Jod bildet Kautschuk eine Verb.,  $C_{20}H_{22}J_6$ , gelbes Pulver, unl. in den üblichen Lösungsmitteln, in heißem Anilin und Piperidin unter teilweiser Zersetzung. Am Licht und beim Erhitzen auf 80 bis 100° braun unter Abscheidung. Mit trockener HCl bildet Kautschuk kein Produkt, feuchte HCl bildet dagegen Polypren-dihydrochlorid, weiße Masse, l. in Chlf., unl. in allen anderen Lösungsmitteln; in Anilin, Piperidin l. unter Zers. Beim Erhitzen auf 40° gelb unter dihydrochlorid unter HCl-Abspaltung in eine Verb. über, die die Zus.  $C_{10}H_{17}Cl$  besitzt. Mit HJ und HBr bildet Kautschuk analoge Verbb. — Zur Darst. O-haltiger Kautschukderivate wird die Umsetzung des Polypren-tetrabromids mit Phenol. Trägt man Tetrabromid in 100 g Phenol (Smp. 43°) ein, erhitzt 40 Minuten in dem Wasserbade und darauf noch 10 Minuten im Ölbade auf 100°, so färbt sich die Masse grün und zuletzt unter HBr-Abspaltung gelb. Darauf wird die Schmelze filtriert, in 5%ige NaOH gegossen. Ein brauner pulveriger Niederschlag entsteht, von dem abfiltriert. Aus dem Filtrat fällt auf Zusatz von Essigsäure ein graues Pulver, das dem durch weitere Behandlung mit Essigsäure eine amorphe Substanz erhalten wurde, welche ein *Tetraoxyphenylpolypren*,  $(O.C_6H_5)_4$ , ist; l. in wäss. und alkoh. NaOH, Ä., unl. in Benzol, P.Ä. Durch Wechsel in den Versuchsbedingungen entsteht eine andere Zus. Hält man die Temperatur auf 90 bis 95°, so entsteht ein *Tetraoxyphenyldioxydipolypren*,  $C_{34}H_{36}O_8$ , dessen Bildung schwerer ist; ebenso die Bildung einer Verb.  $C_{10}H_{16}O_5 (OC_6H_5)_5$ , amorph.

blaues Pulver, l. in A., Aceton, sehr wl. in Chlf., unl. in Ä., Bzl., CS<sub>2</sub>, wird hydrolytisch gespalten in eine Verb. C<sub>30</sub>H<sub>36</sub>O<sub>12</sub>, amorphes, gelbes Pulver, das beim Behandeln mit NaOH in eine Verb. C<sub>30</sub>H<sub>60</sub>O<sub>30</sub>, übergeht, und weiter in eine gallertartige, dunkelbraune Masse. Auch andere Phenole reagieren mit Polypren-tetrabromid, besonders heftig Resorcin, während Thiophenol nur HBr-abspaltend wirkt. *Stlm.*

Hugo Bornträger. Beitrag zur chemischen Analyse der Guttapercha<sup>1)</sup>. — Die Roh-Guttapercha des Handels enthält nach Untersuchungen zahlreicher Forscher folgende Bestandteile: Wasser 1 bis 1,5 Proz., Schmutz (Holz und Erde) 3 bis 5,0 Proz., Rein-Gutta, C<sub>10</sub>H<sub>16</sub>, 30,5 bis 83,5 Proz.; Alban, C<sub>10</sub>H<sub>16</sub>O, 44,5 bis 7,0 Proz.; Fluavil 21,0 bis 3,0 Proz. Fluavil, C<sub>40</sub>H<sub>64</sub>O<sub>3</sub>, ist ein einheitlicher Körper, Sdp. 105°. Alban dagegen besteht aus drei besonderen Körpern, die mit a<sub>1</sub>, a<sub>2</sub> und a<sub>3</sub> bezeichnet werden; a<sub>1</sub> ist ein bei 200° destillierendes Harzöl, a<sub>2</sub> sd. bei 250°, und a<sub>3</sub> ist ein festes, dem Kolophonium ähnliches Harz. Die Zus. dieser Verbb. ist noch nicht ermittelt. Für die technische Analyse der Handels-guttapercha empfiehlt Vf. folgenden Gang: 2 g Rohguttapercha wird fein zerschnitten in einem Luftstrom bei 100° bis zur Gewichtskonstanz getrocknet; die Differenz ergibt das Wasser. Zur Schmutzbestimmung wird 1 g Rohgutta mit 50 ccm Benzin 12 Stdn. in einem tarierten Kolben zum Sieden erhitzt, darauf durch ein gewogenes Filter filtriert, Filter und Kolben getrocknet und gewogen. Aus der Benzinslg. wird durch Zusatz von 100 ccm A. alle reine Gutta ausgefällt. Man gießt hiervon ab, wäscht mit A. nach und trocknet die Reingutta bei 100°. Zur Bestimmung des Albans (a<sub>1</sub> + a<sub>2</sub> + a<sub>3</sub>) wird die Benzin und A. enthaltende Fl. auf 50 ccm eingengt und in einer gewogenen Schale erkalten lassen. Darauf gießt man die Lsg. des Fluavils in eine gewogene Schale ab, verdampft das Lsgs.-Mittel und trocknet bei etwa 80°. *Stlm.*

R. Rickmann in Kalk b. Köln. Verfahren zum Verarbeiten von Gummiabfällen. [D. R.-P. Nr. 109 827]<sup>2)</sup>. — Mit Leinöl in Lsg. gerachte Gummiabfälle werden mit SCl<sub>2</sub> oder S behandelt. Statt des Leinöls kann jedes mit S reagierende Öl verwendet werden. *Oett.*

## Harze.

Karl Dieterich-Helfenberg. Die Wertbestimmung der Harze im Lichte der neueren Chemie und des Deutschen Arzneibuches IV<sup>3)</sup>. — f. begrüßt mit Freuden, daß im D. A. B. IV die quantitative Bestimmung der Harzkörper (Säure-, Ester- und Verseifungszahl) Aufnahme gefunden hat. Ohne den Wert der rein chemischen Forschung zu verkennen, glaubt Vf., daß die reine Chemie der Harze vorläufig für die Praxis noch nicht verwertbar ist, sondern die in der Technik fußende Wertbestimmung sich ihren eigenen experimentellen empirischen Weg wird weiter suchen müssen. *Stlm.*

Karl Dieterich. Zur Analyse der Harze<sup>4)</sup>. — Vf. antwortet auf eine Kritik, welche Glücksmann an den vom Vf. für die Analyse

<sup>1)</sup> Zeitschr. anal. Chem. 39, 502—504. — <sup>2)</sup> Patentbl. 21, 583. — Zeitschr. angew. Chem. 1900, S. 1079—1082. — <sup>3)</sup> Pharm. Post 33, 139.

Jahresber. f. Chemie für 1900.

von Harzen, Balsamen und Gummiharzen vorgeschrieben geübt hat.

Max Bamberger und Emil Vischner. Zur Kwallungsharze. (VI. Abhandlung.) Trockene Destillation — Bei der Darst. des *Lariciresinols* aus dem Überwallung wurde fast ausschließlich die bei 97° schm. Modifikation infolge Umlagerung der bei 169° schm. Modifikation Kristallisation aus alkoh. KOH. Bei der trockenen Dest. entstand neben CO<sub>2</sub> und gasförmigen Kohlenwasserstoffen das aus einer wäss., einen aldehydartigen Körper enthalt. und einem teilweise erstarrenden Öl bestand. Aus dem *guajacin*, C<sub>12</sub>H<sub>10</sub>(OCH<sub>3</sub>)OH, *Guajacol*, C<sub>7</sub>H<sub>8</sub>O<sub>2</sub>, und 140°, isoliert.

Max Bamberger und Emil Vischner. Zur Kwallungsharze. (VII. Abhandlung.) Trockene Destillation — Das bei der trockenen Dest. des *Pinoresinols* (aus dem Harz der Fichte oder Schwarzföhre dargestellt) erhalten stand neben CO<sub>2</sub> und gasförmigen Kohlenwasserstoffen und einer öligen Schicht. Erstere gab Aldehydrück. und satz von Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> ölige, stark basisch riechende Tropf. öligen Schicht wurde *Guajacol*, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>OCH<sub>3</sub>.OH, *Kresol* (OCH<sub>3</sub>).OH, *Eugenol* oder *Isoeugenol* (?) und hoch sd. charakterisierte Prodd. (vielleicht Methyläther des) isoliert.

Adolf Gentzsch in Wien. Verfahren zur Erhöhung des Siedepunktes von Harzen. [D. R.-P. Nr. 109585]<sup>1)</sup>. — Man destilliert (nicht destilliertes) W. in auf 200° erhitzte Harze ein.

Bruno Bruhn. Über Harzsäuren, Harzessenzien. Die Abhandlung enthält theoretische Erörterungen über die Eigenschaften einiger Harzsäuren und verwandter Verbb., sowie über die Beziehungen derselben zueinander.

Alfred Smetham und F. Robbertson Dodd. Über die Eigenschaften der Harze mit besonderer Berücksichtigung der Fettsäuren (Fettsäuren in den Seifen<sup>2)</sup>). — Die Jodzahl der Harze ist abhängig von den Versuchsbedingungen und der Dauer der Einwirkung. Bei den Harzen nimmt dagegen die Jodzahl bei längerer Einwirkung ab, auch sind die Zahlen, mit Wijs Reagens erhalten, höher als die mit Hüblicher Lsg. Gleichwohl ist das erste Reagens wegen seiner rascheren Wirkung geeigneter. Die durch Verseifung erhaltenen Harzsäuren haben eine etwas niedrigere Jodzahl als die Harze selbst. Die Jodzahl der Harzsäuren variiert aber erheblich. In einem Gemenge von Harzsäuren und Fettsäuren die gleiches Jodzahl zukommen, so sind die analytischen Befunde auf die Harzsäuren mit Vorsicht aufzunehmen.

<sup>1)</sup> Monatsh. Chem. 21, 564—570; Wien. Akad. Ber. 109.

— <sup>2)</sup> Monatsh. Chem. 21, 949—956; Wien. Akad. Ber. 109.

<sup>3)</sup> Patentbl. 21, 531. — <sup>4)</sup> Chemikerzeit. 24, 1105—1108. Ind. J. 19, 101—104.



Charitschkoff. Zur Frage der Verfälschung von Firnissen<sup>1)</sup>. Russische Firnisse kommen Verfälschungen mit *Kolophonium* *zölen* kaum in Betracht. Dagegen konnte Vf. in zwei Fällen von Solaröl nachweisen. Ihre D. betrug 0,9217 bzw. 0,9227, die D. normaler Firnisse 0,926 bis 0,9584 beträgt. Die Trockender verfälschten Firnisse wird sehr herabgedrückt. — Die zum von Harzöl im Firnis empfohlene Ausfriermethode wird ver-Reiner Firnis darf nicht mehr als 3,5 Proz. in 70%igem A-nzen enthalten.

*Stlm.*

l Prusse in Lodz, Rußland. Verfahren zur Herstellung von k. [D. R.-P. Nr. 114530]<sup>2)</sup>. — Man erhält einen in alkohol-erhaltigen Fll. völlig unl. *Siegellack*, wenn man das Harz durch e bzw. abiätinsäure Salze der Erd- und Schwermetalle ersetzt, A. unl. Kohlenwasserstoffe des Erdöls, fettsäure Salze und auch d Zusatzstoffe zur Mitanderwendung gelangen können.

*Oett.*

orge Beneké in Southport, England. Verfahren zur Herstellung hlenstoffträgers zum Gebrauch in der Fabrikation von Spreng-[D. R.-P. Nr. 110322]<sup>3)</sup>. — Ein geeignetes Oxydationsmittel, O<sub>2</sub>, wird mit einem doppelten Überzug von kohlenstoffhaltigen en (z. B. *Harz* und *Pech*) versehen. Das gepulverte Prod. wird ecks Herstellung von Sprengstoffen mit Nitraten und eventuell ht.

*Oett.*

essel W. Moore. Beitrag zur Analyse von *Asa foetida*<sup>4)</sup>. — in einer früheren Veröffentlichung (1889) die Analysen von en *Asa foetida* mitgeteilt, die zum großen Teil stark verfälscht e seit der Zeit an etwa der gleichen Zahl Proben ausgeführten e zeigten, daß die Verfälschung der Droge sehr nachgelassen s hatten bei der ersten Serie Analysen nur 3,66 Proz. den ver-Harzgehalt von 50 Proz., bei der zweiten dagegen 47,75 Proz.

*Stlm.*

Fahrion. Das Kolophonium im Lichte der neueren Chemie<sup>5)</sup>. iik gegen Karl Dieterich-Helfenberg.

*Stlm.*

tschirch. Neue Untersuchungen über die Coniferenharze<sup>6)</sup>. ie bisher vom Vf. beschriebenen Tannolharze und Resenharze ch an die *Resinolsäureharze*. Zu diesen gehören die Coniferen-owie die Harze von *Agaricus* (*Polyporus officinalis*) und die iaceenharze (*Copaïvbalsam*, *Sansibarbalsam*). Über diese dritte e gibt Vf. eine Übersicht, indem er auf frühere, in Gemein-t seinen Schülern ausgeführte Untersuchungen zurückgreift.

*Tr.*

tschirch. Neue Untersuchungen über die Harze der Coni-— Vf., welcher im Anschluß an Tannol- und Resenharze eine ppe von Harzen, die „*Resinolsäureharze*“ (Terpenharze), unter-, zählt zu dieser letztgenannten Gruppe 1. die Coniferenharze; aricum (von *Polyporus officinalis*) und 3. die *Caesalpinioideen-*opaïvbalsam, *Sansibarbalsam*). Vf. hat die zu untersuchenden

hem. Rev. Fett- u. Harz-Ind. 7, 1—2; Ref. Chem. Centr. 71, I, 439. — l. 21, 1479. — <sup>2)</sup> Dasselbst, S. 755. — <sup>4)</sup> Chem. Soc. Ind. J. 19, Zeitschr. angew. Chem. 1900, S. 1288—1291. — <sup>5)</sup> J. Pharm. Chim. 09—414. — <sup>7)</sup> Pharm. Post 33, 609—612; Schweiz. Wochenschr. arm. 38, 534—538.

Harzprodd. in Ä.-Lsg. fraktioniert nacheinander aus 1%iger  $\text{CO}_3(\text{NH}_4)_2$ -Lsg., 1%iger  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ -Lsg., 1%/<sub>00</sub>- und In diese Lsgg. treten die Resinolsäuren, im Ä. bleibt Re äth. Öl, die durch Dest. mit Wasserdampf getrennt werden. Harzenharz sind keine Ester, sondern nur Resinolsäuren und äth. Ölen enthalten. Untersucht wurden folgende Harze: Balsamum venetum und canadense, Juraterpentin, Straßburger Terpentin und Bernstein. Die meisten Säuren gehen in die  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ -Lsg. über, wenige auch in die  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ -Lsg. Getrennt werden durch Extraktion mit Bleiacetat. Im Lärchenterpentin (Terebinth. laricina) sind 4 bis 5 Proz. Laricinolsäure,  $\text{C}_{20}\text{H}_{30}\text{O}_2$ , 55 bis 60 Proz.  $\beta$ -Larinolsäure,  $\text{C}_{18}\text{H}_{20}\text{O}_2$  (durch Bleiacetat trennbar) und 15 Proz. Laricorenen enthalten. Straßburger Terpentin (Terebinth. strabus) enthielt 8 bis 10 Proz. Abietinsäure,  $\text{C}_{18}\text{H}_{20}\text{O}_2$  (aus  $\text{NH}_4$ -Carbonat), 1,5 bis 2 Proz. kristallisierte Abietolsäure,  $\text{C}_{20}\text{H}_{28}\text{O}_2$ , 50 Proz.  $\alpha$ - und  $\beta$ -Abietinolsäure,  $\text{C}_{18}\text{H}_{24}\text{O}_2$ , sowie Abietaldehyd,  $\text{C}_{19}\text{H}_{26}\text{O}$  (aus  $\text{NH}_4$ -Carbonat), 0,3 Proz. Canadolsäure,  $\text{C}_{19}\text{H}_{28}\text{O}_2$ , 50 Proz.  $\alpha$ - und  $\beta$ -Canadinolsäure,  $\text{C}_{19}\text{H}_{20}\text{O}_2$ , und 1 Proz. Canadoren,  $\text{C}_{21}\text{H}_{40}\text{O}$ , gefunden. Juraterpentin (Terebinth. turpentina) enthält Piceapimarsäure,  $\text{C}_{20}\text{H}_{30}\text{O}_2$ , Piceapimarinsäure,  $\text{C}_{20}\text{H}_{28}\text{O}_2$  ( $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ ),  $\alpha$ - und  $\beta$ -Piceapimarolsäure,  $\text{C}_{25}\text{H}_{44}\text{O}_2$ , sowie Pimarinsäure,  $\text{C}_{14}\text{H}_{22}\text{O}_2$  (aus  $\text{NH}_4$ -Carbonat), Pimarsäure,  $\text{C}_{20}\text{H}_{28}\text{O}_2$ ,  $\beta$ -Pimarolsäure,  $\text{C}_{18}\text{H}_{26}\text{O}_2$ , sowie Bordorenen. Sandarac enthält Sandaracolsäure,  $(\text{C}_{45}\text{H}_{86}\text{O}_7$  oder  $\text{C}_{13}\text{H}_{20}\text{O}_2)$ , und Callitriolsäure,  $(\text{C}_{65}\text{H}_{84}\text{O}_8$  oder  $\text{C}_{15}\text{H}_{20}\text{O}_2)$ . Im Bernstein sind Abietinsäure, sowie Succininsäure enthalten, amerikanischer Bernstein enthält Abietinsäure, französisches Galipot und die Harzsäuren der Coniferen scheinen sowohl den Naphtalinderivaten als auch den Terpenkern zu enthalten. Zum Schluß gibt Vf. die Abietinsäure Konstitutionsformeln an, bei denen er die Harzkohlenwasserstoff, dem Fichtelit,  $\text{C}_{18}\text{H}_{32}$ , der beiden Harze Kerne enthält, ausgeht.

A. Tschirch und G. Weigel. Untersuchungen über die Harze. 31. Über den Harzbalsam von Larix decidua (Lärchenterpentin). Zur Untersuchung verwandten Proben Lärchenterpentin, das durchsichtig, etwas fluoreszierend, dunkelgelb bis gelbbraunlich, an der Luft langsam eintrocknend, stark nach Moschus riechend; l. in Ä., A., Chlf., Aceton, größtenteils l. in P. Ä. und  $\text{CS}_2$ . Säurezahl direkt 68,6 bis 70,0 bis 72,2; Verseifungszahl kalt 128,8 bis 134,4, heiß 134,4 bis 136,4; enthält keine Methoxylgruppen. Zur Isolierung der Bestandteile wurde sich nach älteren Literaturangaben im Lärchenterpentin, das der Terpentin trocken destilliert, das Destillat in Ä. aufgeschüttelt, mit Sodalag. durchgeschüttelt. Aus der Sodalag. wurde die Essigsäure und Essigsäure, wohl Zers.-Prodd. der trockenen D.

<sup>1)</sup> Arch. Pharm. 238, 387—410.

Smp. 182 bis 183°, mit  $H_2SO_4$  abgeschieden. Durch Extraktion des Terpentins mit heißem W. geht ein *Bitterstoff* in Lsg., der sich beim Abkühlen des W. zers. und die üblichen Rkk. mit  $FeCl_3$ , Pb-Acetat usw. zeigt. Lärchenterpentin wurde nun in dem gleichen Vol. Ä. gelöst und zur besseren Isolierung der Harzsäuren nacheinander mit 1%iger Ammoniumcarbonat-, Soda- und KOH-Lsg. extrahiert<sup>1)</sup>. An Ammoniumcarbonat gibt Lärchenterpentin keine Säuren ab. Die durch Zerlegen der Extraktfraktionen mittels  $H_2SO_4$  erhaltene Rohsäure (60 Proz.) bildet ein amorphes Pulver, Smp. unter 100°; ll. in Ä., A., Chlf. usw., Teil l. in P. Ä.; Säurezahl direkt 170,8 bis 173,6, indirekt 172,2 bis 174,0; Verseifungszahl kalt 212,8 bis 218,4, heiß 215,6 bis 235,2. Bei Auflösungen der Rohsäure in Methyl- oder Äthylalkohol kristallisiert ein Körper, der wegen seiner resinolsäureartigen Eigenschaften als *Laricinsäure* genannt wurde, Smp. 147 bis 148°; ll. in den üblichen Lösungsmitteln; Zus.  $C_{20}H_{30}O_2$ ; Molekularbestimmung: gefunden 278, berechnet 282; Säurezahl direkt 190,4; Verseifungszahl kalt 252,00, heiß 254,8. Aus den Verseifungslaugen wurde die Säure unverändert abgeschieden. Mithin ist die Verseifungszahl des Lärchenterpentins ein Maß für einen Gehalt an Estern usw. zurückzuführen, sondern sie ist eine Eigenschaft der Harzsäure eigentümlich. Bei direkter Titration der Säure mit NaOH entsteht das neutrale *Kaliumsalz*,  $C_{20}H_{29}KO_2$ , während bei Verseifung auf heißem Wege anscheinend ein Dikaliumsalz entsteht. Wahrscheinliche Erklärung für dies Verhalten konnte nicht gegeben werden. Von Salzen der Laricinsäure wurden noch dargestellt: Na-Salz,  $C_{20}H_{29}KO_2 \cdot 3C_{20}H_{30}O_2$ ; Ag-Salz,  $C_{20}H_{29}O_2Ag$ ; Ca-Salz,  $(C_{20}H_{29}O_2)_2Ca$ ; Pb-Salz,  $(C_{20}H_{29}O_2)_2Pb$ . Die größte Menge der im Lärchenterpentin enthaltenen Harzsäuren ist amorph; sie wurde durch Fällen aus Ä. in h. Lsg. mit HCl-haltigem W. gereinigt. Durch alkoh. Pb-Acetat wurde dieselbe in eine mit Pb-Acetat fällbare Säure,  $\alpha$ -Larinolsäure, und eine nicht fällbare Säure,  $\beta$ -Larinolsäure, getrennt;  $\alpha$ -Larinolsäure, Smp. 80 bis 81°; Säurezahl direkt 198,8; Verseifungszahl kalt 233 bis 316,4;  $\beta$ -Larinolsäure, isomer mit der  $\alpha$ -Säure, Smp. 85 bis 86°; Säurezahl direkt 196; Verseifungszahl kalt 240,8, heiß 302,4. Die Säuren geben Cholesterinrkk. Als letzter Rückstand der äth. Lsg. des Terpentins, nachdem dieselbe durch Ausschütteln mit Wasser und KOH-Lauge erschöpft, der Ä. abgezogen und das äth. Öl abdestilliert war, blieb ein gelber Harzkörper (15 Proz.) zurück, der wegen seiner Eigenschaften nach zur Klasse der *Resene* gehört, bisher jedoch nicht näher erhalten werden konnte. Das äth. Öl (15 Proz.) sd. zum Teil bei 157 bis 170°, nur wenig (5 bis 6 Proz.) sd. bei 190°. Das fraktioniert destillierte Öl hat D.<sup>16</sup> 0,872, riecht nach Terpentinöl, Muskatnuss und ist im allgemeinen wenig von den übrigen Terpentinölen verschieden.

*Stlm.*

Tschirch und G. Weigel. Untersuchungen über die Sekrete der Harzbäume. Der Harzbalsam von *Abies pectinata* (Straßburger Terpentin<sup>2)</sup>). Hauptsächlich in den Vogesen und Südtirol gesammelte Terpentin

<sup>1)</sup> Über den Gang der Untersuchung vgl. auch Tschirch, Die Harze der Nadelbäume (Leipzig 1900, Gebr. Bornträger), S. 7 u. 269. — <sup>2)</sup> Arch. Pharm. 38, 411—427.

von *Abies pectinata* (Weiß- oder Edeltanne), der wegen seines feinen Aromas seit dem 16. Jahrhundert Coniferenharz ist, besitzt bernsteingelbe bis bräunliche flüssige Konsistenz. An der Luft trocknet er in dünnen Schichten ein; D. 1,120; enthält kein Methoxyl; völlig l. in Ä.,  $\text{CHCl}_3$ ,  $\text{CS}_2$ ,  $\text{CCl}_4$ , zum Teil l. in Äthyl- und Methylalkohol, A. Säurezahl direkt 78,4 bis 84,0, indirekt 81,2 bis 86,8; kalt 140 bis 145, heiß 151,2 bis 156,8. Der Straßburger Terpentin also in bezug auf Bindung von Alkali das gleiche Verhalten wie das Terpentin (vgl. vorstehendes Referat). In den Prodd. der Terpentin konnte nach der beim Lärchenterpentin näher beschriebenen Bernsteinsäure, Smp. 184°, nachgewiesen werden. Der Terpentin enthaltene *Bitterstoff*, der die charakteristische Färbung gab, ist sehr unbeständig und kann nicht rein erhalten werden. Durch Ausschütteln des Straßburger Terpentins mit 1%iger Ammoniumcarbonatlsg. wurde (10 Proz.) isoliert; weißes amorphes Pulver, ll. in den üblichen Solventen außer P. Ä. und  $\text{CCl}_4$ , Smp. 114 bis 115°; optisch aktiv;  $\text{C}_{13}\text{H}_{20}\text{O}_2$ ; Säurezahl direkt 176,4; Verseifungszahl kalt 218,4, erst nach 1 stündiger heißer Verseifung bildet sich das freie Alkali. Die Säure gibt Cholesterinrkk. — Die durch Ausschütteln mit 1%iger Soda erhaltenen Rohsäuren (50 Proz.) bilden eine Mischung von seifiger Beschaffenheit. Durch Auflösen in A. gelangt man zu einer kristallisierten Säure, *Abietolsäure* (1,5 bis 2 Proz.), zu isolieren. Blättchen vom Smp. 152 bis 153° (Erweichung trat bereits bei 140° ein). Zus.  $\text{C}_{20}\text{H}_{30}\text{O}_2$ ; Mol.-Gew. gefunden 283, berechnet 300; optisch aktiv, verhält sich gegen Alkali wie Laricinolsäure; Säurezahl direkt 176,4, Verseifungszahl kalt 308, heiß 350. Die Säure ist optisch aktiv, schließt sich eng an die Pimarsäure und Abietinsäure an. Die Menge der mittels Soda extrahierten Harzsäuren ist abhängig von der Menge des Harzes, sich mit alkoh. Pb-Acetat in eine damit fällbare  $\alpha$ -*Abietinsäure* (95 bis 96°) und eine nicht fällbare  $\beta$ -*Abietinsäure* trennen. Beide Säuren sind optisch-inaktiv und geben Cholesterinrkk. Zus.  $\text{C}_{16}\text{H}_{24}\text{O}_2$ . Ihr Verhalten gegen Alkali war:

	Säurezahl	Verseifungszahl
	direkt	kalt
$\alpha$ -Abietinsäure . . . . .	218,4	235,2
$\beta$ -Abietinsäure . . . . .	217,0	229,6

Das auch mit KOH-Lauge erschöpfte Terpentin hinterläßt ein äth. Öl abgetrieben ist, einen hellgelb gefärbten Harzkörper (12 bis 16 Proz.), l. in Ä., unl. in A.; weißes amorphes Pulver, Smp. 168 bis 169°; indifferent gegen heißes Alkali; Zus.  $\text{C}_{19}\text{H}_{30}\text{O}_2$ ; Mol.-Gew. 274,4; Cholesterinrkk. analog den früher isolierten Resenen. Das Öl hat D. 0,860, sd. zum größten Teil zwischen 148 und 150° siedend, nach Citronen und Melisse. An der Luft verharzt es zu einer gelben Färbung und saure Rk. an.

A. Tschirch und Ed. Brüning. Untersuchungen über die Sekrete.  
 33. Über den Harzbalsam von *Abies canadensis* (Canadabalsam<sup>1)</sup>). — Der untersuchte *Canadabalsam* (von *Abies canadensis*) war vollkommen klar, hellgelb bis grün gefärbt, schwach fluorescierend; von bitterem Geschmack, aromatischem Geruch und dickflüssiger Konsistenz; völlig l. in Ä., Bzl., Chlf., CCl<sub>4</sub>, CS<sub>2</sub>, Toluol, zum größten Teil l. in Äthyl- und Methylalkohol, Aceton, Essigäther, P. Ä.; es hinterließ ein weißer Rückstand. An der Luft trocknete er langsam ein, ohne kristallinische Struktur zu zeigen. Säurezahl direkt 84,03, indirekt 84,85; Verseifungszahl kalt 93,62, heiß 197,7. In den Prodd. der trockenen Dest. des Balsams wurde *Bernsteinsäure*, Smp. 184,5°, nachgewiesen. Der mit heißem W. extrahierte *Bitterstoff*, der die charakteristischen Rkk. mit FeCl<sub>3</sub>, Pb-Acetat und Gerbsäure gab, war eine dunkelbraune, nicht kristallisierende Substanz. Aus dem in Ä. gelösten Balsam wurde mit Ammoniumcarbonat eine amorphe Säure, *Canadinsäure* (14 Proz.), isoliert; Smp. 135 bis 136°; ll. in Ä., A., Bzl. usw., unl. in W. und P. Ä.; gab Cholesterinrkk. Zus. C<sub>19</sub>H<sub>34</sub>O<sub>2</sub>. Säurezahl direkt 191,82; Verseifungszahl kalt und heiß 191,77 bzw. 191,8. Hierdurch ist erwiesen, daß *Canadinsäure* keine Verseifungszahl, sondern nur eine Säurezahl besitzt. Die mit Soda extrahierten Harzsäuren ließen sich durch alkoh. Pb-Acetat in eine amorphe fällbare Säure und ein Gemisch zweier nicht fällbarer Säuren trennen. Aus letzterem Gemisch wurde eine geringe Menge (0,3 Proz.) einer kristallinischen Säure, *Canadolsäure*, erhalten; l. in Ä., A., Bzl., Chlf. usw. Smp. 143 bis 145°, optisch-inaktiv. Zus. C<sub>19</sub>H<sub>36</sub>O<sub>2</sub>; Mol.-Gew. gefunden 299, berechnet 288. Säurezahl direkt 191,85; Verseifungszahl kalt 247,85, heiß 328,38. Die Säure gibt also eine Säure- und Verseifungszahl. Die amorphen Harzsäuren,  $\alpha$ - und  $\beta$ -*Canadinolsäure*, unterscheiden sich nur durch ihr verschiedenes Verhalten gegen Pb-Acetat; die erste ist fällbar, die zweite nicht. Sie sind l. in den üblichen Lösungsmitteln; Smp. 95°; sintern bei 89 bis 90°. Zus. C<sub>19</sub>H<sub>30</sub>O<sub>2</sub>. Verhalten gegen Alkali:

	Säurezahl direkt	Verseifungszahl	
		kalt	heiß
$\alpha$ -Canadinolsäure . . . . .	199,89	200,14	200,7
$\beta$ -Canadinolsäure . . . . .	197,79	199,18	198,88

Die beiden Säuren geben also nur Säurezahlen. Der auch mit KOH-Lauge, an die nichts mehr abgegeben wurde, erschöpfte Balsam hinterließ nach dem Abdestillieren des Öles einen Harzkörper (7 Proz.), der alle Eigenschaften der Resene besaß. Das *Canadioresen* wird durch Lösen in Ä. und Fällen mit A. rein erhalten. Smp. 170°; Zus. C<sub>21</sub>H<sub>40</sub>O. Ein Teil des Resens (5 Proz.) scheidet sich bereits beim Ausschütteln der äth. Balsamlsg. mit Sodalsg. infolge Verdünnung des Ä. mit W. aus. Das *äth. Öl* (24 Proz.) sd. bei 160 bis 167°, riecht nach Citronen, Melisse und Terpentin, nimmt an der Luft saure Rk. an. *Stlm.*

A. Tschirch und E. Brüning. Untersuchungen über die Sekrete.  
 34. Über den Harzbalsam von *Picea vulgaris* Link (Juraterpentin<sup>2)</sup>). —

<sup>1)</sup> Arch. Pharm. 238, 487—504. — <sup>2)</sup> Dasselbst, S. 616—630.



Der von *Picea vulgaris* Link gesammelte Terpentin stellt eine Gemenge von Nadeln, Rindenstücken und Holz der Rinde durchtränkt dar. Der mittels Ä. gereinigte Terpentin (Materials) bildet eine dunkel goldgelbe, dickflüssige Masse, die in den üblichen Lösungsmitteln, nur zum Teil l. in P.Ä., unl. in A. und Ä.; direkt 127,07, indirekt 127,53; Verseifungszahl kalt 127,53. Eine Probe anderer Provenienz zeigte das gleiche Verhalten. Gelöste Terpentin gab an 1%ige Ammoniumcarbonatlsg. *Piceapimarinsäure* (2 bis 3 Proz.), ab, weißes amorphes Pulver, Smp. 130 bis 132°; unl. in W. und P.Ä., l. in den anderen Lösungsmitteln; gibt Cholesterinrkk. Zus.  $C_{13}H_{20}O_2$ ; Säurezahl 261,91. Keine Verseifungszahl. Mittels 1%iger Sodalsg. wurde der Terpentin in amorpher Harzsäuren extrahiert. Durch Lösen der Rohsäure in Alkohol wurde eine geringe Menge einer kristallisierten, Pimarsäure gleichenden Säure, *Piceapimarsäure* (2 Proz.) erhalten, Smp. 144 bis 145°; ll. in den üblichen Lösungsmitteln außer W. Mol.-Gew. gefunden 305, berechnet 302. Säurezahl 261,91. Verseifungszahl liefert den gleichen Wert, ebenso wie bei dem natürlichen Terpentin isolierten Pimarsäure. An Salzen wurden K-Salz,  $C_{20}H_{29}KO_2$ , biegsame Nadeln; Ca-Salz,  $(C_{20}H_{29}O_2)_2Ca$ , unl. in W., l. in A. und Ä.; Pb-Salz,  $(C_{20}H_{29}O_2)_2Pb$ , Nadeln, wl. in A. und Ä.; Ag-Salz,  $C_{20}H_{29}O_2Ag$ , Flocken, unl. in A. und Ä. Die Hauptmenge der durch Soda aus der Rohsäure isolierten Säure war amorph. Durch alkoh. Pb-Acetat wurde sie in eine fällbare  $\alpha$ -*Piceapimarolsäure* und eine nicht fällbare  $\beta$ -*pimarolsäure* trennen; erstere beginnt bei 90° zu schmelzen, bei 95°, letztere erweicht bei 88° und schm. bei 94°, Smp. 100°. Säurezahl der  $\alpha$ -Säure 165,62, der  $\beta$ -Säure 165,08. Bei weiterer Zugabe wird kein weiteres Alkali gebunden. K-Salz,  $C_{26}H_{43}KO_2$ , Terpentin enthält, wie Canadabalsam, nur ein in A. unl. in Ä. (10 bis 12 Proz.), weißes amorphes Pulver, Smp. 169 bis 170°. Bzl., Chlf., wl. in P.Ä., unl. in A., Aceton, Eisessig, Smp. 170°.  $C_{21}H_{36}O$ . Frischer Terpentin lieferte bei der Dampfdestillation einen Reichtum von Terpentingeruch. Aus einem 15 Jahre alten Präparat wurden 3,5 Proz. äth. Öl erhalten. Außerdem enthält der Jura-Terpentin Spuren *Bernsteinsäure* und *Bitterstoff*.

A. Tschirch und E. Brüning. Untersuchungen über den Harzbalsam von Pinus Pinaster (Bordeauxterpentin). Der zur Untersuchung vorliegende Bordeauxterpentin war eine trübe, sehr zähflüssige Masse von gelbbrauner Farbe. Unter dem Mikroskop zeigten sich Kristalle. Der Geruch war eigentümlich. Der Terpentin ist l. in den üblichen Lösungsmitteln, unl. in A. und Ä.; Zahl etwa 123,5. Säure- und Verseifungszahl fallen zusammen. Gelöst in Ammoniumcarbonatlsg. wurde eine Säure, *Pimarinsäure* (6,5 Proz.) erhalten, amorphes weißes Pulver, Smp. 118 bis 119°; optisch-aktiv, Smp. 118 bis 119°. Säurezahl 251,94. K-Salz,  $C_{14}H_{21}O_2K$ . Aus den mittels Ä. erhaltenen Harzsäuren (51 bis 52 Proz.) wurden durch

<sup>1)</sup> Arch. Pharm. 238, 630—648.



8 bis 10 Proz. *Pimarsäure* isoliert. Zus.  $C_{30}H_{50}O_2$ , warzenförmige Gebilde vom Smp. 144 bis 146°, l. in den gebräuchlichen Lösungsmitteln, optisch-inaktiv. Säurezahl 185,66. Die durch Digerieren von Bordeauxterpentin mit A. direkt erhaltene Pimarsäure, Smp. 144 bis 145°, ist in allen Eigenschaften mit der durch Soda extrahierten Säure identisch, nur war sie optisch-aktiv;  $[\alpha]_D - 4,66$  bis  $5,33^\circ$  (in 5%iger Lösung). Hierdurch ist erwiesen, daß die Inaktivität der nach dem üblichen Verfahren erhaltenen Säure auf die Darstellungsweise zurückzuführen ist. *Pimarsäure*, Smp. 144 bis 145°;  $[\alpha]_D + 19,66$ , wurde aus angeblich echtem amerikanischen Kolophonium isoliert, während bei anderen Sorten amerikanischen Kolophoniums nur *Abietinsäure* vorkommt. Es soll noch untersucht werden, welcher botanischen Abstammung das erste Prod. ist. Aus den Kristallisationslaugen der Pimarsäure wurde durch Trennung mit Pb-Acetat die fällbare  $\alpha$ -*Pimarolsäure*, Smp. 90 bis 91°, und die nicht fällbare  $\beta$ -*Pimarolsäure*, Smp. 89 bis 90°, erhalten. Zus.  $C_{18}H_{36}O_2$ ; Säurezahl 195,91 bzw. 196,44. K-Salze, Schmp. 273 bis 274° K. Das nach Entfernung der Harzsäuren und Abdestillieren des Öles zurückbleibende Resen, *Bodoresen* (5 bis 6 Proz.), stellt eine nicht rein zu erhaltende Masse dar. Das äth. Öl (25 bis 26 Proz.) siedet bei 108,65°, sd. zum größten Teil zwischen 150 und 175°, riecht nach Rosinöl und verharzt leicht an der Luft, wobei es saure Rk. annimmt. Das Öl enthält der Bordeauxterpentin Spuren *Bernsteinsäure* und *Myrsin*. — Vf. berichten sodann über die Löslichkeit der aus den Harzen isolierten Bestandteile in 80%igem Chloralhydrat. Es zeigt sich heraus, daß die Harzsäuren der Coniferen darin in der Kälte unlöslich, in der Wärme ll. waren, während die Resene, mit Ausnahme *Myrsin*, völlig unl. waren. Die Verharzung des Terpentins öls wird von Vf. aus einer Oxydation desselben an der Luft; es entsteht hauptsächlich ein resenartiger Körper und nur sehr wenig einer *Myrsin*.

Fabris. Über künstliche Terpentine<sup>1)</sup>. — Sechs verschiedene Surrogate gaben folgende Analysenresultate:

	Dest.-Prodd. bis 250°	Säurezahl	Verseifungszahl
Probe I . . . . .	13,0 Proz.	113,8	119,2
„ II . . . . .	6,5 „	108,3	113,6
„ III . . . . .	6,0 „	109,2	115,0
„ IV . . . . .	7,0 „	108,3	114,5
„ V . . . . .	6,5 „	105,8	115,0
„ VI . . . . .	6,0 „	107,2	115,6

den entsprechenden Werten für reines Kolophonium berechnet sich der Surrogate im Mittel zu 66 Proz. Kolophonium, 26,5 Proz. Harzöl und 7,5 Proz. Terpentinöl. — Echte Terpentine sind an ihrem balsamischen Geruch und dem Gehalt an 15 Proz. flüchtigem, unter 200° sd. Öl von den Surrogaten zu unterscheiden. Außerdem ist die Säurezahl der Surrogate

höher, die Differenz zwischen Säure und Verseifungszahl niedriger wie bei den natürlichen Prodd. Vor allem erkennt man die künstlichen Prodd. an ihrem Gehalt an Harzöl. Zum Nachweis desselben werden 5 g Öl in 20 ccm 96%igem A. gelöst und mit Phenolphthalein und 10%iger KOH bis zur Rotfärbung versetzt. Aus der trübe gewordenen Fl. scheidet sich beim Stehen das Harzöl in öligen Tropfen aus. *Stm.*

E. Wightman Bell. Britisch-Guiana-Copaivabalsam<sup>1)</sup>. — Abgesehen von der Drehung seines äth. Öles ( $\alpha = -9^\circ$  im 100 mm-Rohr), entspricht dieser *Copaivabalsam* in seinen Eigenschaften der Britischen Pharmakopöe, ist nur reiner. *Tr.*

E. Wightman Bell. Copaivabalsam<sup>2)</sup>. — Vf., der eine große Zahl von Handelsproben untersucht hat, schlägt vor, daß eine bestimmte Vorschrift zur Bestimmung des prozentualen Ölgehaltes von der Pharmakopöe gegeben werde, ferner, daß die Zahlen für die optische Drehung des äth. Öles erniedrigt und die Titration des Oleoresins (Harzfaktor) eingeführt werde. *Tr.*

W. Lippert und H. Reissiger. Über Säure- und Verseifungszahlen einiger Kopale<sup>3)</sup>. — Vff. teilen die bei einer Reihe von Kopalen ermittelten Säure- und Verseifungszahlen mit. *Stm.*

Julius Baetz in Harburg. Verfahren zur Herstellung von Kopalarztinkturen. [D. R.-P. Nr. 112856]<sup>4)</sup>. — Gepulvertes *Kopal* wird in dünnen Schichten bei einer Temperatur von 60° der Einw. der Luft ausgesetzt. Das erhaltene Prod. wird in Ä. gelöst. Durch die Oxydation des Harzes sollen jene Bestandteile des Kopals, welche beim Polieren mit Leinöl schmierige Massen bilden, in die unlösliche Form übergeführt werden. *Oett.*

Rudolph Hauke. Über Myrrha<sup>5)</sup>. — Um die Reinheit und Echtheit von Myrrha auf rasche und einfache Art untersuchen zu können, hat Vf. verschiedene Handelswaren untersucht und gibt auf Grund seiner Untersuchungen eine Prüfungsvorschrift an, nach der man die Droge sowohl als auch die Myrrhentinktur prüfen kann. *Tr.*

F. Dietze. Über die Prüfung des Perubalsams und des Wismutsubgallats nach dem Entwurfe zum D. A. B. IV<sup>6)</sup>. — Bezüglich des Perubalsams handelt es sich um Meinungsverschiedenheiten, die über die Esterzahl des Perubalsams herrschen. Bei dem Wismutsubgallat hält Vf. die auch von Gaebler als recht genau bezeichnete Oxalatmethode zur Bi-Bestimmung für besser als Glühen des Subgallats. *Tr.*

P. Guigues. Untersuchungen über die Löslichkeit des weißen Scammoniumharzes in Äther<sup>7)</sup>. — Um die Frage der Löslichkeit dieses Harzes in Ä., über die verschiedene Angaben gemacht wurden, aufzuklären, hat Vf. sowohl den Einfluß der im Ä. als auch im Harz enthaltenen Verunreinigungen auf die Ätherlöslichkeit untersucht. Aus diesen Versuchen ergibt sich, daß eine geringe Menge W. genügt, um einen Teil des Harzes ätherunl. zu machen, während umgekehrt im Ä. enthaltener A. das Harz vollständig l. macht. Das vom Vf. untersuchte

<sup>1)</sup> Pharm. J. [4] 11, 98; Ref. Chem. Centr. 71, II, 535. — <sup>2)</sup> Pharm. J. [4] 11, 98—99; Ref. Chem. Centr. 71, II, 535. — <sup>3)</sup> Zeitschr. angew. Chem. 1900, S. 1047—1050. — <sup>4)</sup> Patentbl. 21, 1109. — <sup>5)</sup> Zeitschr. österr. Apoth.-Ver. 38, 274—277, 314—319, 341—346. — <sup>6)</sup> Pharm. Zeitg. 45, 248—249. — <sup>7)</sup> J. Pharm. Chim. [6] 11, 529—535.

hielt 5,34 Proz. W. Bei getrocknetem Harz schwankte die Menge unl. Rückstandes zwischen 8,8 und 12,4 Proz., bei feuchtem zwischen 4 und 23,8 Proz. Auch die Menge des angewandten Ä. Einfluß auf die Lsg., da man durch Zufügen von mehr Ä. zu rein äth. Lsg. des Harzes einen unl. Rückstand erhält. Tr.

der Farbstoffe. Farbstoffe unbekannter Konstitution. Natürlich vorkommende Farbstoffe, Färberei, Druckerei, Bleicherei.

Valenta. Zur Prüfung von Druckfarben auf Lichtechtheit<sup>1)</sup>. — Prüfende trockene *Pigmentfarbe* wird mit der halben bis viertel Linien Leinölfirnis angerieben und mit dieser Druckfarbe, sowie in gleicher Weise verriebenen Vergleichsfarbe ein Stück holz. Hadernpapier bedruckt. Die bedruckten Flächen werden zum schwarzen Papier abgedeckt und gleichzeitig dem diffusen Licht so lange ausgesetzt, bis der Vergleichsfarbstoff zum größeren Theil gebleicht ist. Sollte der zu prüfende Farbstoff noch nicht verbleicht sein, so nimmt man ein anderes Probelblatt und wiederholt diesen so lange, bis auch der zu prüfende Farbstoff entsprechend gebleicht worden ist. Die Bestimmung jener Farbmenge, welche von der bedruckten Fläche befällt, zur optischen Prüfung gegen Farbstoffquantum durch das Licht zerstört wurde, geschieht auf metrischem Wege mit dem Stammerschen Kolorimeter. Man hierbei eine aus einem geeigneten Teerfarbstoff bereitete Farbprobe, deren Farbe jener des mit Farbstoff bedruckten Probelblatts entspricht. Die Durchführung des Versuchs, sowie die Bedeutung des vom Lichte zerstörten Farbstoffs und des Verhältnisses der Lichtechtheit zweier Farbstoffe werden näher erläutert. Zum Schlusse ist in einer Tabelle die Resultate der Untersuchung einer Anzahl Druckfarben angeführt.

Dz.

W. B. Kinsley. Untersuchungen über die Färbetheorien<sup>2)</sup>. — Kocht man eine Lsg. von reinem Rosanilin längere Zeit bei Abschluß von Luft, so färbt sich dieselbe immer intensiver, was auf eine Isomerisierung zurückgeführt wird; in dieser Lsg. färbt sich Seide bekanntlich bei Ggw. von Alkalien intensiv rot; genau so verhält sich Amylalkohol gegenüber Rosanilinlsg. Kalte Lsgg. von Rosanilin färben weder Seide noch Amylalkohol. Genau so verhalten sich die Basen des Malachitgrüns, des Indigoblau, des Indigolett u. a. Vf. erblickt darin eine Stütze der O. N. Witt'schen Färbetheorie. Genau wie Amylalkohol verhält sich Anilin. Da Anilin kein Salz bilden kann, so ist die rein chemische Theorie der Färbung in diesem Falle — per analogiam — widerlegt. Die chemische Theorie der Färbung sprechen auch noch eine Reihe anderer Beobachtungen beim Dimethyloxyorange. Dimethyloxyorange färbt wie den Amylalkohol, wird aber durch Säuren gefärbt, wie Witt, die Färbung als eine feste Lsg. des Farbstoffs in der Faser auf.

Schm.





2 HCl, fast farblose Kristalle. *Brillantgrünleukosulfonsäure*,  $N_2S = [(C_6H_5)_2N \cdot C_6H_4]_2 \cdot C_6H_5 \cdot C \cdot SO_3H$ , erhält man aus dem durch Einw. von  $SO_2$ , farbloses, bei  $154^\circ$  schm. Prod. *Brillantleukosulfonsäure*,  $C_{27}H_{36}O_7N_2S_2$ , entsteht beim Einleiten von eine wäss. Suspension von Brillantgrünsulfat, feine farblose (aus W.), Smp.  $137^\circ$  unter Gasentw. *Pararosanilinchlorhydratsäure* (sog. *Fuchsinschweifige Säure*),  $C_{19}H_{20}O_3N_3ClS + 2H_2O$   $C_6H_4]_2[HCl \cdot NH_2 \cdot C_6H_4] \cdot C \cdot SO_3H + 2H_2O$ , fast weiße Masse. Kapitel „Umwandlung von Azoniumbasen“ wird die Leitfähigkeit Rosindulinchlorhydrat, Rosindonchlorid, Chlornaphthophenhydrat, Chlorphenophenazoniumbromid, Flavinduliniumchlorid Flavindulinbase angegeben. Bei den nicht umwandelbaren Basen handelt es sich um die Bestimmung der Leitfähigkeit Saffraninchlorhydrat, Phenosafraninbase und der Methylen-

Tr.

fried Jakobi. Die Berichte über die Fortschritte der Farben-Färberei, Druckerei usw. von Prof. Dr. Hugo Erdmann - Eine Berichtigung und Ergänzung derselben<sup>2)</sup>. *Schm.*

éric Reverdin. Übersicht über die neuen Farbstoffe in auf ihre Anwendung zum Färben<sup>3)</sup>. — Die Arbeit enthält eine Stellung der neuen technischen Farbstoffe, ihrer Eigenschaften und Anwendung, die Vf. bespricht. Eine tabellarische Übersicht zeigt die Eigenschaften der Farbstoffe. *Schm.*

éric Reverdin und Pierre Crépieux. Untersuchungen über den Einfluß des Stells der verschiedenen chromogener Gruppen auf die Nuance und die Eigenschaften der Farbstoffe. Vff. haben sich damit beschäftigt, den Einfluß der Stellung der chromogenen  $NH_2$  (oder  $N=N$ ),  $NO_2$  und Cl auf die Färbungseigenschaften der Azofarbstoffe zu untersuchen, die sich von den Nitro- und chlorierten Basen herleiten. Sie haben die Nitro-o-toluidine, die meisten der theoretisch möglichen Monochlortoluidine, durch Kombination ihrer Diazverbindungen mit 1,4-Naphtol die betreffenden Farbstoffe hergestellt. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen haben bis jetzt keine besondere Regel über den Einfluß der Gruppen erkennen lassen. Bei den von den Nitrotoluidinen abgeleiteten Farbstoffen ist die geringe Lichtbeständigkeit beachtenswert, vielleicht auf der benachbarten Stellung der Azogruppe und der Chloratome beruht. Die von den Chlortoluidinen sich ableitenden Farbstoffe sind ähnlich; auch ihre Unbeständigkeit gegen Licht scheint von der benachbarten Stellung von Cl und  $N_2$  abzuhängen. *Schm.*

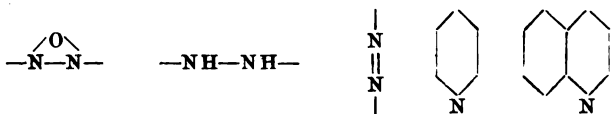
ice Prud'homme. Neue Farbstoffe mit sauren Eigenschaften. — Verf. hat auf Farbstoffe oder deren Leukobasen, welche in der Gruppe enthalten, ein Gemisch von Formaldehyd und Natriumsulfat wirken lassen und ist zu einer Reihe von Farbstoffen gelangt, die teilweise recht beständig, beim langen Kochen mit Mineral- oder Essigsäure unter Verlust der Sulfogruppe zers. Letztere ist daher nicht

Zeitschrift. 24, 493. — <sup>2)</sup> Chem. Ind. 1900, S. 1—10. — <sup>3)</sup> Monit. chim. 14, I, 135—139, 283—287. — <sup>4)</sup> Bull. soc. chim. [3] 23, 834—836; [4] 10, 112—121. — <sup>5)</sup> Bull. soc. chim. [3] 23, 456—457.

direkt an den Benzolkern gebunden, sondern unter Veramidogruppe, gemäß folgender Bildungsgleichung:  $R.NH_2 + SO_3H \rightarrow R.NH-CH_2-SO_3H + H_2O$ . Daher ist auch ein Gemisch

aldehyd und  $SO_3NaH$  ohne Einfluß auf solche Farbstoffe, wenn die Amidogruppe alkyliert ist, wie auch auf Imidokörper. Der Farbstoff wurde *Fuchsin*, *Säurefuchsin*, *p-Nitrodiaminotriphenylamine*, *Safranin* und die *Nitrilaniline*.

A. Seyewetz. Über die Kombination der basischen mit den sauren Farbstoffen<sup>1)</sup>. — Vf. hat einerseits das Verhalten von basischen Farbstoffen auf aromatische Verbindungen einwirken lassen. Carboxyl verschiedene andere saure Gruppen enthalten. Auf *Ammoniumpikrat* als Typus für die sauren Farbstoffkörper mit anderen basischen Gruppen neben der Amidogruppe zu sehen, ob die so erhaltenen Gemische unlösliche Kombinationen bilden. Er fand, daß aromatische Verbindungen mit einer oder mehreren sauren Gruppen, wie  $COOH$ ,  $OH$ ,  $SO_3H$ ,  $NO_2$ ,  $CO-CO$ , in Kombination mit Auramin geben, daß aber solche mit zwei verschiedenen sauren Gruppen in Wasser schwer lösliche Kombinationen geben können. Es machen anscheinend eine  $COOH$ -Gruppe eine Ausnahme, doch bildet sich bei Verstärkung eine dritte (verschiedene) Gruppe eine schwer lösliche Verbindung. Auf *Ammoniumpikrat* zeigte sich, daß 1. weder nicht färbende Verbindungen mit einer oder mehreren aliphatischen Amidogruppen, noch die Gruppen  $=NH$ ,  $N^-$ ,  $-N=N-$  enthalten, einen Niederschlag auf *Ammoniumpikrat* geben; 2. daß die Ggw. einer einzigen Amidogruppe im aromatischen Kern mit der Azogruppe genügt, um einen Niederschlag auf *Ammoniumpikrat* hervorzurufen; 3. daß nicht färbende Verbindungen, die nur einen der folgenden Reste enthalten:



keine Fällungen zu geben scheinen. Aus seinen weiteren Versuchen zieht Vf. folgende Schlüsse: 4. Bringt man in aromatische Farbstoffe chromophore Gruppen gleichzeitig  $OH$ - und  $NH_2$ -Gruppen ein, wieviel, so erhält man weder mit *Ammoniumpikrat* noch mit anderen sauren Farbstoffen Fällungen. 5. Dasselbe scheint der Fall zu sein, wenn die Amidogruppe gleichzeitig mit der  $NH_2$ -Gruppe die  $COOH$ -,  $OH$ - oder andere saure Gruppe gleichzeitig enthalten. 6. Die Ggw. einer einzigen Amidogruppe in einer aromatischen Verbindung mit mehreren Amidogruppen ist die allgemeine Eigenschaft saurer Farbstoffe, Auramin zu fällen.

F. Pollak. Die substantiven Farbstoffe<sup>2)</sup>. — Vf. hat in den letzten Jahren genommenen Patente zur Darstellung von Schwefelfarbstoffen folgendermaßen: I. *Farbstoffe aus ein- und Naphthalinderivaten*, durch Verschmelzen der verschie-

<sup>1)</sup> Compt. rend. 130, 842—844; Bull. soc. chim. [3] 2.

<sup>2)</sup> Österr. Chemikerzeit. 3, 465—470; Ref. Chem. Centr. 71, 1.



Oxy-, Amido-, Nitro- und Sulfoderivate der Benzol- und Naphthalinreihe mit Schwefel und Schwefelnatrium mit oder ohne  $\text{NH}_3$  erhalten. Wichtigster Vertreter: Vidalschwarz aus *p*-Phenylendiamin und *p*-Amidophenol. II. *Schwefelfarben aus Diphenylaminderivaten*, gleichfalls durch Schwefelschmelze. Wichtigster Farbstoff: *Immedialschwarz* von Cassella aus Oxydinitrodiphenylamin. III. *Farbstoffe aus Anthrachinonderivaten*. IV. *Claytonschwarz*, aus Thiosulfaten und *p*-Nitrosophenol. V. *Chlorschwefelverfahren*. Blauschwarze, basische Farbstoffe aus  $\text{SCl}_2$ ,  $\text{S}_2\text{Cl}_2$  und *p*-Amidophenolen. *Schm.*

Siegfried Jakobi. Über die Erhöhung der Säureechtheit substantiver Färbungen durch Solidogen A<sup>1)</sup>. — *Solidogen A*, vielleicht Benzylidenverb., der Farbwerte vorm. Meister, Lucius u. Brünig, eine bräunlichgelbe, dickflüssige Lsg. von Aldehydgeruch, hat die Eigenschaft, die meisten substantiven Farbstoffe gegen Essigsäure, teilweise gegen  $\text{HCl}$  und  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (säure-) echt zu machen. Da die Ätzbarkeit der mit Solidogen nachbehandelten Färbungen weniger gut ist, so muß das Ätzen stets vor der Solidogennachbehandlung geschehen. *Schm.*

Camille Schoen. Notiz über Disulfitfarben<sup>2)</sup>. — Die korrodierenden Eigenschaften der mit Disulfit bereiteten Farben Alizarinblau, Coerulein usw., gegenüber den stählernen Rakeln, können durch Zusatz eines in W. l. Aldehyds oder Ketons verhindert werden, so daß die Farblsg. ohne Zers. zum Kochen erhitzt werden kann. Es bildet sich offenbar eine Verb. zwischen dem Disulfitfarbstoff und dem Aldehyd oder Keton. *Schm.*

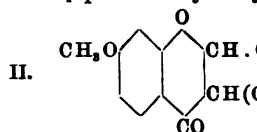
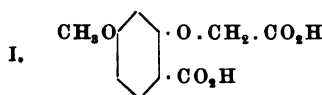
Fr. Pröscher. Fällbarkeit von Farbbasen durch Ammoniumpersulfat<sup>3)</sup>. — Eine große Anzahl von *Farbbasen* wird durch Ammoniumpersulfat aus ihren Lsgg. gefällt. Von Alkaloiden wird nur Apomorphin als käsiger Niederschlag gefällt, aber dann in kurzer Zeit oxydiert. *Schm.*

C. J. Reichardt in Tiefenort in Th. Verfahren zur Herstellung eines Farbstoffs aus Birkenrinde. [D. R.-P. Nr. 106724]<sup>4)</sup>. — Die zerschnittene Rinde jüngerer Birkenstämmen wird in mit Alkali oder kohlen-saurem Alkali versetztem W. geweicht, hierauf tüchtig gekocht und filtriert. Das rotbraune Filtrat gibt mit  $\text{HCl}$  einen rotbraunen Niederschlag, der nach dem Auswaschen und vorsichtigem Trocknen ein rotbraunes, in A. l. Pulver darstellt, welches in gut verschlossenen Gefäßen aufbewahrt werden muß. Der Farbstoff soll zum Färben kosmetischer und pharmazeutischer Prodd. Verwendung finden. *Oett.*

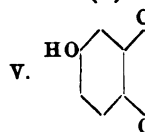
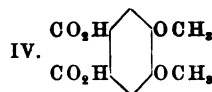
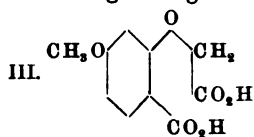
A. B. Griffiths. Der grüne Farbstoff von *Amanita muscaria*<sup>5)</sup>. — Vf. hat die chemische Zus. des in *Amanita muscaria* (*Agaricus muscarius*) vorkommenden Farbstoffs bestimmt. Seine filtrierte Lsg. in  $\text{Chlf.}$  und Ä. wird zur Trockne verdampft, der Rückstand mehrmals in  $\text{Chlf.}$  gelöst und zur Trockne verdampft. Er ist amorph, hat die Formel  $\text{C}_{29}\text{H}_{20}\text{O}_{10}$ ; seine Lsgg. geben keine charakteristischen Absorptionsbänder im Spektroskop. Der rote Farbstoff von *Amanita muscaria* entspricht der Formel  $\text{C}_{19}\text{H}_{18}\text{O}_6$ . *Schm.*

<sup>1)</sup> Chemikerzeit. 24, 566. — <sup>2)</sup> Bull. soc. ind. Mulhouse 1900, S. 152, Mai-Juni, Verriegeltes Schreiben vom 18. März 1898; Ref. Chem. Centr. 71, 11, 748. — <sup>3)</sup> Chemikerzeit. 24, 262. — <sup>4)</sup> Patentbl. 21, 81. — <sup>5)</sup> Compt. rend. 130, 42.

A. W. Gilbody, W. H. Perkin jun. und J. Yates. Über — *Trimethylbrasilin* liefert, wie früher beschrieben<sup>2)</sup>, bei der Oxydation mit Chromsäure *Trimethylbrasilon*, letzteres beim Erhitzen mit Verlust Dehydrotrimethylbrasilon. *Trimethylbrasilon* wird durch Reduktion mit Phenylhydrazin red. zu  $C_{19}H_{18}O_4$ , Smp. 173°, in kalter Salzsäure mit purpur- oder orangeroter Farbe. — Trimethylbrasilon wird bei der Oxydation mit  $KMnO_4$  hauptsächlich folgende Substanzen liefern: eine zweibasische *Säure*,  $C_{10}H_{10}O_6$ , Smp. 175°, liefert beim Sintern mit Pottasche eine Substanz, die mit  $FeCl_3$  eine violette Färbung zeigt, leitet sich daher vom Resorcinrest des Brasilinmol. ab. Diese Substanz wird mit  $H_2O$  auf 200° wird  $CO_2$  abgespalten unter Bildung einer einbasischen *Säure*,  $C_9H_{10}O_4$ , Smp. 119°. Diese Substanz, *Methylresorcin*, ist synthetisch bereitet aus Methylresorcin, Na-Äthylat und Methyläthylester und durch Verseifen des entstandenen *Methylresorcinäthylesters*,  $C_{11}H_{14}O_4$ , Sdp.<sub>25</sub> 182°. Aus der Bildung von *Methylresorcin* aus salicylsäure aus Brasilin<sup>3)</sup> (s. u.) folgt für die *Säure* (I) die Konstitution als Methylcarboxylresorcylessigsäure (I). Diese *Säure*,  $C_{12}H_{12}O_6$ , Smp. 129,5°, bereits beschrieben durch Perkin, konz.  $H_2SO_4$  bei 80° unter  $H_2O$ -Verlust eine *Säure*,  $C_{11}H_{10}O_6$ , Smp. 196°, und bei der Oxydation mit  $KMnO_4$  p-Methoxysalicylsäure.



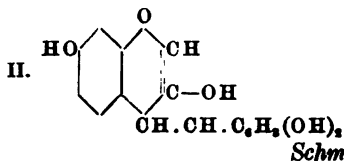
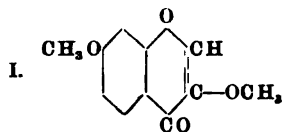
Ihre Konstitution ist daher wahrscheinlich II. — 3. Eine *Säure*,  $C_{19}H_{18}O_9$ , Smp. 208°, unl. in W. — *Ag-Salz*,  $C_{19}H_{17}O_9$ , Smp. 110°. Die *Säure* bildet kein Ag-Salz. — 4. Eine *Säure*,  $C_{19}H_{18}O_9$ , Smp. 227°. Reduktion der *Säure*  $C_{19}H_{18}O_9$  mit alkoh. Pottasche auf 140° tritt wasserstoff-Reduktion ein nach der Gleichung:  $C_{17}H_{16}O_6(CO_2H)_2 + 2H_2 + CO_2$ . — 5. Eine *Säure*, vielleicht  $C_{12}H_{14}O_8$ , Smp. 214° b. Zers., unl. in W., gibt gleichfalls, mit Pottasche geschmolzen, mit  $FeCl_3$ . — 6. *Metahemipinsäure*. Nach den bisherigen Versuchen und besonders auf Grund der Bildung von Methylcarboxylresorcylessigsäure und Metahemipinsäure aus Brasilin (III u. IV) erscheint den wenigen möglichen Formeln die für das Brasilin (V) w



v. Kostanecki und Feuerstein. Bestimmung der Konstitution des Brasilins<sup>5)</sup>. — Vff. haben gefunden, daß der Dimethyl-

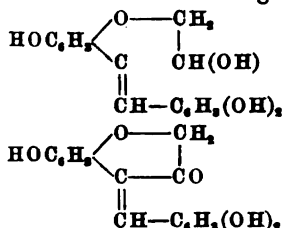
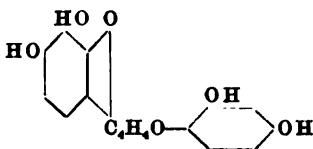
<sup>1)</sup> Chem. News 81, 237. — <sup>2)</sup> Proc. 15, 27; JB. f. 1899, S. 2076. — <sup>3)</sup> Proc. 15, 27—29; JB. f. 1899, S. 2076. — <sup>4)</sup> Proc. 15, 29; v. Perkin, S. 2076. — <sup>5)</sup> Bull. soc. ind. Mulhouse 70, 262—266. Versiegeltes Schreiben, datiert 28. Februar 1899, geöffnet 26. April 1899; Ref. Chem. Centr.

dem Brasilin nach Schall und Dralle<sup>1)</sup> erhaltenen *Oxydationsproduktes* ( $C_8H_6O_4$  bei Einw. von alkoh. NaOH sich spaltet in Ameisensäure und Methyläsetol. Sie geben ihm die Formel I. Brasilin gibt beim Schmelzen mit Alkali Protocatechusäure, hat daher die Formel II.

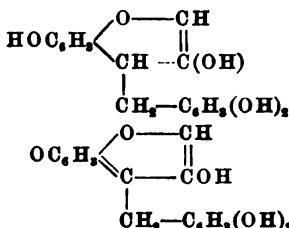


Schm.

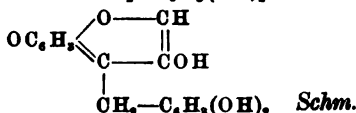
St. v. Kostanecki und W. Feuerstein. Über das Brasilin<sup>2)</sup>. — Der *Diäthyläther* des Oxydationsprod. von Brasilin von Schall und Dralle<sup>3)</sup> spaltet sich mit  $NaOC_2H_5$  in Ameisensäure und *Diäthyläsetol*, Smp. 42 bis 44°. Für *Hämatoxylin* ist die nebenstehende die wahrscheinlichste Formel. — Als wahrscheinlichste Formeln für Brasilin und Brasilin kommen folgende in Betracht:



oder



oder



Schm.

Roberto Lepetit. Notiz über die Funktionen von Brasilin und Hämatoxylin als Entwickler des latenten Bildes<sup>4)</sup>. — Vf. hat Versuche angestellt über die Absorption von O durch *Brasilin* und *Hämatoxylin* im Vergleich zu Pyrogallol, Hydrochinon und Brenzkatechin, aus denen hervorgeht, daß die Absorptionsgeschwindigkeit sehr rasch abnimmt vom Pyrogallol, Hydrochinon, Hämatoxylin, Brasilin zum Brenzkatechin. Demgemäß ist auch die Wirkung auf die belichtete Platte verschieden, indem das Bild bei Pyrogallol sehr rasch, bei Brenzkatechin auch nach 20 Min. nicht erscheint. Doch ist die Entw. selbst verschieden, beim Pyrogallol infolge allzu rascher Oxydation unvollständig, beim Hämatoxylin normal, verglichen mit Hydrochinon, beim Brasilin weniger vollständig. Schm.

M. Tawett. Das Chloroglobin<sup>5)</sup>. — Vf. hat aus verschiedenen Pflanzen eine grüne Verb. isoliert, die in ihren physikalisch-chemischen Eigenschaften den Eiweißverbb. nahesteht. Er nennt sie *Chloroglobin*. Zur Untersuchung wurden zwei Methoden benutzt: I. Die *mikrochemische*, beruhend auf der Fähigkeit einer mit etwas  $NH_3$  versetzten Resorcinlsg., das Chloroglobin, das verflüssigt wird und zu einer großen Kugel zusammenfließt, zu trennen von den Chloroplasten und dem Farbstoff der Zelle, die gelöst werden. Ähnlich wie Resorcin wirkt eine konz.

<sup>1)</sup> Ber. 21, 3004; JB. f. 1888, S. 2303. — <sup>2)</sup> Arch. Sc. phys. nat. Genève 4] 8, 385—386; Ref. Chem. Centr. 71, I, 605. — <sup>3)</sup> Ber. 21, 3004; JB. f. 1888, S. 2303. — <sup>4)</sup> Bull. soc. chim. [3] 23, 627—631. — <sup>5)</sup> Bot. Centr. 81, 1—87; Ref. Chem. Centr. 71, I, 480.

Lsg. von Chloralhydrat. — II. Die *makrochemische* Methode der Löslichkeit des Chloroglobins in A., aus dem es wird. Chloroglobin ist unl. in W., l. in starkem A., Bztrale Resorcinlsg. wird es nach einiger Zeit zers. in Carotin und kleinen grünen Körnchen. — Aus allen schließt Vf., daß im lebenden Protoplasma das Chlor Carotin Teilmolekel des Chloroglobins sind, in welchen mente einer näher zu bestimmenden, farblosen Substanz die er *Hypochlorin* zu nennen vorschlägt.

Radais. Über die Reinkulturen einer grünen Alge Chlorophyll im Dunkeln<sup>1)</sup>. — Vf. hat die Entw. von *Beyerinck* im Licht und im Dunkeln untersucht, in versuche anstellte bei Temperaturen innerhalb 12 und 30° und gefunden, daß auch im Dunkeln *Chlorophyll*, wenn gebildet wird, wie durch die Farbe und das Absorptionsspektrum wiesen wird. Letzteres ist in beiden Fällen dasselbe. In der *garis* liegt die Chlorophyllbildung innerhalb der weichen Grenzen der Vermehrung der Zellen.

L. Marchlewski. Zur Chemie des Chlorophylls auf die Arbeiten von Bode und Kohl<sup>2)</sup>, die voller Widerspruch sind. Er hält die Ansicht über die Existenz des *Phylloxanthin* Abbauprodukt aufrecht. — Das *Chlorophyll* ist nach *Lecithin*.

L. Marchlewski. Schlußbemerkungen zu den Arbeiten von Bode und Kohl über Chlorophyll<sup>3)</sup>. — Die Abhandlung enthält eine scharfe Polemik gegen Bode<sup>4)</sup> und Kohl<sup>5)</sup>. Nach ihm verursacht der grüne Farbstoff in Chlorophylllsg. seine Absorption hinter der F-Linie ein Spektrum. Nach Hesse ist Chlorophyll reines Phylloxanthin.

L. Marchlewski und C. A. Schunck. Zur Kenntnis des Chlorophylls<sup>6)</sup>. — Die Publikation zerfällt in vier Teile. 1. *Chlorophylls*. Es wird nachgewiesen, daß das von Hartley von ihm isolierte „blaue“ *Chlorophyll* kein unverändertes Chlorophyll mehr ist, daher auch nicht als „Chlorophyll“ bezeichnet werden kann. Der Hartleysche Farbstoff zeigt ein anderes Absorptionsspektrum gegen chemische Reagenzien ganz anders als Chlorophyll. 2. *die Existenz eines zweiten grünen Farbstoffs in grünen Algen*. Lsgg. dieses vom gewöhnlichen Chlorophyll abweichenden Farbstoffs. Absorption im Rot verursacht, erhält man einerseits durch alkoh. Blätterauszug mit Ba(OH)<sub>2</sub> in dem Filtrat des hiesigen grünen Niederschlages, andererseits durch mehrfaches Auswaschen alkoh. Feinblättereextrakts mit CS<sub>2</sub>, wobei die zweite Absorption für den Farbstoff charakteristische Absorptionsbanden

<sup>1)</sup> Compt. rend. 130, 793—796. Arbeit aus dem botanischen Institut der Schule für Pharmazie. — <sup>2)</sup> Bot. Centr. 20, 340—348; JB. f. 1899, S. 2761; JB. f. 1897, S. 2376. — <sup>3)</sup> J. pr. Chem. [2] 61, 47—60, 385—396; Bot. Centr. 19, 227; JB. f. 1899, S. 2071. — <sup>4)</sup> 1899, Nr. 33/34, 238. — <sup>5)</sup> J. pr. Chem. [2] 62, 247—265; JB. f. 1891, S. 358.

letzteres Verfahren ist gleichzeitig bewiesen, daß der Farbstoff im rohen Extrakt schon vorhanden ist, auf dessen Spektrum er wegen seiner geringen Menge keinen Einfluß ausübt. 3. *Versuch zur Reindarstellung des Chlorophylls*, beruht auf der verschiedenen Löslichkeit der Farbstoffe in A. und CS<sub>2</sub>, indem Chlorophyll leichter in CS<sub>2</sub>, der neue grüne Farbstoff und die Xanthophyllfarbstoffe leichter in A. l. sind. Inwieweit das so erhaltene Chlorophyll von farblosen Beimengungen verunreinigt ist, soll noch geprüft werden. 4. *Über die Einwirkung von Brom auf Phylloporphyrin und Hämatoporphyrin*. Die spektroskopischen und chemischen Eigenschaften der beiden genannten Substanzen lassen auf eine nahe Verwandtschaft beider schließen. Die Einw. von wäss. Bromlsg. auf Phylloporphyrin und Hämatoporphyrin in A. ruft Umwandlungen hervor, die spektroskopisch gut zu verfolgen sind. Durch eine Zeichnung der Spektren der entstandenen Prodd., verglichen mit dem des Phylloporphyrins, wird die Ähnlichkeit der ersteren, aber auch ihre Verschiedenheit veranschaulicht. Anwendung salzsaurer alkoh. Lsgg. von Phylloporphyrin und Hämatoporphyrin liefern im großen und ganzen dieselben Spektren bei anscheinend energischerer Br-Wirkung. Die Prodd. der Einw. von rauchender HNO<sub>3</sub> auf die Körper können nicht identisch sein mit denen der Br-Einw., da die Spektren keine Ähnlichkeit besitzen. *Schm.*

Leon Marchlewski und C. A. Schunck. Mitteilungen über das Chlorophyll <sup>1)</sup>. — Über diese Arbeit ist unter dem Titel „Zur Kenntnis des Chlorophylls“ <sup>2)</sup> bereits referiert worden. *Schm.*

L. Marchlewski. Zur Chemie des Chlorophylls: Über Phyllobilin <sup>3)</sup>. — Verf. ist es gelungen, bei den Untersuchungen über die Einw. von Alkali auf Phyllocyanin ein neues Derivat zu erhalten, dem er den Namen *Phyllorubin* gibt. Verf. nimmt nach den bisherigen Untersuchungen als sicher an, daß die Umwandlung von Phyllocyanin unter der Einw. von Alkalien bei höherer Temperatur in Phylloporphyrin allmählich, „durch gewisse Stadien hindurch“, vor sich geht, wobei sich zunächst, abgesehen vom Phyllotannin, *Phyllorubin* bildet, dessen Spektrum ganz verschieden ist von dem des Phyllocyanins und des Phylloporphyrins. Zum Schluß ist eine vergleichende Skizze des Phyllocyaninspektrums in Ä., des Phyllorubins in Ä. und des letzteren in konz. HCl beigegeben. *Schm.*

M. Tswett. Über das blaue Chlorophyllin <sup>4)</sup>. — Die aus dem Rohextrakt der zu untersuchenden Pflanzenteile erhaltene grüne Lsg. des Farbstoffs in P.Ä. wird durch A. ausgezogen und weiter mit A. von 90° behandelt. Man erhält unter gewissen Bedingungen eine rein blaue Lsg., die ein Spektrum von sechs Bändern erzeugt, deren viertes dieserseits der Linie E liegt und deren fünftes bei der Linie F beginnt. In der Kälte langsam eingedunstet, kristallisiert der Farbstoff in mikrokristallinen tiefschwarzen Aggregaten mit bläulichem Flächenschimmer. Nicht identisch mit Fremys Phyllocyanin. *Schm.*

Adrian und A. Trillat. Über den Farbstoff des Fingerhuts <sup>5)</sup>. — Vf. haben aus *Digitalis lutea*, aus den Mutterlaugen des Digitalins einen

<sup>1)</sup> Chem. Soc. J. 77, 1080—1094. — <sup>2)</sup> J. pr. Chem. [2] 62, 247—285; vgl. vorstehendes Referat. — <sup>3)</sup> J. pr. Chem. [2] 61, 289—292. — <sup>4)</sup> Compt. rend. 131, 842—844. — <sup>5)</sup> Bull. soc. chim. [3] 23, 91—93.

gelben Farbstoff dargestellt. Die durch Analyse und Mung erhaltene Formel, sowie die Eigenschaften des durieren gereinigten Prod. sind durchaus verschieden von d von Fleischer<sup>1)</sup>. Formel:  $C_{16}H_{12}O_4$ , Smp. 217 bis 218°; artige, verfilzte Nadeln, unl. in W., verd. Mineralsäuren A., Chlf., Amylalkohol, l. in Alkalien mit roter Farbe; durch große Beständigkeit gegen verschiedene chemisch. Gleichzeitig wurde aus den Rückständen des Fingerhuts ein weißer, kristallinischer Körper erhalten, der keine Wirkung zeigt.

A. G. Perkin und E. J. Wilkinson. Der Farbst von Delphinium consolida<sup>2)</sup>. — Der in dieser Pflanze frühe Farbstoff,  $C_{15}H_{10}O_6$ , gelbe Nadeln, gibt beim Schmelz Phloroglucin und p-Hydroxybenzoëssäure. — Tetraacetyl Smp. 114 bis 116°, aus A., wird bei höherer Temperatur und schm. bei 181 bis 183°; Sulfat,  $C_{15}H_{12}O_{10}S$ , orange; Jodid,  $C_{15}H_{11}O_6J$ ; Monokaliumsalz,  $C_{15}H_9O_6K$ . — Der ähnliche Eigenschaften wie das Campherol, das aus seiner Campherid (in *Alpinia officinarum*) erhalten werden kann.

A. B. Griffiths. Über den Farbstoff von Echinops — Vf. hat die chemische Zus. des violetten Farbstoffs stimmt. Zus.  $C_{16}H_{12}ON_2$ , amorph, seine Lsgg. geben charakteristischen Absorptionsbänder. Er ist l. in A., Ä., Benzin (?), Essigsäure und in einer Lsg. von Weinsäure. Er ist sehr flüchtig mit starken Mineralsäuren gekocht, in Leucin und  $C_{16}H_{12}ON_2 + 11 H_2O = 2 C_6H_{13}O_2N + 4 CH_2O_2$ .

St. v. Kostanecki, A. Różycki und J. Tambor. — Luteolins<sup>3)</sup>. — Vff. bezwecken durch die Synthese des Farbstoffes desselben festzustellen. Sie gelangen durch Einwirkung von Essigsäureäthylester auf Phloracetophenontrimethyläther zu 2,4,6-trimethoxy-3',4'-methylendioxybenzoylacetophenon,  $(CH_3O)_3COC_6H_4(O_2)CH_2$ , welches  $\beta$ -Diketon beim Kochen in 1,3-Dimethoxy-3',4'-methylendioxyflavon,  $C_{15}H_8O_2(O_2)$ , übergeht. Dieser Körper läßt sich bei weiterem Kochen in 1,3,3',4'-Tetraoxyflavon = Luteolin spalten. Die Synthese des Luteolins bei Anwendung eines  $\beta$ -Diketons, welches eine Methylen- und eine Methoxymethylen-Gruppe enthält. Durch Einw. von Veratrumessigsäure auf Phloracetophenontrimethyläther entsteht das 2,4,6,3',4'-benzoylacetophenon, das beim Kochen mit HJ Luteolin gibt. Luteolin wird durch Überführen in Tetraacetyluteolin und Versäuerung gereinigt. 2,4,6-Trimethoxy-3',4'-methylendioxybenzoylacetophenon,  $C_{15}H_{18}O_7$ , Smp. 115°. — 1,3-Dimethoxy-3',4'-methylendioxybenzoylacetophenon,  $C_{18}H_{14}O_6$ , Smp. 232°; 2,4,6,3',4'-Pentamethoxybenzoylacetophenon,  $C_{20}H_{22}O_7$ , Smp. 327°; Tetraacetyluteolin,  $C_{23}H_{18}O_{10}$ , Smp. 328 bis 329,5° [Luteolin,  $C_{15}H_{10}O_6$ , Smp. 328 bis 329,5°].

<sup>1)</sup> J. Pharm. Chim. 1899, S. 171; JB. f. 1899, S. 2092. — <sup>2)</sup> 82, 265. — <sup>3)</sup> Chem. Soc. J. 73, 275; JB. f. 1898, S. 2363. — 131, 421—422. — <sup>4)</sup> Ber. 33, 3410—3417.



Arthur George Perkin und Louis Hubert Horsfall. Luteolin. III<sup>1)</sup>. — Bei der Darst. von Luteolin aus dem Wau haben Vff. geringe Mengen von Apigenin erhalten, Smp. 242 bis 244°, das bei der Behandlung mit KOH bei 210° Phloroglucin (Smp. 210°), *p*-Hydroxybenzoesäure (Smp. 209 bis 210°), ferner eine Substanz, wahrscheinlich *p*-Hydroxyacetophenon, und Spuren von Protocatechusäure liefert, letztere von einer geringen Beimengung von Luteolin herrührend. — Identifiziert als Apigenindimethyläther, Smp. 166 bis 167°. — Luteolin gibt bei der Methylierung zwei Äther. Der erste<sup>2)</sup>, unl. in Alkali, scheint Methyluteolintrimethyläther,  $C_{19}H_{18}O_6$ , Smp. 191 bis 192°, zu sein; liefert bei der Zers. mit Alkali Veratrinsäure und ein kristallinisches Phloroglucinderivat, das mit Diazobenzol eine Verb.,  $C_8H_5O_7 \cdot (C_6H_5N_2)_2$ , wahrscheinlich Disazobenzolmethylphloroglucinmonomethyläther, liefert, Smp. 198 bis 201°; orangefarbene Nadeln, unl. in kaltem wäss. Alkali. Acetylmethyluteolintrimethyläther,  $C_{21}H_{20}O_7$ , Smp. 175 bis 176°. Acetylmethyluteolin, farblose Nadeln, Smp. 239 bis 240° bei raschem Erhitzen. — Das zweite löslichere Rk.-Prod.<sup>3)</sup> ist der normale Luteolintrimethyläther,  $C_{18}H_{16}O_6$ , Smp. 161 bis 163°, glänzende, citronengelbe Nadeln, wl. in A., liefert, mit alkoh. Pottasche zers., Veratrinsäure und Phloroglucinmonomethyläther, identifiziert als Disazobenzolmethylphloroglucinmonomethyläther, Smp. 251 bis 252°, orangefarbene Nadeln. Das aus diesem Trimethyläther dargestellte Luteolin, Smp. 323 bis 326°, scheint in zwei Formen zu kristallisieren, ist ein Gemisch von Blättchen und Nadeln, während das aus dem Wau einheitlich in Nadeln erscheint, Smp. 327 bis 329°. — Luteolin aus Genista tinctoria verhält sich bei der Methylierung ähnlich. — Luteolindimethyläther,  $C_{17}H_{14}O_6$ , Smp. 224 bis 225°, fast farblose, glänzende Nadeln, l. in wäss. Alkalien, liefert bei der Zers. mit Pottasche Isovanillinsäure, Smp. 250°, farblose Nadeln. — Luteolin gibt beim Kochen mit KOH Acetylcatechol, Smp. 114 bis 116°, und Phloroglucin, wodurch seine Konstitution als Tetrahydroxyflavon bestätigt wird. — Salze des Luteolins: K-Salz,  $C_{18}H_{16}O_6K$ , feine gelbe Nadeln; Na-Salz,  $C_{18}H_{16}O_6Na$ . Schm.

Arthur George Perkin und Louis Hubert Horsfall. Genistein. II<sup>4)</sup>. — Die früher<sup>5)</sup> schon für das Genistein aus Genista tinctoria angenommene Formel eines Trihydroxyphenylketocumarans wird bestätigt durch die Spaltung der Methylierungsprodd. des Genisteins. Bei der Methylierung des Genisteins entstehen zwei Dimethyläther: 1. Genisteindimethyläther, Smp. 137 bis 139°, dessen Monoacetylderivat,  $C_{18}H_{16}O_6$ , bei 202 bis 204° schm.; 2. Methylgenisteindimethyläther (?), Smp. 200 bis 202°, Monoacetylderivat,  $C_{19}H_{18}O_6$ , Smp. 212 bis 214°. Genisteindimethyläther gibt mit alkoh. KOH Phloroglucinmonomethyläther und *p*-Methoxyphenyllessigsäure. Methylgenisteindimethyläther gibt auf dieselbe Weise *p*-Methoxyphenyllessigsäure und wahrscheinlich Methylphloroglucinmonomethyläther, dessen Diazobenzolverb. orangefarbene Nadeln vom Smp. 198 bis 200° bildet; er ist identisch mit dem aus Methyluteolintrimethylester gebildeten Phloroglucinderivat. Bei der Äthylierung von Genistein wurde neben einer sehr geringen Menge einer kristallinen Verb. vom Smp.

<sup>1)</sup> Chem. Soc. J. 77, 1314—1324. — <sup>2)</sup> Chem. Soc. J. 69, 206, 799; JB. f. 1896, S. 1636. — <sup>3)</sup> Chem. Soc. J. 73, 191. — <sup>4)</sup> Dasselbst 77, 1310—1314. — <sup>5)</sup> Dasselbst 75, 830; vgl. JB. f. 1899, S. 2074.

127 bis 129° *Genisteindiäthyläther*,  $C_{18}H_{18}O_6$ , farblose M bis 134°, erhalten. *Monoacetylderivat*, Smp. 168 bis 170°, *Genisteindiäthyläther* gibt mit alkoh. KOH p-Äthoxy und wahrscheinlich Phloroglucinmonoäthyläther.

Karl G. Zwick. Über den Farbstoff des Orléan nach einer Besprechung der Literatur über die Untersuchungsstoffs die Ergebnisse seiner Forschungen über das *Bixin* Anlehnung an die Darstellungsweise von Etti<sup>2)</sup> nach Verfahren bereitete. Der trockene, fein gepulverte Farbstoff wird mit Chlf. angefeuchtet und extrahiert, dann der Chloform mit Ligroin ausgezogen, wodurch die Verunreinigungen entfernt. Die auf diese Weise erhaltenen bronzeglänzenden, violetten Kristalle zeigen nach der Reinigung den Smp. 187,5° [189°(?)], F. 210°. — Nach der Zeisselschen Methode wurde eine Alkoxybixin nachgewiesen, die nach Beckmann mit Phenylisocyanat als Bixin identifiziert wurde. — Hydroxylgruppen ließen sich nicht nach Dest. mit Zn-Staub lieferte ölige Prodd. und brennbare Gas. Glich ungesättigte Kohlenwasserstoffe. Oxydation mit Kaliumpermanganat, Oxalsäure, mit saurem Kaliumchromat zu harzigen Produkten. Überhitztem Wasserdampf lieferte *Palmitinsäure*. Ein *Bixin* (das sog. *Orellin*) ist im Orléan nicht vorhanden. Das Bixin und Dialkalisalze. Kalkstaubdest. ergab ein Gemenge von niedrig sd. Verbh., darunter solche mit Acetylenbindung. Die Konstitution glaubt Vf., daß im Mol. des Bixins ein Keton als Formylketon oder Oxymethylenketon vorhanden sei. Bisher ist noch vorderhand keine Konstitutionsformel aufstellen. Aus dem Spektrum charakter läßt sich auf das Vorhandensein einer aromatischen Gruppe schließen. — Das *Bixin* ist eine harzartige Verb.

A. B. Griffiths und F. W. Warren. Die Zusammenfassung des Orangefarbstoffs von *Uraster rubens*<sup>3)</sup>. — Vf. haben die Konstitution des farbigen Farbstoffs, des *Urasterins*, aus der Schale von *Uraster rubens* bestimmt, dessen Formel sie zu  $C_{16}H_{18}N_4O_3$  angeben. (aus  $CS_2$ ) und zeigt kein charakteristisches Absorptionsspektrum.

J. Formánek. Der Farbstoff der roten Rübe und sein Absorptionsspektrum<sup>4)</sup>. — Die durch Auslaugen der roten Rübe mit kaltem W. erhaltene Farbstofflsg. enthält, wie vom Vf. gefunden wurde, zwei Farbstoffe, und das von Vogel in seinem Werke „Praktische Chemie organischer Stoffe“<sup>5)</sup> nach Lepels Angabe beschriebene Absorptionsspektrum dieser Lsg. ist das zusammengesetzte Spektrum dieser beiden Farbstoffe. Formánek gelungen, unter gewissen Umständen eine Lsg. zu erhalten, die nur einen Farbstoff enthält. Durch Auslaugen der roten Rübe mit kaltem W. oder A. entsteht die Lsg. des ursprünglichen Farbstoffs, die beim Erwärmen in die des zweiten gelben Farbstoffs übergeht, wie sowohl Farbe der Lsg. als auch ihr Absorptionsspektrum zeigt. Diese Mitteilung soll als neuer Beleg dienen für die Annahme, daß über einfache und zusammengesetzte Farbstoffe, nach we-

<sup>1)</sup> Arch. Pharm. 238, 58—80. — <sup>2)</sup> Ber. 11, 864; JB. 1888, 11, 11. — <sup>3)</sup> Bull. soc. chim. [3] 23, 874—875. — <sup>4)</sup> J. pr. Chem. [2] 33, 11. — <sup>5)</sup> Dasselbst, S. 441.

einheitliche Farbstoffe je nach ihren Gruppen, in welche sie gehören, regelmäßig bestimmte Formen und Anordnung ihrer Absorptionsstreifen aufweisen und Abweichungen von diesen Formen einen kombinierten Farbstoff andeuten.

Schm.

A. Hilger. Über den Farbstoff des Safrans<sup>1)</sup>. — Der Farbstoff des Safrans ist ein *Phytostearinsäureester* der *Palmitin-* und *Stearinsäure*. Er enthält noch einen *Kohlenwasserstoff*,  $C_nH_{2n+2}$ , vom Smp.  $71^\circ$ , ist wahrscheinlich in der lebenden Narbe mit Glucose und einem äth. Öl glucosidartig verbunden. Letzteres besteht aus Terpen und einer Verbindung  $C_{10}H_{16}O$ .

Schm.

Arthur George Perkin. Die gelben Farbstoffe verschiedener Tanninarten. III<sup>2)</sup>. — Die Arbeit wurde unternommen, um Beziehungen zwischen den in *Arctostaphylos Uva ursi*, *Haematoxylon Campechianum*, *Rhus Metopium*, *Myrica Gale*, *Coriaria Myrtifolia* und *Robinia Pseudacacia* vorkommenden Farbstoffen und Gerbstoffen aufzufinden; eine Regel ließ sich nicht aufstellen. Bemerkenswert ist das alleinige Vorkommen von *Myricetin* in solchen Pflanzen, die *Gallusgerbsäure* enthalten. *Arctostaphylos Uva ursi* enthält neben Gallussäure *Ellagsäure* und Quercetin, daneben *Myricetin* (?). Die Blätter von *Haematoxylon Campechianum* enthalten Quercetin, Spuren von *Myricetin* und *Gallusgerbsäure*. *Rhus Metopium*-Blätter enthalten *Myricetin* und Quercetin. *Coriaria Myrtifolia*. Der rohe gelbe Farbstoff der Blätter enthält *Ellagsäure*, Quercetin und *Gallusgerbsäure*. *Myrica Gale* enthält *Myricetin*. In den Blättern von *Robinia Pseudacacia* findet sich ein neuer Farbstoff: *Acacetin*,  $C_{16}H_{14}O_6$ , fast farblose Nadeln, l. in Alkali; enthält eine Methoxygruppe und gibt, mit Alkali geschmolzen, Phloroglucin, p-Hydroxybenzoësäure und etwas Protocatechusäure. *Acacetin* ist wahrscheinlich Apigeninmonomethyläther.

Schm.

J. L. W. Thudichum. Einige wissenschaftliche und ethische Fragen der biologischen Chemie<sup>3)</sup>. — 1. *Das Verhalten des Bilirubins zu Jod*. A. Jolles Behauptung<sup>4)</sup> über Identität des aus Galle oder vermeintlichem *Bilirubin* erhaltenen grünen Prod. mit *Biliverdin* ist falsch. 2. *Neues Prod. der Konjekturnalchemie* ist das *Bilixanthin* von Jolles, das mit dem *Uroxanthin* identisch sein soll. 3. *Eigenschaften und Oxydation des Bilirubins*. Bilirubin ist kein primärer Gallenfarbstoff. Das angeblich kristallisierte Bilirubin von W. Küster war nicht rein. Das von Küster verwandte Dimethylanilin ist ein für die Reindarst. des Bilirubins ganz ungeeignetes Lösungsmittel. Die Oxydation von Bilirubin mit  $PbO_2$  in alkalischer Lsg. zu Biliverdin konnte, wie aus früheren Untersuchungen des Vfs. hervorgeht, nicht gelingen. 4. *Irrtümliche Berichte über biologisch-chemische Gegenstände in periodischen Zeitschriften der Chemie und Medizin*. Vf. wendet sich gegen die Art der Berichterstattung in verschiedenen englischen und deutschen Zeitschriften.

P. R.

Fr. Pröscher. Über Acetophenonazobilirubin<sup>5)</sup>. — Zur Darst. des *Azobilirubins* wird das *Bilirubin* in Chlf. gelöst, die Lsg. mit A. verd. und stark mit HCl angesäuert, dann die Diazoacetophenonlsg. allmählich

<sup>1)</sup> Verh. d. Vers. deutsch. Naturf. u. Ärzte 1899, S. 669; Ref. Chem. Centr. 71, II, 576. — <sup>2)</sup> Chem. Soc. J. 77, 423—432. — <sup>3)</sup> J. pr. Chem. [2] 61, 568—575. — <sup>4)</sup> Dasselbst [2] 59, 308; vgl. JB. f. 1899, S. 2073. — <sup>5)</sup> Zeitschr. physiol. Chem. 29, 411—415.

**Spektroskopisches Verhalten:**

Digitized by Google

z,  $C_{11}H_{10}O_7Ag_2$ . Die Säure hat daher vorstehende Konstitution (I).  
Bildung wie die der Metahemipinsäure aus Hämatoxylin machen  
zteres Konstitution II wahrscheinlich. *Schm.*

adische Anilin- und Sodafabrik in Ludwigshafen a. Rh. Neue-  
beim Entbasten von Rohseide in Baumwoll-Seidegeweben. [D. R.-P.  
0633]<sup>1)</sup>. — Der in heißem W. genetzte Halbseidenstoff läuft  
0 Min. durch ein aus Natronlauge von 40° Bé (7 Tle.), Trauben-  
(3 Tle.) und W. (2 Tle.) hergestelltes Bad. Hierdurch wird die Seide  
Schädigung entbastet und ohne Einschrumpfen mercerisiert. *Oett.*

W. Scheulen in Unterbarmen. Verfahren zur Veredelung von  
fasern. [D. R.-P. Nr. 109607]<sup>2)</sup>. — Die von der Schlichte und dem  
öl befreiten Garne oder Gewebe aus Baumwolle, Wolle oder Tussah-  
werden unter gleichzeitiger Spannung mit mehr oder weniger konz.  
behandelt und hierauf gewaschen. Die so behandelte Faser ist  
aufnahmefähiger für Farbstoffe und Beizen als mercerisierte Faser  
besitzt einen hohen seideartigen Glanz und Griff. *Oett.*

Josef Rudolf in Gera, Reuß. Verfahren zur Tränkung von Faser-  
mit leicht schmelzbaren Stoffen wie Paraffin u. dgl. [D. R.-P.  
2943]<sup>3)</sup>. — Die *Faserwaren* werden mit einer aus in W. unl.,  
schmelzbaren Stoffen (Paraffin, Stearin, Palmitin, sowie deren  
verb., wie Aluminiumstearat, Erdwachs oder Ozokerit, Pflanzen-  
ienenwachs) mittels einer Emulgiercentrifuge hergestellten Emul-  
eiß geklotzt oder getränkt und getrocknet, wobei nach Verdunsten  
die festen Stoffe schm. und in die Faser eindringen. *Oett.*

internationales Patentbureau Carl Fr. Reichelt in Berlin.  
ren zum Auftragen von Appreturmitteln auf Textilstoffe, Filze  
Papier zum Zwecke des Wasserdichtmachens, des Schutzes gegen  
e, Motten usw. [D. R.-P. Nr. 110140]<sup>4)</sup>. — Man schm. Stearin,  
in, Harze, Fette, sowie deren Metallverb., feste Kohlenwasser-  
Wachse usw. einzeln oder in Mischungen und druckt sie auf die  
enden Materialien auf. *Oett.*

Leopold Cassella u. Co. in Frankfurt a. M. Verfahren zum Ab-  
der Farbe von Textilstoffen, welche mit künstlichen oder natür-  
organischen Farbstoffen gefärbt sind. [D. R.-P. Nr. 113938]<sup>5)</sup>. —  
färbten Stoffe werden mit hydroschwefliger Säure oder ihren Salzen,  
ers saurem hydroschwefligsaurem Natrium behandelt. Dadurch  
sogar die echtsten Azo- und Polyazofarbstoffe, wie Sulfocyanin,  
tschwarz, Naphtol schwarz, Naphtylaminschwarz, Brillantschwarz,  
nmen zerstört. Das Verfahren ist besonders wichtig zum Wieder-  
von dunkel gefärbten Kleidungsstücken in beliebigen hellen  
*Oett.*

orace Koechlin. Bleichen durch Dämpfen<sup>6)</sup>. — Die Stücke  
nach der Wäsche durch verd. HCl, Natriumhypochlorit, Natron-  
werden gedämpft, gehen nach dem Waschen nochmals durch Hypo-  
dann durch dünne HCl, werden gewaschen und getrocknet. *Schm.*

Patentbl. 21, 758. — <sup>2)</sup> Daselbst, S. 522. — <sup>3)</sup> Daselbst, S. 1283. —  
ost, S. 662. — <sup>4)</sup> Daselbst, S. 1347. — <sup>5)</sup> Bull. soc. ind. Mulhouse 70,  
Chem. Centr. 71, I, 151, 152.

Horace Koechlin. Bleichverfahren mittels schwefli — Das Baumwollstück wird durch eine Leg. von Kalibisulfit gezogen, bei 1 bis 2 atm. gedämpft, gewaschen wieder gewaschen und getrocknet.

Horace Koechlin. Das Bleichen der pflanzlichen von Wasserstoffsuperoxyd<sup>3)</sup>. — Zur Anwendung gelar Seife, calcinierte Magnesia, Wasserstoffsuperoxyd. — D schöner als bei Anwendung von Hypochlorit, und das Ge angegriffen.

Kochen und Beeck in Crefeld. Verfahren zur H Beizpulvers. [D. R.-P. Nr. 106723]<sup>2)</sup>. — Eine in gew durch Aufquellen und Kochen von Leim erhaltene Lei calcinierter Soda versetzt, bis eine fast trockene Masse er wird nach völligem Erkalten gepulvert und mit Seife mischt. — Nach einem weiteren Patent derselben unter [D. R.-P. Nr. 110785]<sup>4)</sup> verwendet man statt calcinierten Alaun.

Badische Anilin- und Sodafabrik in Ludwigshafen zum Beizen von Baumwolle oder anderen Pflanz Chrombisulfits. [D. R.-P. Nr. 112611]<sup>5)</sup>. — Behandelt ma bisulfit getränkte Faser ohne zu trocknen oder zu dämpfen Mitteln ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{NaHCO}_3$ ,  $\text{K}_2\text{CO}_3$  oder Natriump zielt man eine schnellere und gleichmäßigere Beizung, wä auch die Faser mehr geschont wird.

Heinrich von Niederhäusern in Rappoltsweiler zum Fixieren von Tonerde oder Chromoxyd, namentlich f rotfärberei. [D. R.-P. Nr. 110680]<sup>6)</sup>. — Die mit alkalischen  $\text{Al}_2\text{O}_3$  oder  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  geklotzten Gewebe werden in einem Be von  $\text{CO}_2$  ausgesetzt, wodurch die Tonerde und das Chrom geschlagen werden. Dem Tonerdenatron wird Natrium Türkischrotöl zugesetzt. — Nach einem weiteren Patent fahren zum Fixieren von Tonerde und Türkischrotöl, na Türkischrotfärberei“ [D. R.-P. Nr. 112141], behandelt Mischung von Natriumaluminat und Türkischrotöl get mit gasförmigem  $\text{CO}_2$ , trocknet, wäscht und färbt aus, w feinen Verteilung der Tonerde ein vollkommen gleichmä rot erzielt wird.

Otto Paul Amend in New York. Neuerung im L Gespinnstfasern. [D. R.-P. Nr. 108847]<sup>7)</sup>. — Wolle und S Chromsäure bei gewöhnlicher Temperatur gebeizt und hie säure ebenfalls bei gewöhnlicher Temperatur red. Es w Faser sehr geschont.

Louis Hirsch in Gera, Reuß. Bedrucktes Wollenge oder Vigoureauxeffekt. [D. R.-P. Nr. 111372]<sup>8)</sup>. — Da farbige Gewebe wird mit zwei oder mehr Scharen re

<sup>1)</sup> Bull. soc. ind. Mulhouse 70, 270; Ref. Chem. Centr. <sup>2)</sup> Bull. soc. ind. Mulhouse 70, 270; Ref. Chem. Centr. 71, I, 15 21, 61. — <sup>3)</sup> Daselbst, S. 796. — <sup>4)</sup> Daselbst, S. 1278. — <sup>5)</sup> Daselbst, S. 431. — <sup>6)</sup> Daselbst, S. 893.



er, sich kreuzender Linien bedruckt, welche bei der Nachbehandlung verwischt werden.

*Oett.*

William E. Kay. Notizen über den Gebrauch von Formaldehyd (Licodruck<sup>1)</sup>). — Vt. gibt eine geschichtliche Übersicht über die Färbung von Formaldehyd beim Drucken von Calico. Durch die Anwendung dieses Reagens werden Gelatine, Leim, Kasein und ähnliche Albumine koaguliert oder unl. gemacht.

*Schm.*

Giovanni Tagliani in Mailand. Verfahren zur einseitigen Färbung von Ausfärbungen auf Geweben durch Ätzalkalilaugen und (D. R.-P. Nr. 107916<sup>2)</sup>). — Zur Erhöhung der Aufnahmefähigkeit der Faser für Farbstoffe auf der einen dunkler zu färbenden Seite derselben mit Ätzalkalilauge unter Zusatz von entweder für sich Ggw. von Glycerin in Ätzalkalien l. Oxyden (z. B. des Al, Mn, Cu, Sn, Zn oder Ur) bedruckt. Die beim Färben ausbleichenden sich bildenden Farblacke dienen zur Nuancierung oder als Träger.

*Oett.*

Opold Cassella u. Co. in Frankfurt a. M. Verfahren zur Herstellung von zweifarbigen Creponeffekten auf wollener Stückware. (D. R.-P. Nr. 108714<sup>3)</sup>). — In losem Zustande, in Strang-, Bobinen- oder Röhrenform stark chlorierte Wolle wird mit normal gewaschener, nicht chlorierter Wolle verwebt und das Gewebe mit sauren Farbstoffen saureinfarben gefärbt, wobei sich nur die chlorierte Wolle sehr anfärbt. Zur Hervorbringung welliger, creponartiger Effekte wird das Gewebe mit Säure oder Alkalien behandelt oder auch gleichgewalkt oder geraut.

*Oett.*

Charles O'Brien und James Shearer in Dundee. Verfahren zur Verbesserung der Färbung von Jutefaser. (D. R.-P. Nr. 106517<sup>4)</sup>). — Die Faser wird mit einer verd. Lsg. von Phosphorsäure besprengt, bedruckt oder in dieselbe durch 1 bis 2 Min. eingetaucht. Sie nimmt dann eine hellere und reinere Färbung an, ohne daß dabei die Festigkeit der Faser beeinträchtigt wird.

*Oett.*

John William Fries in Salem, North Carolina, V. St. A. Verfahren zum gleichzeitigen Färben und Steifen von Textilmaterialien. (D. R.-P. Nr. 109390<sup>5)</sup>). — Man tränkt die Textilfasern mit einer dicken Lsg., durch Vermischen einer in bekannter Weise hergestellten Lsg. von Farbstoffen in NaOH mit Essigsäure, basischen Farbstoffen (Naphtindon, Indon, Indoin, Bengalin, Indolblau, Granatrot, Bismarckbraun, Auramin und Smaragdgrün) und diese Farbstoffe niederschlagenden Salzen (essigsauerm Kalk, essigsauerm Eisen oder Chlorzinn) hergestellten Farbbappretur. Das Verfahren eignet sich besonders für helle Mischstoffe.

*Oett.*

Carl Meyer in Aachen. Verfahren zur Herstellung mehrfarbiger Gewebe. (D. R.-P. Nr. 110632<sup>6)</sup>). — Zur Farbaufnahme werden Gewebe, welche durch Mercerisieren, Bromieren oder Chlorieren vorbehandelt und nicht oder andersartig vorgebeizt oder vorbehandelt sind (z. B. mit Baumwolle oder Seide vermischte) Wollfasern werden mit Farbstoffen versponnen oder aber vor oder nach dem Verspinnen vor-

<sup>1)</sup> Chem. Soc. Ind. J. 19, 422—424. — <sup>2)</sup> Patentbl. 21, 269. — <sup>3)</sup> Daselbst, 21, 269. — <sup>4)</sup> Daselbst, S. 405. — <sup>5)</sup> Daselbst, S. 522. — <sup>6)</sup> Daselbst, S. 758.

gebeizte oder vorbehandelte Fäden mit nicht oder anders oder vorbehandelten Fäden verzwirnt. Werden die so er im Strange gefärbt oder die aus diesen Fäden hergestellt färbt, so nehmen die gebeizten Fasern eine andere Farbe oder andersartig gebeizten Fasern an. Besonders wichtig fahen für die Kammgarnspinnereien zur Herstellung von oder Melangegarn.

Benno Nordon in Berlin. Verfahren zur Verhütung klebens beim Färben von mit Leim oder Gelatine appret welche zur Herstellung künstlicher Blumen oder Blätter (Nr. 112681)<sup>1)</sup>. — Behandelt man die Gewebe vor dem das Färbebad mit Tonerdesalzen, Chromalaun, Gerbstoff aldehyd, so wird der Leim unl., ohne seinen Wert als zu verlieren.

S. Flatow in Königsberg i. Pr. Verfahren zum Fä mit Blauholz. [D. R.-P. Nr. 107717]<sup>2)</sup>. — Die in der Bla bei etwa 33° durch 24 Stdn. gelegenen Felle, beson werden nach dem Spülen in kaltem W. durch 15 Stdn. aus  $K_2Cr_2O_7$  eingelegt, hierauf gespült und in üblich warmen Zurichteisen abgezogen und getrocknet. Die F diese Weise schön schwarz gefärbt ohne, wie bisher, schw oder zu stäuben.

La Société F. Vanoutryve u. Co. in Roubaix, Ne Verfahren des Dämpfens nach dem Mercerisieren zur Glanz auf Baumwolle. [D. R.-P. Nr. 109937]<sup>3)</sup>. — U mit konz. Alkalilauge mercerisierte Garne oder Gewebe Beibehaltung der Spannung und ohne vorhergegangene 10 bis 15 Min. bei 3 bis 4 atm. gedämpft. Hierdurch hafter, auch dem Waschen widerstehender Glanz erzielt.

Julius Wilde in Berlin. Verfahren zum Mercerisie nung unter Anwendung von Türkischrotöl und verdün [D. R.-P. Nr. 110184]<sup>4)</sup>. — Die mit Türkischrotöl oder ein Verb. getränkte pflanzliche Faser wird mit der alkalisch Spannung mercerisiert. Durch Abspülen oder Abspritzen kaltem, mit Glycerin versetztem W. wird die schrumpfend der Lauge behoben. Die hierdurch elastisch gewordene den gewöhnlichen Mitteln leicht ausgereckt und auf ihre Länge gebracht werden.

J. P. Bemberg, Baumwollindustrie-Gesellsch bei Barmen-Rittershausen. Mercerisieren vegetabilische spanntem Zustande bei einer Temperatur unter 0°. [D. R.-R — Die mit verd. NaOH von 10 bis 12° Bé getränkte Faser Spannvorrichtung Temperaturen unter 0° ausgesetzt, w Mercerisation eintritt. Beim Erwärmen der Faser auf gew ratur läßt die in der Kälte eingetretene Spannung wied die Faser bequem von der Spannvorrichtung entfernt wer

<sup>1)</sup> Patentbl. 21, 1262. — <sup>2)</sup> Daselbst, S. 214. — <sup>3)</sup> Da  
<sup>4)</sup> Daselbst, S. 710. — <sup>5)</sup> Daselbst, S. 1262.

benfabriken vorm. Fr. Bayer u. Co. in Elberfeld. Verm. Mercerisieren animalischer Fasern. [D. R.-P. Nr. 113205]<sup>1)</sup>. — und Seide können mercerisiert werden, wenn man dieselben von hoher Konz. (über 36° Bé) oder mit Laugen bei gleichgw. von Glycerin 5 bis 10 Min. behandelt und hierauf sofort säuertem und dann mit reinem W. nachwäscht. Die Festigkeit steigt bedeutend, eventuell um 50 Proz. Bei längerer Einwirkung nimmt die Festigkeit wieder ab. *Mercerisierte Wolle* färbt tiefer als nicht mercerisierte.

Oett.

a Fischer-Rosenfelder in Reutlingen. Neuerung beim Mercerisieren von mercerisierten Garnen und Geweben. [D. R.-P. Nr. 113929]<sup>2)</sup>. — Mannter Weise mercerisiertes Garn oder Gewebe wird nach dem Waschen und Trocknen lose auf Stöcken hängend bei 1 bis 1½ atm. 24 Stunden gedämpft. Es wird ein dauernder höherer Glanz als gewöhnlich erhalten. — Es werden auch Gewebe unter Spannung erreicht.

Oett.

mann Gaßner in Bludenz, Vorarlberg. Verfahren zur Erhöhung des Glanzes auf mercerisierten Textilstoffen. [D. R.-P. Nr. 114192]<sup>3)</sup>. — Die unter Spannung mercerisierten Textilfasern werden nach dem Auswaschen in ungespanntem Zustande nochmals naß gespannt, dann in dem gespannten Zustande getrocknet, was zur weiteren Erhöhung des Glanzes wiederholt werden kann. Die Waren können auch nach dem Mercerisieren in dem gespannten Zustande vorher gekocht oder gebleicht, gefärbt oder gebeizt werden.

Oett.

Sté anonyme de blanchiment, teinture, impression et de produits chimiques. St. Julien près Troyes, Aube. Verfahren zum Mercerisieren von Geweben ohne Spannen mittels eines die Mercerisierlänge übersteigenden Drucktuches. [D. R.-P. Nr. 114192]<sup>4)</sup>. — Das betreffende Gewebe wird mit der Mercerisierlänge getränkte, gegen diese ungespannte Drucktuch werden miteinander zwischen Walzen hindurchgeführt.

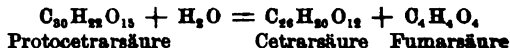
Oett.

## Stoffe. Pflanzenstoffe unbekannter Konstitution. Gerbstoffe.

Hesse. Beitrag zur Kenntnis der Flechten und ihrer charakteristischen Bestandteile. Vierte Mitteilung<sup>5)</sup>. — Die Mitteilung zerfällt in drei Teile: 1. Die *Usninsäuren*. Vf. ergänzt und berichtigt zunächst die Angaben Widmans<sup>6)</sup> über das Vorkommen der aktiven und inaktiven Usninsäuren, sowie über deren Drehungsvermögen, beschreibt eine neue Methode der Darst. der i-Säure aus den beiden aktiven Isomeren durch Schmelzen derselben und gibt die Smpp. der Säuren an, die ganz mit den Angaben Widmans decken. Die von Widman angegebene Methode zur Trennung der Usninsäuren von anderen Flechtenbestandteilen mittels Natriumacetatlg. hat Vf. nicht benutzt und glaubt auch, dass dieselbe jemals mit Vorteil verwendet werden könne. Zur Gewinnung und Reinigung hat Hesse die *K-Salze* und zum Vergleich da-

Monatbl. 21, 1311. — <sup>2)</sup> Dasselbst, S. 1347. — <sup>3)</sup> Dasselbst. — <sup>4)</sup> Da-  
rüber. — <sup>5)</sup> J. pr. Chem. [2] 62, 321—363. — <sup>6)</sup> Ann. Chem. 310,  
1899, S. 2084.

mit die *Na-Salze* dargestellt, deren schon früher gegebene Beschreibung durch Kristallwasserbestimmungen ergänzt wird. Sodann wird über das Molekulargewicht des Prod. der Einw. von Essigsäureanhydrid und über die Konstitutionsformel der Usninsäure berichtet und werden einige Angaben über das Vorkommen der Usninsäuren in der Natur gemacht. 2. Flechten, welche als charakteristischen Bestandteil *Vulpinsäure* oder damit verwandte Körper enthalten. Aus einer Reihe von Versuchen an Flechten — *Candelaria concolor* (Dicks) Th. Fr., *Candelaria vitellina* (Ehrh.), *Sticta aurata* (Ach.), *Sticta Desfontainii* α) *munda* D. C. — ergibt sich, daß die Farbkörper aus diesen Flechten ein wechselndes Gemisch von *Calycin* und einem anderen Körper, der wahrscheinlich, nach der Prüfung des gegenseitigen Verhaltens von *Calycin*, *Pulvinsäure* und *Pulvinsäureanhydrid* letztere Verb. darstellt. Die früher üblichen Bezeichnungen *Dipulvinsäure* und *Stictaurin* sind daher nach Hesse aus der chemischen Literatur zu streichen, ebenso *Acetylstictaurin* = *Acetylcalycin*. *Calycium chlorellum*, *C. chlorinum* (Ach.) Kbr. enthält große Mengen von *Vulpinsäure*, sowie Spuren von *Leprarin*; *Calycium flavum* zeigt neben dem ihm eigentümlichen *Calycin* als charakteristischen Farbkörper *Chrysocetrarsäure*. Aus *Acolium tigillare* (Ach.) Deltois wurde neben der von Zopf<sup>1)</sup> früher gefundenen *Rhizocarpssäure* von Hesse eine neue Säure, *Acolsäure*, Smp. 176°, gewonnen. 3. *Cetraria islandica* (L.) Ach. Die von Schnedermann und Knop<sup>2)</sup> in dieser Flechte gefundene *Cetrarsäure* ist nach Hesse nicht ursprünglich darin enthalten, sondern erst durch Einw. von Alkalien, kohlensauren Alkalien usw. aus der vorhandenen *Protocetrarsäure* entstanden nach der Gleichung:



Es wird dann eingehend über die Lichesterinsäure berichtet, deren Untersuchung zu ganz erheblichen Differenzen in der prozentualen Zus., Basizität und anderen Eigenschaften gegenüber den Angaben von Schnedermann und Knop führte. Vf. unterscheidet als Hauptanteile der erhaltenen *Lichesterinsäure* eine α-, β- und γ-Säure. α-Lichesterinsäure, durch Überführen in das schwer l.  $\text{NH}_3$ -Salz gereinigt, verliert beim Kochen mit Barytwasser  $\text{CO}_2$  und geht in *Lichestron* über, das Lacton der *Lichestronsäure*, die sich neben dem Lacton bei obigem Prozeß bildet. β-Lichesterinsäure entsteht wie die α-Säure, wird von ihr durch das ll.  $\text{NH}_3$ -Salz getrennt; gibt gleichfalls *Lichestron* und *Lichestronsäure*. γ-Lichesterinsäure gleicht den oben genannten. Gleichfalls in den Flechten kommen vor: die *Paralichesterinsäure* und die *Dilichesterinsäure*. Die Zus. der Lichesterinsäuren stellt sich erst nach ihrer Darst. aus dem Natriumsalz ein, woraus Vf. auf eine Änderung der Zus. der Substanz bei ihrem Übergang in das Salz schließt, indem wahrscheinlich aus einem Lacton durch  $\text{H}_2\text{O}$ -Aufnahme die betreffenden Säuren gebildet werden. Hesse hält ferner dafür, daß die von Sinnhold<sup>3)</sup> dargestellte Lichesterinsäure α-Säure und dessen Lichestrylsäure Lichestron sei und daß die von diesem über das in *Cetraria* vorkommende Phytosterin gemachten Angaben nicht auf letzteres, sondern auf die Dilichesterinsäure passen, und

1) Ann. Chem. 295, 274; vgl. JB. f. 1897, S. 2849. — 2) Ann. Chem. 55, 144. — 3) Arch. Pharm. 236, 504; vgl. JB. f. 1898, S. 2164.



zum Schluß das Vorkommen der „Lichesterinsäure“ in *Cetraria* nach Zopf<sup>1)</sup>.  $\alpha$ -Lichesterinsäure,  $C_{18}H_{30}O_6$ , Smp. 122 bis 123°.  $NH_3$ -, Ba-, Ag-Salze. Methylester,  $C_{19}H_{32}O_6$ , Smp. 50,5°. Äthyl-,  $H_{34}O_6$ , Smp. 29 bis 30°. Lichestron,  $C_{17}H_{30}O_3$ , Smp. 83 bis 84°. Usninsäure,  $C_{17}H_{32}O_4$ , Smp. 80°. Ba-Salz.  $\beta$ -Lichesterinsäure, Smp. 121 bis 122°. Ba- und Ba-Salz.  $\gamma$ -Lichesterinsäure, Smp. 121 bis 122°. Baralichesterinsäure, Smp. 182°. Dilichesterinsäure,  $C_{36}H_{60}O_{10}$ , 29°. Schm.

Hesse. Beitrag zur Kenntnis der Flechten und ihrer charakteristischen Bestandteile. Fünfte Mitteilung<sup>2)</sup>. — Es wird über die Untersuchung einer Reihe weiterer Flechten berichtet, die in derselben Weise untersucht wurden wie früher. Über *Usnea* von javanischen Chinarinden ist früher berichtet worden. Sie enthält neben d-Usninsäure, Usnarsäure und Usnarinsäure eine neue Säure, die Plicatsäure. Die Angaben über die Eigenschaften der Usnarsäure werden ergänzt, dagegen wird bemerkt, daß sie mit der Salazinsäure identisch sei, nicht aber mit der Usnarsäure. Eine Sicherstellung der Formel für die Usnarsäure ist jedoch nicht gelungen, da die Salze sich als ungeeignet erwiesen. Die Plicatsäure ist zweibasisch von der Formel  $CH_3O \cdot C_{18}H_{31}O_4(COOH)_2$ . *Usnea* (L.) var. *dasydypoga* (Ach.) Fr. enthält neben d-Usninsäure Usnarsäure und Alectorsäure (s. unten), desgl. *Usnea barbata* (L.) var. *floridula* (L.) Link. var. *implexum* (Hoffm.), nach Zopf<sup>3)</sup> Salazinsäure und, ergab nach Hesse keine Salazinsäure, sondern eine neue Säure, die er Alectorsäure nennt. *Evernia divaricata* (L.) enthält nach neuen Untersuchungen nur Divaricatsäure. *Ramalina* (L.) Nyl. ergab eine neue Säure, die Cuspidatsäure, deren Formel noch nicht sicher ist. Die in *Thamnolia vermicularis* (Sw.) vorkommende Thamnolsäure ergibt, mit  $Ba(OH)_2$  gekocht, Thamnolinsäure. *Cladonia coralloides* Fr. enthält Atranorin, dagegen keine Psoromolonsäure. *Cladonia* var. *parella* (L.) Ach. enthält Parellsäure, wohl aber eine andere Säure, die nicht untersucht wurde. *Stereocaulon alpinum* Laurer ergab einen Gehalt an Usninsäure und Usnetinsäure = Stereocaulsäure (von Zopf<sup>4)</sup>). Bei *Stereocaulon boryi* erhielt Zopf<sup>5)</sup> keine Spur Atranorin, während reichliche Mengen desselben gewann neben der von Zopf genannten Salazinsäure. *Cladonia floerkeana* Fr. enthält neben geringen Mengen Thamnolsäure noch, wie früher nachgewiesen<sup>6)</sup>, Coccellsäure, die mit  $Ba(OH)_2$  behandelt, unter Wasseraufnahme in 2 Säuren zerfällt, sich bei der Einw. von HJ als Coccellinsäure und die isomere Rhizoninsäure erweisen:



Die Coccellsäure wird durch HJ in Betorcinol,  $CO_2$  und Jodmethyl zersetzt:  $C_{20}H_{22}O_7 + HJ = CH_3J + C_8H_{10}O_3 + CO_2$ . *Cladonia fimbriata* (L.)

Ann. Chem. 306, 292; vgl. JB. f. 1899, S. 2083. — <sup>2)</sup> J. pr. Chem. [2] 480. — <sup>3)</sup> Ann. Chem. 297, 295; vgl. JB. f. 1897, S. 2849. — <sup>4)</sup> Ann. Chem. 298, 56; JB. f. 1895, S. 2128; Ann. Chem. 295, 288; JB. f. 1897, S. 2128. — <sup>5)</sup> Ann. Chem. 295, 230; JB. f. 1897, S. 2848. — <sup>6)</sup> J. pr. Chem. 1897, S. 2160.

Fr.  $\varepsilon$ ) *chordalis*, Ach. Die in dieser Flechte enthaltene *Protocetrarsäure*. *Cladonia uncinata* (Hoffm.) ergab — entgegen der Erwartung — keine Spur Usninsäure, doch wurde eine neue Säure darin gefunden, deren Formel mit Vorbehalt gegeben ist. *squamosa* (Hoffm.)  $\alpha$ ) *ventricosa* (Schaer.) lieferte gleichfalls eine neue Säure, die *Squamarsäure*. *Parmelia tiliacea* (Hoffm.) = *Imbricaria* (Körber). Die in dieser Flechte von Zopf<sup>2)</sup> gefundene *Protocetrarsäure* erwies sich bei erneuter Untersuchung als die bekannte *Protocetrarsäure*, für deren Entdeckung Vf. die Priorität für sich in Anspruch nimmt. *Parmelia fuliginosa* (Nylander) enthält ebenfalls *Lecanorsäure*. *sorediata* (Ach.) Th. Fr. zeigt kein *Atranorin*, wohl aber einen Gehalt an *Lecanorsäure*. *Parmelia perlata* (Nyl.) enthält nur kleine Mengen *Atranorin* und Spuren von *Lecanorsäure*. Die Untersuchung von *Parmelia perforata* (Nyl.) ergab Differenzen mit der Angabe der Vf. später, nach Erhalt von neuem Material, aufzuklären hofft. *Parmelia olivetorum* (Nyl.) enthält *Atranorin* und Spuren von *Lecanorsäure*. In *Parmelia tinctorum* Despreaux (Nyl.) = *Parmelia cornuta* (Ach.) wurde *Atranorin* und *Lecanorsäure* gefunden. Von den 4 von Zopf untersuchten *Parmelia saxatilis* (L.) wurden 2 untersucht: 1. *Parmelia saxatilis* enthält *Atranorin* und eine Säure, die *Protocetrarsäure* scheint. Zopfs *Stereocaulsäure* hat Vf. nicht finden können. 2. *Parmelia saxatilis* var. *panniformis* ergab *Atranorin* und *Protocetrarsäure*. *Usnetinsäure*, deren frühere Formel  $C_9H_{10}O_3$  jetzt  $C_9H_{10}O_4$  angegeben ist. Sie erweist sich als identisch mit Zopfs *Stereocaulsäure*. Der Name nach Hesse zu streichen ist. Liefert beim Kochen mit *Usnetol* neben einer zweiten Substanz in geringer Menge eine dritte, *acetabulum* (Neck.) Dub. Vf. bestätigt die Angaben von Zopf, dass in dieser Flechte *Atranorin* und *Salazinsäure* fand. *Umbilicaria* (L.) Hoffm. gab bei der Untersuchung *Gyrophorsäure*, deren frühere Formel  $C_{18}H_{20}O_7$  nach der jetzigen Untersuchung  $C_{18}H_{20}O_8$  geändert ist. Sie liefert, mit Eisessig gekocht, *Orsellinsäure* und *Protocetrarsäure*. Diese Säure deren Ester — Zopf: *Äthylorsellinsäure* — liefert bei den Bedingungen Orcin und  $CO_2$ . *Gyrophorsäure* ist nach Vf. identisch mit *Lecanorsäure*. *Placodium saxicolum* var. *compactum* (Körber) enthält *Usninsäure* und eine neue, nicht untersuchte Säure. *Placodium gypsaceum* (L.) Hoffm. Das Vorkommen von *Usninsäure* in dieser Flechte nach Zopf ist bestätigt. Hesse und hält dessen neue *Squamarsäure* für die bekannte *Squamarsäure*. *Placodium circinatum* (Pers.) Kbr. stimmt mit vorigem überein. *Phila aeruginosa* (Scop.). Die darin vorgefundene Säure (*Icmadophilsäure*?) wurde nicht untersucht. *Blastenia* (Ach.) var. *teicholytum* Ach. = *Callophisma teicholytum* Arch. Vf. hat früher darin gefundene Vorkommen von *Atranorin* und *Lecanorsäure*. *Hämatomma ventosum* (L.) Mass. ergab *d-Usninsäure*, die eine dritte Säure, nach Zopf<sup>6)</sup> *Ventosarsäure*. *Lecanora*

<sup>1)</sup> Ann. Chem. 49, 124. — <sup>2)</sup> Dasselbst 295, 278; JB. f. 1897, S. 2849. — <sup>3)</sup> Ann. Chem. 297, 277; JB. f. 1897, S. 2849. — <sup>4)</sup> Ann. Chem. 297, 284; JB. f. 1897, S. 2848. — <sup>5)</sup> Ann. Chem. 295, 252; JB. f. 1897, S. 2848; Ann. Chem. 1898, S. 2153.



Arch. gibt *Atranorin*, *Aspicilia calcarea* (L.) Kbs.: *Aspicilin*, *Erythrinsäure* und *Oxalsäure*. Als Konstitutionsformeln nimmt Vf. statt einer früheren Erythrinformel zwei stereoisomere Formeln an, entsprechend einer *Erythrolecanorsäure* und einer *Erythroglyphorsäure*, ohne eine Entscheidung zu treffen. *Urceolaria scruposa* var. *arenaria* Schaer enthält *Lecanorsäure*, *Lecidea grisella* Flörke *Gyrophorsäure*, *Graphis scripta* (L.) Ach. *Salazinsäure*. *Usnarsäure*,  $C_{30}H_{22}O_{15}$  (?), Acetylverb. (?), Smp. 209°, Smp. 128°. *Plicatsäure*,  $C_{21}H_{16}O_9$ , Smp. 133°. *Alectorsäure*,  $C_{28}H_{24}O_{15}$ , Smp. 186°. *Cuspidatsäure*,  $C_{16}H_{20}O_{10}$  (?), Smp. 218°. *Thammolsäure*,  $C_{20}H_{18}O_{11}$ , Smp. 213°. *Thammolinsäure*,  $C_{16}H_{20}O_7$ , Smp. 163°. *Coccellinsäure*,  $C_{10}H_{12}O_4$ , Smp. 176 bis 177°. *Uncinatsäure*,  $C_{25}H_{28}O_9$  (?), Smp. 212°. *Squamatsäure*, Smp. 215°. *Usninsäure*,  $C_{24}H_{28}O_8$ , Smp. 192°. *Usnol*,  $C_{28}H_{28}O_7$ , Smp. 166°. *Gyrophorsäure*,  $C_{16}H_{14}O_7$ , Smp. 200 bis 202°. *Aspicilin*, Smp. 178,5°. (*Erythrinsäure*,  $C_{20}H_{22}O_{10}$ , Smp. 145°). *Salazinsäure*,  $C_{30}H_{24}O_{16}$  oder  $C_{28}H_{22}O_{15}$  (?), ohne Smp., zers. sich bei 260 bis 265°. In einer Nachschrift<sup>1)</sup> gibt Hesse eine Berichtigung und Ergänzung dieser Abhandlung<sup>2)</sup>. 1. *Lepraria latebrarum*. Das darin früher angegebene Vorkommen von *Roccellsäure* wird durch Analyse von Zopf bestätigt. Die neuerdings von Zopf aufgestellte Formel für *Leprarin* entbehrt noch der Kontrolle. 2. *Gyrophora vellea*. Zopfs<sup>3)</sup> *Gyrophorin* ist nichts anderes als *Umbilicarsäure*, worauf Vf. später zurückkommen will. 3. *Parmelia sorediata*. Zopf<sup>4)</sup> findet darin (neben *Lecanorsäure*) *Diffusin*. 4. *Pertusaria amara*. Vf. protestiert energisch gegen eine Bemerkung Zopfs, wonach Vf. mit einer falsch bestimmten Flechte gearbeitet habe. Die von Zopf aus dieser Flechte erhaltene *Salazinsäure* hält Hesse für nicht ganz reine *Cetrarsäure*. Die Identitätsfrage des *Pikrolichenins* von Alms hält Hesse für eine offene. 5. *Evernia furfuracea*. In dieser, wie auch in *Parmelia olivetorum* Nyl. hat Zopf die *Olivetorsäure* gefunden, die Hesse für nicht frei von *Lecanorsäure* hält. Schm.

Wilhelm Zopf. Zur Kenntnis der Flechtenstoffe. (Siebente Mitteilung<sup>5)</sup>. — 1. *Lepraria latebrarum* Ach. enthält *Roccellsäure*, *Leprarin* und *Atranorsäure*. *Leprarin*,  $C_{21}H_{20}O_{10}$ , Smp. 155°, gibt mit Methylalkohol und HCl *Leprarinin*, Smp. 135°. Dieses letztere gibt mit A. und HCl *Lepraridin*, Smp. 121 bis 122°. *Leprarin* gibt mit Propylalkohol und HCl *Lepralin*, Smp. 100°. 2. *Gyrophora vellea* (L.) Ach. enthält *Gyrophorsäure* und *Gyrophorin*, Smp. 189°. 3. *Gyrophora spodochroa* Ehrh. var. *depressa* (Ach.) enthält *Gyrophorsäure*. 4. *Ramalina thrausta* Ach. enthält *Usninsäure* (3 Prom.). 5. *Alectoria sarmentosa* (Ach.) Nyl. enthält *Usninsäure* (2,9 Proz.). 6. *Cladonia deformis* (L.) enthält *Zeorin* und *Usninsäure*, außerdem noch zwei andere Substanzen in geringer Menge. 7. *Cladonia cyanipes* Sommerfelt enthält *Usninsäure*. 8. *Lecanora canora* Ach. enthält *Zeorin* und *Epanorin*, Smp. 182 bis 183°. 9. *Parmelia orreri* Turn. enthält *Lecanorsäure* (5,7 Proz.). 10. *Parmelia sorediata* (Ach.) enthält *Diffusin*. 11. *Parmelia incurva* (Pers.) Fr. enthält *Usninsäure*. 12. *Rhizocarpon viridiatrum* (Flörcke) enthält *Rhizocarpsäure*.

<sup>1)</sup> J. pr. Chem. [2] 62, 477. — <sup>2)</sup> Daselbst, S. 345. — <sup>3)</sup> Ann. Chem. 7, 310; JB. f. 1897, S. 2849; Ann. Chem. 313, 317; vgl. nachstehendes Ref.

<sup>4)</sup> Ann. Chem. 313, 320; vgl. nachstehendes Ref. — <sup>5)</sup> Ann. Chem. 313, 7—344.

13. *Pertusaria amara* (Ach.) Nylander enthält *Salazinsäure* und *Picrolichenin* (3 Proz.). 14. *Physica caesia* (Hoffm.) enthält *Atranorsäure*. *Evernia furfuracea* (L.) enthält *Olivetol*. Smp. 141 bis 142°. Diese gibt beim Erhitzen mit Met. Druck Olivetorinsäure, Smp. 88°.

H. Salkowski. Zur Kenntnis der Usninsäure. Zirk. anderer Flechtensäuren<sup>1)</sup>. — Vf. hat die physikalischen Eigenschaften von Dextro- und Lävousninsäure verschiedenster Herkunft untersucht. Die Erdalkalisalze der Usninsäure enthalten wahrscheinlich *Usnetol*. Dem durch Schmelzen der Usninsäure mit KOH entstehenden *Usnetinsäure*, kommt eine der Formeln  $C_9H_5O_4$ ,  $C_9H_5O_5$  oder  $C_9H_5O_6$  unter Abspaltung von  $CO_2$  ein *Phenol* (Usnetol) der Formel  $C_8H_5O_2$ . Eine Reihe anderer Flechtensäuren wurden optisch untersucht und als optisch-inaktiv befunden; nur *Rhizocarpsäure* ist optisch-aktiv.

E. Paternó. Über die Konstitution der Usninsäure. — Vf. gibt einen geschichtlichen Überblick über das Studium dieser Säure und richtigigt einige unrichtige Angaben von Hesse über seine Eigenschaften. — Durch Einw. von Benzoylchlorid auf die verd. alkalische Usninsäure erhält Vf. ein *Benzoylderivat der Usninsäure*, Smp. 220°, harte, orangegelbe, monokline Kristalle. Die Formel  $C_{18}H_{15}O_7 \cdot C_7H_5O$  oder  $C_{18}H_{16}O_8 (C_7H_5O)_2$ . — *Oxim*. Aus  $K$  in alkoh. Lsg. und Hydroxylaminchlorhydrat oder Usninsäure in alkoh. Lsg. und Hydroxylaminchlorhydrat unter Zusatz der bei Soda entsteht das *Oxim*,  $C_{18}H_{15}O_6N$ , Smp. 226 bis 228°. — *Phenylhydrazon*, Smp. 194 bis 195°, durch Erwärmen in Essigsäure und Phenylhydrazin in Eisessig. Analysen und Molekulargewichtsbestimmung. Das Oxim, wie auch das Hydrazon, zerfällt sich unter Abspaltung von 2 Moll.  $H_2O$ . *Decarbousnein*. Aus dem Acetat und Essigsäureanhydrid *Diacetyldecarbousninsäure* in kleinen, dünnen Prismen. *Usnolsäure*, aus Decarbousnein mit  $H_2SO_4$ . Vf. hält die Formeln von Widmann für unrichtig und das Decarbousnein für unrichtig und betrachtet die Konstitution der Usninsäure auch nach der vorliegenden Arbeit als erledigt.

H. Bornträger. Einfache und rasche Bestimmung der Humussäure<sup>2)</sup>. — Es wird eine neue Bestimmung der Humussäure angegeben. Auf eine Normallsg. von 10 g Casseler Braun Ia (mit 9 g Essigsäure), 3 g calcinierter Soda in 1 l wird eine Lsg. von 2 g in 1 l Wasser eingestellt. Mit letzterer kann man dann annehmen, dass die Humussäure enthalten, rasch und bequem bestimmen. Es ist eine Modifikation derjenigen von George F. Messon angegeben, des Wertes der Cochenille<sup>3)</sup>.

Celso Brighetti. Zusammensetzung von Apios tuberosus. — Werden die analytischen Daten der Zus. von Apios tuberosus

<sup>1)</sup> Ann. Chem. 314, 97—111. — <sup>2)</sup> Accad. dei Lincei 119—132; Gazz. chim. ital. 30, II, 97—112. — <sup>3)</sup> Zeitschr. 790—791. — <sup>4)</sup> Farbenzeit. 1900, S. 238. — <sup>5)</sup> Gazz. sperim. 72—75; Ref. Chem. Centr. 71, I, 914—915.

J. Wheeler. Die Darstellung des Betulins durch Sublimation<sup>1)</sup>. — Vf. stellt das *Betulin*,  $C_{38}H_{60}O_8$  (Smp. 266°), dessen antiseptische und Insekten vertreibende Eigenschaften schon lange bekannt sind, in der Weise dar, daß er die zähe Epidermis von *Betula alba* im pulverisierten Zustande, mit 1 bis 8 Proz.  $NO_3K$  gemischt, in Tabletten preßt und diese dann in geschlossener Kammer ohne Flammen verbrennt, wobei die Luftzufuhr, je nach dem gewünschten Grade der Konversion in Anhydrid, reguliert wird. Der so gewonnene Betulindampf wird zur Darst. von dünnen Häutchen auf verschiedenen Materialien verwendet. Die Art des Häutchens hängt von der Menge des  $NO_3K$  ab. Tr.

J. J. Surie. Der Milchsafte von der Hura crepitans<sup>2)</sup>. — Der Milchsafte ruft auf der Haut heftige Entzündungen und Schwellungen hervor. Er hat D. = 1,05 bis 1,06, saure Rk. und brennenden Geschmack. Der giftige Bestandteil, das *Hurin*, l. in Ä., flüchtig mit Wasserdämpfen, schwach sauer, Smp. 23°, ist bei der Arbeit nicht ungefährlich, führt, innerlich eingegeben, den Tod herbei unter gänzlicher Zerstörung der Magenschleimhaut. Schm.

C. Zay. Chemisches Studium der schwarzen Malve (*Althea rosea*<sup>3)</sup>). — Eine frische wäss. Lsg. der Blüten gibt mit  $NaOH$ ,  $KOH$ ,  $NH_4OH$  eine grüne, beim Erwärmen braungelb werdende Färbung, die beim Ansäuern orangerot wird.  $NH_4SH$  färbt die Lsg. grün, beim Sieden braungelb. Nach dem Ansäuern und Austreiben von  $H_2S$  liefert  $NH_3$  im roten Filtrat braune Flocken.  $Ca(OH)_2$  liefert einen blaßgrünen, essigsäures Pb einen blauen, essigsäures Quecksilberoxyd einen braunen Niederschlag. Durch essigsäure Tonerde erhält man eine violette, durch  $CuSO_4$  eine blauviolette Färbung. Fehlingsche Lsg., sowie  $AgNO_3$  werden red. Vf. teilt dann von den Blüten die Zus., sowie die einzelnen Bestandteile der Asche mit. Die ursprüngliche Substanz enthält 0,67 Proz. reduzierenden Zucker. Aus den äth. Auszügen der Blüten isolierte Vf. eine durch Säuren nicht angreifbare Verb. (silberglänzende, bei 63,5 bis 64° schm. Blätter), die den Cholesterinverb. sehr ähnlich zu sein scheint. Ihre Menge ist nur sehr gering. Tr.

Walter Braeutigam. Über das Tiliadin, einen Bestandteil der Lindenrinde<sup>4)</sup>. — Vf. hat in einer früheren Mitteilung<sup>5)</sup> über die Isolierung einer kristallinischen Verb., des *Tiliadins*, berichtet, welches er aus dem Ätherauszuge der frischen Lindenrinde erhalten hatte und von dem er annahm, daß es zur Klasse der Phytosterine gehöre. Bei Wiederholung seiner früheren Versuche in größerem Maßstabe ergab sich, daß man durch 90%igen A. dem Ätherextrakt *Vanillin* entziehen kann. Den in A. unl. Teil kochte Vf. hierauf mit 5%iger  $KOH$  behufs Verseifung des harzartigen Prod. Der bei der Verseifung ungelöst bleibende Anteil wurde mit Ä. extrahiert, die Ä.-Lsg. gibt dann beim Konzentrieren Kristalle, die aus A. oder Essigäther umkristallisiert werden. War die als Ausgangsmaterial verwendete Rinde von der Westseite der Bäume, die zum größten Teil mit *Pleurococcus vulgaris* bedeckt waren, entnommen, so erhält man neben plattenförmigen Kristallen auch solche in

<sup>1)</sup> Pharm. Post 32, 738—739. — <sup>2)</sup> Nederl. Tijdschr. Pharm. 12, 107—116; ef. Chem. Centr. 71, I, 1210. — <sup>3)</sup> Landw. Vers.-Stat. 54, 141—145. — <sup>4)</sup> Arch. Pharm. 238, 555—567. — <sup>5)</sup> JB. f. 1898, S. 1923.

Nadelform, die aus der Grünalge herrühren. Die plattenförmigen Kristalle des Tiliadins zeigen in Chlf.-Lsg. Rechtsdrehung, sie lassen sich bei gewöhnlichem Druck ohne Zers. verflüchtigen, schm. bei 228 bis 229°, entsprechen der Zus.  $C_{21}H_{32}O_3$ , zeigen charakteristische Cholesterinrk. nicht enthalten keine OH-Gruppe und sind ziemlich indifferent gegen die meisten Reagenzien. Erst mit Hilfe größeren Druckes und höherer Temperatur kann eine Rk. erzielt werden, die aber meist zu harzartigen Massen führt. Da das Tiliadin weder Glycosid- noch Cholesterinnatur besitzt, so muß es vorläufig unentschieden bleiben, zu welcher Klasse von organischen Verbb. es zu zählen ist. Durch Erhitzen mit konz. HCl im Rohr auf 150 bis 160° wurde Tiliadin nicht verändert. Durch Einw. von Cl bzw. Br ließen sich halogenhaltige, aber nicht kristallisierbare Prodd. darstellen. Oxydation des Tiliadins mit  $KMnO_4$  in sd. Eisessigsig. führte zu einem harzartigen Prod.  $C_{21}H_{32}O_4$ . Erhitzt man Tiliadin mit alkoh. KOH im Rohr auf 150°, so entsteht neben einem in Nadeln kristallisierenden Spaltungsprod.  $C_{13}H_{18}O$ , das bei 179° zu schm. anfängt, eine harzartige Verb.

Tr.

Charles Rimbach. Untersuchungen über die Bestimmung und Zusammensetzung des Humus und seine Nitrifikation<sup>1)</sup>. — Die Annahme von Hilgard und anderen, daß die *matière noire* von Grandeau eine direkte Stickstoffquelle durch Nitrifikation ist, hat Vf. bestätigt gefunden. Denn reine Huminsubstanz ergab, mit Sand gemischt und mit salpetersäurefreiem südkalifornischen Bodenmaterial infiziert, nach 2 Monaten eine Nitrifizierung von 5,94 Proz. des Humusstickstoffs. Betreffs der Bestimmung von *Humus*, worunter die *matière noire* von Grandeau verstanden wird, weist Vf. zunächst darauf hin, daß Sodalg., die zur Stickstoffbestimmung dient, aus dem Boden mehr Stickstoff extrahiert als die zur Humusbestimmung verwandte Ammoniaklg. Auch sind die durch die beiden Lagg. extrahierten Huminsubstanzen verschieden nach Menge und Beschaffenheit. Ferner muß bei der Bestimmung der organischen Substanz und des N im Ammoniakextrakt die Menge des gebundenen  $NH_3$  berücksichtigt werden, was durch Dest. mit Magnesia geschehen kann. Jedenfalls bleibt noch zu entscheiden, ob Soda- oder Ammoniaklg. und in welcher Stärke sie am besten den Ansprüchen als Lösungsmittel für Humussubstanzen entsprechen. Unter letzteren versteht Vf. die Summe von zersetzter oder unzersetzter organischer Substanz, die von den Pflanzen unmittelbar verwertet werden kann.

Rh.

Paessler. Beiträge zur Gerbmaterianalyse<sup>2)</sup>. — Vf. empfiehlt dringend, sich in peinlichster Weise nach den Vorschriften des vom „Internationalen Verein der Lederindustriechemiker“ angenommenen Verfahrens bei der Gerbmaterianalyse zu richten, und zwar nach der gewichtsanalytischen Hauptpulvermethode unter Benutzung der Procterschen Filterglocke. Er zeigt an der Hand einiger Beispiele, welche Differenzen in der Analyse vorkommen können bei auch geringfügiger Abweichung von diesem Verfahren. Von Wichtigkeit ist vor der Musternziehung eine gründliche Durchmischung der Gesamtmenge und ganz besonders bei der Filtration von Gerbstoffauszügen die Verwendung des von obigem Ver-

<sup>1)</sup> Amer. Chem. Soc. J. 22, 695—703. — <sup>2)</sup> Zeitschr. angew. Chem. 1904, S. 318—323.

ein vorgeschlagenen Filtrierpapiers Nr. 602 von Schleicher u. Schüll zur Erzielung klarer Lsgg. Erhebliche Differenzen werden auch vermieden bei schwer l. Gerbextrakten durch Innehaltung der vorgeschlagenen Temperatur von 17,5° beim Auffüllen auf 1000 ccm zu titrimetrischen Bestimmungen. *Schm.*

Leop. Specht und Fritz Lorenz. Neue Gerbstoffbestimmung<sup>1)</sup>. — Die Methode beruht auf der Fällung des Safranins als Tanninantimonlack und auf der Reduktionsfähigkeit des Safranins durch Hyposulfit. Das gerbstoffhaltige Material wird mit Brechweinstein und Safranin im Überschuß gefällt und das überschüssige Safranin mit Hyposulfit zurücktitriert. Die bei der Titration verbrauchte Anzahl ccm gibt die unverlackte Safraninmenge und die Differenz dieser mit der ursprünglich angewendeten Menge das zur Lackbildung verbrauchte Safranin und damit die Wertigkeit des Gerbstoffs. Analytische Daten beweisen die Brauchbarkeit der Methode. Vff. haben, unabhängig von Ullmann<sup>2)</sup> arbeitend, ebenfalls die Fällungsmethode angewandt und für zweckentsprechend gefunden. *Schm.*

Ferdinand Jean. Die quantitative Bestimmung der Gerbsäure, Gallussäure, organischer und mineralischer Säuren in Gerbbrühen<sup>3)</sup>. — Die Gesamtsäuremenge wird zunächst durch Titration mit  $\frac{1}{20}$  n-Alkali unter Tüpfelung auf Lackmuspapier bestimmt. Dann wird ein gleiches Vol. Fl. mit eben ermittelter Menge  $\frac{1}{20}$  n- $\text{Na}_2\text{CO}_3$  versetzt, 15 ccm 2% iger Albuminlsg. zugefügt und die ausgefällte Gerbsäure abfiltriert. Aus der Alkalitätsabnahme des Filtrats ergibt sich deren Menge. Zu einem dritten gleich großen Vol. fügt man ZnO bis zur neutralen Rk., filtriert die ausgeschiedenen Zn-Salze der Gerbsäure und Gallussäure ab, fügt 20 ccm  $\frac{1}{10}$  n-Soda zum Filtrat, filtriert das  $\text{ZnCO}_3$  ab und bestimmt im Filtrat die Alkalität. Die Alkalitätsabnahme entspricht der Summe: Gerbsäure + Gallussäure. Aus der Differenz von 3 und 2 ergibt sich die Menge der Gallussäure, aus der Differenz von 1 und 3 die Menge der anderen organischen (Milch-, Essig- und Buttersäure) und anorganischer Säuren. Um die Menge der freien anorganischen Säuren zu bestimmen, wird eine vierte Probe mit überschüssiger  $\frac{1}{10}$  n- $\text{Na}_2\text{CO}_3$ -Lsg. abgedampft und der Rückstand gegläht. Die Alkalitätsabnahme ergibt die Menge anorganischer Säuren. Sind Alkalisalze organischer Säuren vorhanden, so geben diese beim Glühen Alkalicarbonate, und die Methode ist dann nicht brauchbar. In diesem Falle wird eine Probe mit  $\text{Ba(OH)}_2$  neutralisiert, filtriert und im Filtrat mit  $\text{SO}_4\text{H}_2$  die Alkalität bestimmt. Dieser Wert ist der gefundenen Menge der Mineralsäuren hinzuzufügen. *Schm.*

Adolf Heinemann. Bemerkungen zu Dr. Gustav Ullmanns Prüfungsmethode der in der Färberei verwendeten Gerbmateriellen und der basischen Farbstoffe<sup>4)</sup>. — Nach den Ausführungen des Vfs. ist die von Ullmann vorgeschlagene Prüfungsmethode<sup>5)</sup> für Gerbmateriellen und basische Farbstoffe, die auf Ausfällung durch Lackbildung und kolorimetrische Bestimmung des restierenden Farbstoffs beruht, nicht brauch-

<sup>1)</sup> Chemikerzeit. 24, 170—171. — <sup>2)</sup> Dasselbst 23, 1014; JB. f. 1899, 3. 2080. — <sup>3)</sup> Ann. Chim. anal. appl. 5, 413—416; Ref. Chem. Centr. 71, II, 1298. — <sup>4)</sup> Chemikerzeit. 24, 58. — <sup>5)</sup> Dasselbst 23, 1074; vgl. JB. f. 1899, 3. 2080.

bar, weil 1. Beizwert und Lackbildungsfähigkeit nicht korrespondierende Eigenschaften der zu prüfenden Substanzen sind, 2. die in den technischen Tanninen stets vorhandenen, zum Beizen unfähige Gallussäure ebenso lackbildend wirkt wie Tannin, 3. nach Ullmann eine neutrale Typlsg. mit dem schwach sauren Lackfiltrat verglichen wird, was prinzipiell falsch ist, 4. die Farbe des Beizstoffs die Nuance der Färbung beeinflusst. *Schm.*

Gottfried Hüttemann und Julius Zrzawy in Brüx, Böhmen. Verfahren zur Herstellung eines Enthaarungsmittels. [D. R.-P. Nr. 107242]<sup>1)</sup>. — Gebrannter Kalk wird mit Zuckerlag. gelöscht und hierauf  $H_2S$  eingeleitet, oder man leitet  $H_2S$  in eine Zuckerlag. und verrührt dann mit  $CaO$ . Die so erhaltene graue Masse wird mit so viel Talk versetzt, daß etwa 5 Proz. der Grundsubstanz in der ganzen Mischung enthalten sind. Zum Gebrauch wird die Mischung, mit W. zu einem Brei angerührt, auf die entsprechende Hautstelle aufgetragen. Nach 10 Min. wird das Mittel von der nun haarfreien Haut abgewaschen. *Oett.*

George Dexter Burton in Boston. Verfahren zum schnellen Enthaaren von Häuten und Fellen mittels für diesen Zweck bekannter Chemikalien bei gleichzeitiger Anwendung des elektrischen Stromes. [D. R.-P. Nr. 108510]<sup>2)</sup>. — Zum schnellen Enthaaren von Häuten werden dieselben in einer zweckmäßig mit Schwefelarsen und eventuell Alaun versetzten Lag. von Ätzkalk der Einw. des elektrischen Stromes ausgesetzt. *Oett.*

Albert Gabriel Jean Louis Durand in Vendome, Loir-et-Cher. Frankreich. Gerbverfahren für poröse Häute, insbesondere für Hasenfelle. [D. R.-P. Nr. 106041]<sup>3)</sup>. — Nach den üblichen Vorbehandlungen werden die Häute einer Angerbung mit Öl unter gleichzeitiger Walkung, aber unter Ausschluß einer Gärung unterworfen, hierauf mit einer Nahrung, in welcher Leim nicht fehlen darf, behandelt, und wenn die Häute geschmeidig sein sollen, einer zweiten Behandlung mit Öl und einer zweiten Walkung unterworfen. Die die Poren der Hasenhäute schließende Nahrung besteht aus einer mit Weizenmehl und Eigelb vermischten Lag. von Alaun, Kochsalz und Lederleim. *Oett.*

Ury von Günzburg in Vitry a. Seine. Verfahren zum Gerben mittels Aluminiumsulfit. [D. R.-P. Nr. 106235]<sup>4)</sup>. — Die Häute werden in das Aluminiumsulfitbad gebracht, das Bad wird angesäuert, wodurch die frei werdende  $SO_2$  in die Poren der Haut eindringt und den Zusammenhang der Fasern lockert. Hierauf wird die Haut in ein Ammoniakbad gebracht, wodurch die Säure neutralisiert und aus der von der Haut aufgenommenen Aluminiumsalzlag. Aluminiumhydroxyd auf der Hautfaser niedergeschlagen wird. *Oett.*

Lederfabrik Weilderstadt, L. Koch in Weil der Stadt, Württemberg. Schnellgerbung von Haut mittels kombinierter Chrom- und vegetabilischer Gerbung. [D. R.-P. Nr. 107959]<sup>5)</sup>. — Man erhält Wichsleder durch Behandeln mit einer Lag. von basischem Chromalaun, basischem Chromoxychlorid und hierauf mit vegetabilischem Gerbstoff. *Oett.*

Raymond Combret in Paris. Gerbverfahren unter gleichzeitiger Anwendung von Formaldehyd und Säure. [D. R.-P. Nr. 112183]<sup>6)</sup>. —

<sup>1)</sup> Patentbl. 21, 163. — <sup>2)</sup> Daselbst, S. 452. — <sup>3)</sup> Daselbst, S. 14. — <sup>4)</sup> Daselbst. — <sup>5)</sup> Daselbst, S. 280. — <sup>6)</sup> Daselbst, S. 1034.



Die Häute werden in Formaldehyd neben freier Säure (unter Ausschluß aller anderen Gerbmittel) enthaltende Brühen eingebracht. Nach Maßgabe des fortschreitenden Gerbprozesses wird der Formaldehydgehalt stufenweise (von 1 bis 25 Proz.) erhöht, während der Säuregehalt in gleichem Maße (von 25 bis 1 Proz.) zurücktritt. Die fertig gegerbten Häute und Felle werden mit Gerbmaterien bzw. färbenden Substanzen behandelt, um ihnen das Aussehen der in gewöhnlicher Weise erzeugten Ledersorten zu geben. *Oett.*

Franz Wartenberger in Hamburg. Verfahren zum Unschädlichmachen der bei der Gerbung mittels Pikrinsäure im Leder zurückbleibenden freien Pikrinsäure. [D. R.-P. Nr. 107109]<sup>1)</sup>. — Man bringt das fertig gegerbte Leder in ein Bad von unterschwefligsaurem Natron. *Oett.*

George Dexter Burton in Boston. Verfahren zum Gerben und Färben von Häuten und Fellen unter Benutzung des elektrischen Stromes. [D. R.-P. Nr. 108428]<sup>2)</sup>. — Die Häute werden in ein Gerbbad eingehängt, welchem auch gleichzeitig Farbstoffe zugesetzt werden können, und nun unter Zuhilfenahme des elektrischen Stromes gegerbt und eventuell gleichzeitig gefärbt. *Oett.*

John Pullmann und Edward England Pullmann in London. Neuerung in der Fabrikation von Leder. [D. R.-P. Nr. 111408]<sup>3)</sup>. — Die Häute werden in einer rotierenden Trommel nach und nach mit einer Mischung von Formaldehyd und einem alkalischen Salz in wäss. Lsg. behandelt. *Oett.*

Julius Baetz in Harburg a. Elbe. Verfahren, Leder, insbesondere minderwertiges Leder, kernig und wasserdicht zu machen. [D. R.-P. Nr. 111252]<sup>4)</sup>. — Das zum Schutze seiner Farbe mit Dextrin eventuell unter Zusatz von Oxalat auf seiner Narbenseite überzogene Leder wird getrocknet und mit einer Lsg. von Guajakharz und eventuell anderen Harzen in A. oder Ä. imprägniert. Hierauf wird die Dextrinschicht wieder entfernt. *Oett.*

Leonhard Friedländer in Rixdorf b. Berlin. Verfahren, Leder zu veredeln und haltbarer zu machen. [D. R.-P. Nr. 114493]<sup>5)</sup>. — Die fertig gegerbten Häute werden der Einw. einer Lsg. von Harzen in CS<sub>2</sub>, der in Kohlenwasserstoffen ausgesetzt. *Oett.*

Société délainage verviétois Peltzer u. Co. in Renouprévriers. Verfahren zum Färben von Leder durch Aufpressen einer mit wasserlöslichen Farben bedruckten Unterlage. [D. R.-P. Nr. 113417]<sup>6)</sup>. — Das befeuchtete Leder wird mit der Farbseite einer mit W. l. farbenaufdruck versehenen Unterlage (z. B. von Papier) bedeckt und einige Zeit unter Druck gehalten. *Oett.*

Firma W. Collin in Berlin. Verfahren zum Marmorieren von Leder unter Benutzung von Ätzesreserven und Teerfarbstoffen. [D. R.-P. Nr. 114390]<sup>7)</sup>. — Man behandelt die hell bleiben sollenden Stellen des Leders mit Metallsalzen (Alaun, ZnCl<sub>2</sub>, SnCl<sub>4</sub> usw.), überzieht die Oberfläche des Leders mit Alkalilauge, behandelt eventuell nochmals mit Alaun

<sup>1)</sup> Patentbl. 21, 137. — <sup>2)</sup> Dasselbst, S. 452. — <sup>3)</sup> Dasselbst, S. 906. — <sup>4)</sup> Dasselbst, S. 875. — <sup>5)</sup> Dasselbst, S. 1523. — <sup>6)</sup> Dasselbst, S. 1312. — <sup>7)</sup> Dasselbst, S. 1503.

oder  $\text{SnCl}_4$  und färbt durch Bestreichen mit einer Teerfarbstofflag. Das *marmorierte Leder* kann zu Galanteriewaren usw. Verwendung finden. *Oett.*

Wirth u. Co. in Frankfurt a. M. und Berlin. Verfahren zur Herstellung von künstlichem Leder. [D. R.-P. Nr. 111654]<sup>1)</sup>. — *Linoleum-cement* (aus unter Zusatz von Harz oxydiertem Öl) wird mit Bal. oder einem anderen flüchtigen Lösungsmittel behandelt, wodurch es aufquillt und zerrieben. Mit der so erhaltenen emulsionsartigen Fl. tränkt man Fasermaterial (Gewebe, Filze, Watte, Fließ), verdunstet das flüchtige Lösungsmittel und verdichtet das erhaltene Prod. durch starkes Pressen zwischen Walzen oder Platten. *Oett.*

Julius Altschul. Tanocol und einige neuere Tanninpräparate<sup>2)</sup>. — Vf. bespricht einige bekannte Darmadstringentien, die sich vom Tannin ableiten und im Magensaft unl. sind. Unter dem *Tanocol* ist ein Leimtannat zu verstehen, das aus reinster Gelatine und bestem Tannin hergestellt wird und 8,75 bis 9 Proz. N aufweist, was einem Gehalt von 53 bis 54,5 Proz. Gelatine und 45,5 bis 47 Proz. Tannin entspricht. Zum Schluß seiner Arbeit gibt Vf. Prüfungsvorschriften für Tanocol und stellt verschiedene mit Tanocol, Tannigen, Tannalbin, Tannopin und Tannoform ausgeführte Rkk. tabellarisch zusammen. *Tr.*

Karl Hock. Über Tannopin<sup>3)</sup>. — Dasselbe ist ein Kondensationsprod. von Tannin mit Hexamethylentetramin (Urotropin) und soll die antibakteriellen Eigenschaften des letzteren mit den adstringierenden Eigenschaften des Tannins vereinigen. Es bildet ein kakaofarbenes, geruch- und geschmackloses Pulver, das in verd. Soda- und Alkalilsg. sich langsam auflöst. Es besteht aus 3 Moll. Tannin und 1 Mol. Urotropin. *Tr.*

Julius Altschul in Berlin. Verfahren zur Darstellung eines gegen die Magenverdauung resistenten Leimtannats. [D. R.-P. Nr. 108130]<sup>4)</sup>. — Durch Fällen von Leimlsg. mit Gerbsäurelsg. in starker Verdünnung erhält man einen *Tanninleimniederschlag*, der nach entsprechender Reinigung und nach dem Trocknen ein gelblichweißes, geruch- und geschmackloses, im Magensaft schwer, im alkalischen Darmsaft ll. Prod. darstellt, das zufolge seiner zusammenziehenden Eigenschaften zu therapeutischen Zwecken Verwendung finden soll. *Oett.*

Société Chimiques des usines du Rhone anct. Gilliard, P. Monnet et Cartier in Lyon. Verfahren zur Darstellung von Doppelsalzen des Wismuts mit Milchsäure und Gerbsäuren. [D. R.-P. Nr. 113128]<sup>5)</sup>. — Durch Einw. von Gerbsäuren oder Gallussäure auf Wismutlactate oder von Milchsäuren auf basische Wismuttannate erhält man für die Behandlung von Darmaffektionen besonders wertvolle Doppelsalze des Wismuts, welche die adstringierende Wirkung der Gerbsäure und die antiseptische Wirkung der Milchsäure besitzen und den Magen passieren, ohne besonders angegriffen zu werden. Die dazu verwendbaren Gerbsäuren sind: Gallusgerbsäure, Moringagerbsäure, Catechuggerbsäure, Kinoggerbsäure, Kolagerbsäure, Kaffeegerbsäure, Chinagerbsäure. *Oett.*

Ludwig Sell u. Co. in München. Verfahren zur Darstellung eines Kondensationsproduktes aus Saligenin und Gerbsäuren. [D. R.-P. Nr. 111963]<sup>6)</sup>. — Durch Einw. einer erwärmten salzsauren Leg. von

<sup>1)</sup> Patentbl. 21, 894. — <sup>2)</sup> Pharm. Zeitg. 45, 577–579. — <sup>3)</sup> Dasselb., S. 868–869. — <sup>4)</sup> Patentbl. 21, 280. — <sup>5)</sup> Dasselb., S. 1106. — <sup>6)</sup> Dasselb., S. 957.

Saligenin auf *Gerbstoffe* (welche mit verd. Säuren keine Gallussäure abspalten), wie Eichengerbstoff, Chinagerbstoff, Kastaniengerbstoffe usw., oder durch Erwärmen einer salzsauren Lsg. von Salicin mit solchen Gerbstoffen erhält man ein für die Behandlung von harnsaurer Diathese wichtiges Kondensationsprodukt. *Oett.*

C. Dreher in Freiburg i. B. Verfahren zur Erzeugung echter gelber bis brauner Färbungen auf Leder mittels Titansalzen. [D. R.-P. Nr. 106 490]<sup>1)</sup>. — Behandelt man lohbares, also viel Tannin enthaltendes Leder mit Titansalzen (Titanammoniumoxalat oder Titankaliumfluorid), so erhält man sehr schöne und sehr echte ledergelbe Töne. Die Färbungen sind widerstandsfähig gegen Witterung, Straßenstaub und Schweiß, sie sind reibecht und können ohne Schaden mit Seifen- oder Sodalsg. abgewaschen oder gebürstet werden. *Oett.*

Ernest Kingscote in Portmann Square, England. Verfahren zur Herstellung eines zum Ersatz von Holz, Eisen, Leder, Gummi u. dgl. m. geeigneten Stoffes. [D. R.-P. Nr. 113 666]<sup>2)</sup>. — Stark verfilzte Wollfaser wird mit Eichenrinde, Chromsalzen oder anderen *Gerbmitteln* gegerbt und dann durch nitriertes Ricinusöl oder Leinöl, oder durch eine Lsg. von Nitrocellulose, z. B. Kollodium, allein oder vermisch mit einer Lsg. von nitriertem Öl in Aceton wasserdicht gemacht. *Oett.*

### Glucoside.

Eugen Aweng. Die wasserlöslichen, wirksamen Glycoside aus Frangula, Sagrada und Rhabarber<sup>3)</sup>. — Die genannten Drogen enthalten zwei Gruppen wirksamer Bestandteile, in W. ll. primäre Glycoside, sowie in W. schwer l. sekundäre Glycoside. Beide Arten von Glycosiden können mit 70%igem A. entsogen werden. Das primäre Glycosid bei Frangularinde ist Frangulasäure. Die sekundären Glycoside geben an Bzl. Emodin, Chrysophansäure und Frangulin ab, ein Gemisch von A. und Bzl. entsteht ein in Bzl. unl. Glycosid, das beim Erhitzen mit H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> Emodin liefert. Der auch von A. und Bzl. nicht gelöste Anteil der sekundären Glycoside löst sich in NaOH mit violetter Farbe und scheint dem früher beschriebenen Eisenemodin des Vf. zu entsprechen. Die primären Glycoside bei Sagrada bestehen aus Frangulasäure und einem Emodinglycosid. Bei Rhabarber sind die primären Glycoside dieselben wie bei Sagrada. Für die Wertbestimmung des Rhabarbers dürfte besonders das l. Emodinglycosid zu berücksichtigen sein. *Tr.*

H. Ter Meulen. Über einige Senföle enthaltende Glucoside<sup>4)</sup>. — Vf. beschrieb ein physiologisches Verfahren zum Nachweis der Ggw. von *Senföl* oder *Senföl liefernden Glucosiden* in Pflanzen. Dasselbe beruht auf der Beobachtung, daß die *Senföle* eine stark giftige Wirkung auf den *Saccharomyces mycoderma* ausüben. Der zu untersuchende Pflanzenteil (Stengel, Wurzel, Blatt, Samen) wird mit W. zerrieben und die Masse mit Bier versetzt. Wird nun die Entw. des in dem Bier enthaltenen *Saccharomyces mycoderma* gehemmt, so ist anzunehmen, daß die Pflanze ein Senföl enthält. So zeigte Vf., daß das wirksame Prinzip in der

<sup>1)</sup> Patentbl. 21, 28. — <sup>2)</sup> Dasselbst, S. 1347. — <sup>3)</sup> Apoth.-Zeitg. 15, 537—538. — <sup>4)</sup> Rec. trav. chim. Pays-Bas 19, 37—45.

Kapuzinerkresse nicht, wie Hofmann<sup>1)</sup> angenommen, Benzylcyanid, sondern *Benzylsenföf* ist. Außer diesem in Gestalt eines Glucosids in der Kapuzinerkresse vorhandenen Senföle enthält dieselbe noch ein durch A. aus seiner wäss. Lag. fällbares Enzym, welches vielleicht mit dem *Myrosin* des Senfes identisch ist und beim Kochen in wäss. Lag. zerstört wird. Das Vorhandensein von Myrosin und von Senfölen in Gestalt von Glucosiden konnte Vf. auf diese Weise noch in den Blättern von *Cochlearia officinalis* (Isobutylsenföf), in der Wurzel von *Reseda odorata* (Phenyläthylsenföf), in der Wurzel von *Cochlearia Armoracia* (Allylsenföf), in dem Öl von *Lepidium sativum* (Benzylsenföf) und ferner auch in den Wurzeln von *Sisymbrium Alliaria* und *Isatis tinctoria*, in den Blättern von *Cardamine pratensis*, in den Samen von *Raphanus sativus niger*, von *Raphanus sativus radicola* und von verschiedenen *Brassicavarietäten* nachweisen.

Wf.

Emil Votoček. Über die Zuckerbestandteile einiger Glucoside<sup>2)</sup>. — Vf. versuchte bei einer Anzahl von *Glucosiden* durch Dest. derselben mit HCl die Gruppe zu bestimmen, zu welcher der jeweilig in Frage kommende *Glucosidenzucker* gehört. Hierbei lieferten *Äsculin*, *Arbutin*, *Apiin*, *Gratiolin*, *Jalasin*, *Ononin*, *Phloridsin*, *Syringin* kein Furof oder Methylfurof. *Cyklamin* und *Japonin* gaben mehr oder minder geringe Mengen davon. Es ist aber zweifelhaft, ob die gefundenen Furofmengen auf einen leicht Furof liefernden Zucker oder auf Verunreinigungen dieser Glucoside zurückzuführen sind. *Chinovin*, *Hesperidin*, *Convoleulin*, *Solanin* und *Xanthorhammin* gaben bei der Dest. mit HCl solche Mengen von Furof und Methylfurof, daß auf das Vorhandensein von *Methylpentosen* in denselben zu schließen ist.

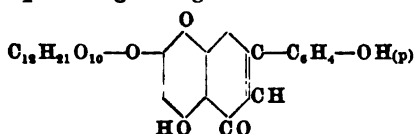
Wf.

C. Hartwich und E. Dünnerberger. Über eine als Jaborandi in den Handel gekommene Alcornocorinde und über Alcornocorinden im allgemeinen<sup>3)</sup>. — Vff. wiesen darauf hin, daß eine von der Firma E. H. Worlée u. Co. in Hamburg aus Venezuela importierte, sogenannte *Jaborandirinde* in Wirklichkeit eine in die Gruppe der *Alcornocorinden* gehörige Leguminosenrinde darstellt. Dieselbe ist absolut frei von Alkaloiden, enthält dagegen einen Gerbstoff in Gestalt eines orangegelben, amorphen Pulvers, welcher unter die *Protocatechutannoide* zu gehören und außerdem *glucosidischen Charakter* zu besitzen scheint. Bei der Untersuchung verschiedener *Alcornocorinden*, *Cortex Alcornoco*, *Cortex Bowdichiae majoris*, *Cortex Sebipirae*, *Cortex Sicupirae* und *Cortex Alcornoco Jamaicensis* wurde nur aus *Cortex Alcornoco* *Alcornin* erhalten, welches von den Vff. als ein phytosterinartiger, aromatischer A. charakterisiert und deshalb *Alcornol* benannt wird. *Alcornol*, C<sub>22</sub>H<sub>34</sub>O, l. in absolutem A., Eisessig, sl. in Ä., P. Ä., Bzl., Chlf., Smp. 205°;  $[\alpha]_D^{20} = + 33,83^\circ$ . *Cortex Bowdichiae majoris* lieferte dagegen kein Alcornol, sondern einen phenolartigen Körper, *Cortex Sebipirae* ein Alkaloid in schönen, farblosen Kristallen, *Cortex Sicupirae* ebenfalls einen alkaloidartigen Körper und *Cortex Alcornoco Jamaicensis* kein Alkaloid. Letztere erwies sich als eine den *Erythrophloeumrinden* höchst nahestehende Droge.

Wf.

<sup>1)</sup> Ber. 7, 518; siehe auch Gadamer, Arch. Pharm. 237, 111 u. 507; Ber. 32, 2355; JB. f. 1899, S. 2053. — <sup>2)</sup> Zeitschr. Zucker-Ind. Böhm. 24, 239–248; Ref. Chem. Centr. 71, I, 816. — <sup>3)</sup> Arch. Pharm. 238, 341–352.

E. Vongerichten. Über Apiin<sup>1)</sup>. — Vf. wies die Richtigkeit der von ihm für das *Apiin* vorgeschlagenen Konstitutionsformel:



dadurch nach, daß er zeigte, daß das *Apiin* bei der Methylierung im wesentlichen *Apigeninmonomethyläther* liefert, der sich durch KOH in *Phloroglucin* und *Anissäure* spalten läßt. Dieses *Methylapigenin* ist daher nicht im *Phloroglucin*, sondern im *Phenolrest* methyliert, es ist *1,3-Dioxy-4'-methoxyflavon*. In dem *Apiin* sind also zwei freie Hydroxyle enthalten, die in verschiedenen Kernen stehen und von denen das eine im *Phloroglucinrest* in *Orthostellung* zur *Carboxylgruppe* sich befindet. Als Nebenprod. bei der Methylierung des *Apiins* erhält man ein neues *Glucosid*, die *Glucoseverb.* eines *1,4'-Dimethoxy-3-oxyflavons*. Schließlich wies Vf. noch darauf hin, daß außer dem *Apiol* und dem *Apigenin* noch eine große Anzahl von *Glucosiden*, so *Quercitrin*, *Xanthorrhannin*, *Fustin*, *Rutin*, *Naringin*, *Hesperidin*, *Äsculin*, *Daphnin*, *Fraxin*, *Iridin*, *Coniferin*, *Phloridzin* das *Kohlenstoffskelett*  $-\text{C}_6-\text{C}_2$  gemeinsam haben. Andere *Glucoside*, wie *Saligenin*, *Populin*, liefern *Spaltungsprodd.*, welche sich von Körpern mit der Gruppe  $-\text{C}_6-\text{C}_2$  ableiten lassen. Es liegt daher nahe, auf Grund dieser gemeinschaftlichen Gruppe einen genetischen Zusammenhang aller dieser Körper anzunehmen. *Apiinmethyläther*,  $\text{C}_{28}\text{H}_{32}\text{O}_{15} \cdot \text{H}_2\text{O}$ , weiße, derbe, kleine Nadeln, ll. in sd. A., färbt sich mit  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  intensiv gelb, ohne sich zu lösen, löst sich in NaOH, ist unl. in  $\text{NH}_3$ , red. Fehlingsche Lsg. nicht. *Apigeninmethyläther*,  $\text{C}_{16}\text{H}_{12}\text{O}_6$ , durch Kochen des *Apiinmethyläthers* mit verd. HCl, aus kleinen Nadeln bestehende, gelblich gefärbte Warzen aus A., Smp. 256 bis 257°. *Diacetylverb.*,  $\text{C}_{16}\text{H}_{10}\text{O}_6 (\text{C}_2\text{H}_3\text{O})_2$ , weiße Nadeln, ll. in Bzl., schwerer in A., Smp. 198 bis 200°. *Glucoseverb. eines Apigenindimethyläthers*,  $\text{C}_8\text{H}_{11}\text{O}_6-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_3(\text{OCH}_3)(-\text{O}-, -\text{CO}-)\text{C}_2\text{H}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{OCH}_3$ , schöne weiße Nadeln, schwer l. in verd. A., Smp. 255°; spaltet sich mit HCl in *Apigenindimethyläther* und eine *Fehlingsche Lsg.* red. Zuckerart. *Apigenindimethyläther*,  $\text{C}_{17}\text{H}_{14}\text{O}_6$ , kleine Nadeln aus verd. A., Smp. 264°. *Acetylverb.*, Smp. 204°. Wt.

Arthur George Perkin. *Apiin* und *Apigenin*. Teil II. Notiz über *Vitexin*<sup>2)</sup>. — Im Verfolg seiner Untersuchungen über das *Apiin* und das *Apigenin*<sup>3)</sup> studierte Vf. das Verhalten des letzteren gegen  $\text{INO}_3$ , wobei es sich ergab, daß das *Vitexin* in nahen Beziehungen zu dem *Apigenin* steht, da es nicht allein die gleichen Zers.-Prodd. wie dieses gibt, sondern auch mit  $\text{HNO}_3$  eine Verb. liefert, welche die Zus. des *Tetranitroapigenins* besitzt. Vf. sieht daher dasselbe als ein sehr beständiges *Glucosid* des *Apigenins* von der Formel  $\text{C}_{21}\text{H}_{20}\text{O}_{10}$  an. *Monoitroapigenin*,  $\text{C}_{16}\text{H}_8\text{O}_5(\text{NO}_2)$ , durch Kochen mit verd.  $\text{HNO}_3$ , orangegelbe, rismatische Nadeln, Smp. 302° unter Zers. Daneben entsteht als Zers.-prod. *m-Dinitro-p-hydroxybenzoesäure*, farblose Blättchen, Smp. 235 bis

<sup>1)</sup> Ber. 33, 2904—2909. — <sup>2)</sup> Chem. Soc. J. 77, 416—423. — <sup>3)</sup> Dasselbst, 805; 73, 666; JB. f. 1897, S. 2289; f. 1898, S. 2139.

236°. *Trinitroapigenin* (a),  $C_{15}H_7O_5(NO_2)_3$ , mit  $HNO_3$ , glänzende, gelbe Nadeln, Smp. 296° unter Zers. *Trin* mit  $HNO_3$ , D. 1,54, glänzende, orangegelbe Blättchen, Smp. unter Zers. *Tetranitroapigenin*,  $C_{15}H_5O_5(NO_2)_4$ , mit einem  $HNO_3$ , D. 1,54, und  $H_2SO_4$ , fast farblose, an der Luft färbende Nadeln, Smp. 243 bis 244° unter Zers. Das *Apigenin* des Apigenins, wird durch  $HNO_3$  nicht in Mononitroapigenin unter Abspaltung von 1 Mol. Glucose in die Mononitroapigenin Glucosids des Apigenins übergeführt, welches vom Vf. *Apigenin* wird. *Mononitroapigenin*,  $C_{15}H_7O_5(NO_2)$ , hellgelbes, kristallin, Smp. 254 bis 255°. Das *Apigenin* unterscheidet sich von *Apigenin* dadurch, daß es nur einen Glucoseresst enthält.

E. Vongerichten. Über Luteolinmethyläther als Spaltungsprodukt eines neuen Glucosids der Petersilie<sup>1)</sup>. — Vf. wies nach, daß in den Stengeln und in dem Kraut der Petersilie neben dem bekannten Glucosid ein zweites Glucosid enthalten ist, welches als *Oxyapiinmethyläther* bezeichnet werden muß. Dasselbe in reinem Zustande zu isolieren, gelang nicht. Das Spaltungsprodukt desselben enthält den Brenzkatechinrest, sich von dem Luteolin ab, es ist *Luteolinmethyläther*. Derselbe durch fraktionierte Kristallisation der aus dem Glucosidgemenge erhaltenen Spaltungsprodd. aus A. von dem Apigenin getrennt. Durch Spaltung wird er in *Trimethyluteolin* und dessen *Acetyltrimethyluteolin* unter Abspaltung einer Methylgruppe in *Luteolin* übergeführt. *Apiin*, so geht auch der *Oxyapiinmethyläther* unter Abspaltung von 1 Mol. Glucose in das *Methyluteolin* über. *Apiin* hat die Formel  $C_{27}H_{32}O_{16}$ , da es bei 100 bis 120° 1 Mol. W. a. verliert. *methyläther*,  $C_{16}H_{12}O_6$ , kleine Nadeln, Smp. 250°. *Triacetate*,  $(C_2H_3O)_3$ , farblose, konzentrisch gruppierte Nadeln aus Benzol, Smp. 195°. *Tribenzoylverb.*,  $C_{16}H_9O_6(C_7H_5O)_3$ , feine Nadeln in A., leichter l. in Bzl., Smp. 235°. *Luteolintrimethyläther*, Smp. bis 189°. *Acetyltrimethyluteolin*, konzentrisch gruppierte Nadeln, Smp. 174 bis 175°. *Luteolin*,  $C_{15}H_{10}O_6$ , gelbliche, konzentrisch gruppierte kleine Nadeln, Smp. 326 bis 328°. *Tetraacetylverb.*,  $C_{23}H_{14}O_{10}$ , lange Nadeln, Smp. 220 bis 222°. *Tetrabenzoylverb.*, lockere Masse aus Bzl., Smp. 200°.

S. E. Boorsma. Curangin, das Glucosid von Curangin. — In Vervollständigung seiner Untersuchungen über Curangin teilt Vf. mit, daß dem *Curangaegenin* die Formel  $C_{30}H_{40}O_{16}$  zugehört. Die Methoxylgruppen konnten nicht nachgewiesen werden. Curangin wirkt nicht oder nur sehr wenig toxisch.

Dioscoride Vitali. Über die Bestandteile der Digitalis. — Vf. versuchte, den Nachweis von *Digitalis* in gerichtlich-chemischen Fällen. — *Digitonin* und *Digitalin* in mit *Digitalis* vergiftetem Ferkel. — Von anderen Forschern entdeckten Reagenzien zu erkennen, aber nur mit dem *Digitoxin* gelang. Dasselbe wird durch

<sup>1)</sup> Ber. 33, 2334—2342. — <sup>2)</sup> Nederl. Tijdschr. Pharm. 1, 1, 298. — <sup>3)</sup> Chem. Centr. 70, II, 1125; JB. f. Pharm. 70, 1125. — <sup>4)</sup> Boll. chim. farm. 39, 597—602; Ref. Chem. Centr. 71, II, 1125.



wäss. A. entzogen, das alkoh. Extrakt nach dem Eindampfen mit Bleiacetat und dann mit  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  behandelt, filtriert, das Filtrat mit  $\text{NH}_3$  versetzt, mit Chlf. ausgeschüttelt und aus der Chlf.-Lsg. das *Digitoxin* mit der 20fachen Menge eines Gemisches von 1 Tl. Ä. und 7 Tln. P. Ä. ausgefällt. Nach weiterer Reinigung mit A. und Ä. gibt das *Digitoxin* dann sehr schön die Rkk. von Keller und von Kiliani. Wt.

Schlagdenhauffen und Reeb. Notiz über ein neues, aus den Samen des zur Familie der Cruciferen gehörenden *Erysimum* gewonnenes Glucosid<sup>1)</sup>. — Vf. isolierten aus den Samen von *Erysimum aureum* ein von ihnen *Erysimin* genanntes Glucosid von der Formel  $\text{C}_4\text{H}_7\text{O}_2$ , in Gestalt eines amorphen, hellgelben, etwas hygroskopischen Pulvers, l. in W. und A., unl. in P. Ä., Chlf., Bzl.,  $\text{CS}_2$ , Smp.  $190^\circ$ . Die physiologische Untersuchung ergab, daß es ein starkes Herzgift ist. Wt.

R. Reich. Über Filixgerbsäure<sup>2)</sup>. — Die vom Vf. aus dem Extractum Filix maris spirituosum spissum gewonnene *Filixgerbsäure* hat die Formel  $\text{C}_{82}\text{H}_{76}\text{N}_2\text{O}_{38}$ . Sie stellt ein rotbraunes bis hell zimtbraunes Pulver dar, fast unl. in kaltem W., Ä., Bzl., Chlf., P. Ä.,  $\text{CS}_2$ , etwas l. in sd. W., ll. in verd. A., wl. in Essigsäure, Essigäther. Ihre Lsg. reagiert nur schwach sauer, gibt mit  $\text{FeCl}_3$  eine moosgrüne, auf Zusatz von  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  in Violett und schließlich in Rot übergehende Färbung. Leim-Eiweiß- und Gelatinelsgg. werden milchig gefällt. Mit Strychninnitrat, Chininsulfat, Pyridinchlorid entstehen schmutzig weiße Niederschläge, Ag-Salze in ammoniakalischer Lsg. und Fehlingsche Lsg. werden nach längerem Kochen unvollständig red. In  $\text{NH}_3$ , Alkalien und Alkalicarbonaten löst sich die *Filixgerbsäure* mit dunkelbraunroter Farbe, mit Br-W. gibt sie, zum Unterschied von Gallussäurederivaten, einen orangefelben Niederschlag, und beim Erwärmen mit Mineralsäuren findet unter Bildung eines schwer l. ziegelroten Körpers eine Abspaltung von Zucker statt. *Ba-Salz*,  $\text{C}_{82}\text{H}_{70}\text{Ba}_3\text{N}_2\text{O}_{38}$ , amorphes Pulver. *Ca-Salz*, ebenfalls amorphes Pulver. *Mg-Salz*, dunkelviolettes, amorphes Pulver. *Tribenzoylverb.*,  $\text{C}_{82}\text{H}_{78}\text{N}_2\text{O}_{38}(\text{C}_6\text{H}_5\text{CO})_3$ , fleischfarbendes Pulver, fast unl. in W., A., P. Ä.,  $\text{CS}_2$ , Chlf., Bzl., schwer l. in Methylalkohol, etwas leichter in w. Eisessig und Aceton. *Br-Verb.*,  $\text{C}_{82}\text{H}_{84}\text{Br}_3\text{N}_2\text{O}_{38}$ , orangerotes Pulver, schwer l. in kaltem W., ll. in sd. W., A., wl. in Eisessig, unl. in Ä., Chlf., Bzl.,  $\text{CS}_2$ . Die alkoh. Lsg. gibt mit  $\text{FeCl}_3$  eine schwarzgrüne Färbung. *Cl-Verb.*,  $\text{C}_{76}\text{H}_{48}\text{Cl}_{12}\text{N}_2\text{O}_{30}$ , amorphes, orangegelbes Pulver, ll. in Weingeist, Methylalkohol, wl. in W., unl. in Ä., P. Ä., Bzl., Chlf.,  $\text{CS}_2$ . Bei der Zers. der *Filixgerbsäure* mit alkoh.  $\text{HCl}$  wird ein Zuckerrest in derselben gegen eine Äthylgruppe ausgetauscht, bzw. das *Filixgerbsäureglucosid* in einen *Filixgerbsäure-Äthyläther* übergeführt, welcher dann noch 1 Mol. W. verliert. *Äthylätherverb.*,  $\text{C}_{78}\text{H}_{64}\text{N}_2\text{O}_{30}$ , lebhaft rot gefärbtes Pulver, ziemlich ll. in Weingeist, Methylalkohol, sehr wl. in W., unl. in Ä., P. Ä.,  $\text{CS}_2$ , Chlf., Bzl. *Mg-Salz*,  $\text{C}_{78}\text{H}_{58}\text{Mg}_2\text{N}_2\text{O}_{30}$ , dunkelviolettes, amorphes Pulver. *Ca-Salz*, amorphes Pulver. Die *Äthylätherverb.* gibt die gleiche  $\gamma$ -Verb. wie die *Filixgerbsäure* selbst, ein Beweis, daß bei der Chlorierung der letzteren mit alkoh.  $\text{HCl}$  Zuckerabspaltung stattfindet. Als Spaltungs- rodd. der *Filixgerbsäure* mit Alkalien konnte neben Spuren von Essig-

<sup>1)</sup> Compt. rend. 131, 753—755. — <sup>2)</sup> Arch. Pharm. 238, 648—671.

säure nur das Auftreten von Phloroglucin und Protocatechinsäure gewiesen werden.

Em. Bourquelot und H. Hérissé. Über die Identifizierung des Gentiopikrins, des Glucosids der frischen Enzianwurzel (entdeckte Kromayer<sup>2)</sup>) entdeckte *Gentiopikrin* in Enzianwurzeln durch Extraktion derselben mit sd. A. Das Gentiopikrin ist in reinem Zustande ein spez. Drehungsvermögen von  $[\alpha]_D^{20} = -115$ .

B. Hafner. Zur Glycyrrhizinbestimmung im Succus. — Die bisher üblichen Methoden zur Glycyrrhizinbestimmung liefern deshalb keine zuverlässigen Resultate, weil der Succus nicht vollständig aufgeschlossen wird und die zur Wägung benötigte *Glycyrrhizinsäure* nicht hinreichend rein ist, sowie die zur Fällung nötige Wassermenge wegen der Löslichkeit der Säure Verluste zur Folge hat. Vf. führt deshalb die Methode in folgender Weise aus. 10 g des grob gepulverten Succus werden mit 200 ccm W. übergossen und bleiben nach Zusatz von 25 ccm  $\text{n-H}_2\text{SO}_4$  24 Stunden stehen. Durch schwaches Erhitzen wird die Extraktion beschleunigt. Man filtriert vom unl. Rückstand ab, wäscht mit A. nach, solange das Filtrat noch gefärbt ist. Das Filtrat fügt man 100 ccm W. und  $\text{NH}_3$  bis zur alkalischen Reaktion zu, säuert die klare Fl. mit  $\text{H}_2\text{SO}_4$  an, sammelt die ausgeschiedene rhizinsäure, wäscht mit 2- bis 3%iger  $\text{H}_2\text{SO}_4$  nach, trocknet erschöpft mit Aceton, gibt zur Acetonlsg. mit W. angeschl. und entfernt vorsichtig auf dem Wasserbade das Aceton. Man übergießt man allmählich mit 200 ccm heißem W., erhitzt auf dem Wasserbade, gießt die klare Lsg. des glycyrrhizinsäuren Baryums ab, wäscht den Rückstand noch etwa zweimal mit heißem W., füllt ab, wäscht mit etwa mitgerissenes  $\text{BaCO}_3$  absitzen, entnimmt 100 ccm der kl. Fl., dampft ab und trocknet das Ba-Salz bei  $100^\circ$ . Die Menge des gefundenen glycyrrhizinsäuren Ba, mit 0,8153 bzw. 0,830 berechnet, gibt die Menge der Glycyrrhizinsäure bzw. des primären Baryums. Man kann auch das getrocknete Ba-Salz mit  $\text{H}_2\text{SO}_4$  abwaschen, das dem  $\text{BaSO}_4$  die Glycyrrhizinsäure berechnen.

B. Hafner. Zur Glycyrrhizinbestimmung im Succus. — Im Anschluß an seine früher schon beschriebene Bestimmung hat Vf. noch einige bis dahin unerledigt gebliebene Fragen zu beantworten gesucht. Zunächst handelte es sich um die Frage, in welcher Form die *Glycyrrhizinsäure* durch die Extraktion wird. Der Versuch lehrte, daß die genannte Säure mit  $\text{H}_2\text{SO}_4$  in wäss. Lsg. eingeht, sondern daß dieselbe in reinem Zustande in  $\text{H}_2\text{SO}_4$ -haltigem W. aber unl. ist. Bei der zweiten Frage, auf die Antwort sucht, handelt es sich darum, ob das durch  $\text{H}_2\text{SO}_4$ -Aufschluß des Succus erlangte Maximum an Glycyrrhizinsäure im Vergleich zu anderen Methoden auch dann noch bei der Extraktion wenn der durch das Auswaschen der gefällten Säure mit W. erhaltene Fehler entsprechend aufgehoben wird. Der Versuch ergab:

<sup>1)</sup> Compt. rend. 131, 113—115; J. Pharm. Chim. [6] 11.

<sup>2)</sup> Arch. Pharm. [2] 110, 27. — <sup>3)</sup> Zeitschr. österr. Apoth.-Ver. 572—575, 588—591, 612—615. — <sup>4)</sup> Daselbst 38, 241—244, 793.

reinste Glycyrrhizinsäure aus dem alkoh.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ -Aufschluß, verbunden mit der Acetonreinigung, erhält, und daß eine Reinigung der gefällten Säure unbedingt notwendig ist. Eine Anzahl der bekanntesten Succusarten hat Vf. schließlich auf ihren Glycyrrhizingehalt geprüft und die dabei gewonnenen Resultate tabellarisch zusammengestellt. Tr.

B. Hafner. Über die Prüfung von *Succus liquiritiae* <sup>1)</sup>. — Bei der Prüfung von *Succus liquiritiae* handelt es sich außer der Glycyrrhizinsäurebestimmung auch noch um die Bestimmung des Aschengehalts, sowie des Prozentgehalts an wasserl. und wasserunl. Prodd. Der Wassergehalt dürfte nach Vf. auf 18 Proz. zulässigen Maximalgehalt zu erhöhen sein, das Minimum der Asche betrage, auf wasserfreie Substanz bezogen, 1 Proz., das Maximum 8 Proz. Für die Grenze der wasserunl. Stoffe schlägt Vf. 25 Proz. vor. Zum Schluß gibt Vf. den eingeschlagenen Weg an, den er bei Prüfung und Beurteilung von Handelssuccussorten gewählt hat. Außer Wassergehalt und Aschengehalt wurden noch eventuelle Verunreinigungen (Cu, Pb, Zn) bestimmt, sowie das Verhältnis von wasserl. und wasserunl. Stoffen. Bei wasserunl. Stoffen wurde auf Verunreinigungen wie Mehl, Stärke usw. untersucht. Das Maximum der alkoholunl. Substanz des Succus soll 30 Proz. betragen. Als solche Verunreinigungen kommen Dextrin, Gummi, Gelatine in Betracht. Auf wasserfreien Succus bezogen, soll das Minimum der Gesamt-Glycyrrhizinsäure 7 Proz. ausmachen. Tr.

Jules Amann. Fortschaffung des Indicans durch Transpiration <sup>2)</sup>. Vf. beobachtete, daß blaue Flecke in der Wäsche eines Kranken von Harn herrührten, der von im Harn enthaltenen *Indican* stammte und vollständig durch die Niere ausgeschieden werden konnte, infolgedessen die Haut entfernt wurde. Tr.

S. Hoogewerff und H. Ter Meulen. Beitrag zur Kenntnis des Indicans <sup>3)</sup>. — Vf. haben aus *Polygonum tinctorum* und *Indigofera leptota* das *Indican* in reinem Zustande erhalten, indem sie das Filtrat nach Fällerausgang mit Barytwasser behandelten, das Filtrat des hierbei entstehenden Niederschlages nach Beseitigung des überschüssigen Baryts mit Essigsäure dampften. Der Rückstand, mit A. und Ä. behandelt, filtriert, eingedunstet, liefert aus wäss. Lsg. beim Eindunsten über  $\text{H}_2\text{SO}_4$  das *Indican*. Die Ausbeute ist sehr gering. — *Indican*,  $\text{C}_{14}\text{H}_{17}\text{NO}_6$ , Smp.  $51^\circ$ , kleine rhombische Kristalle, verliert  $\text{H}_2\text{O}$  über  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , frei, Smp. 100 bis  $102^\circ$ , nimmt an der Luft wieder W. auf; unl. in W., Äthyl- und Methylalkohol, Aceton, sehr wl. in Ä., Hf.; auf dem Pt-Blech oder im Reagenzglas erhitzt, gibt es purpurne und blaues Sublimat, ähnlich dem Indigotin; red. nicht Fehling'sche Lsg. Die wäss. Lsg. liefert an der Anode Indigotin; die Lsg. oxydirt, dagegen beim Erhitzen mit HCl und Entfernen von Indigotin durch Destillation rechts. Beim Durchleiten von Luft durch die vorher erhitzte wäss. Lsg. unter Zusatz von etwas  $\text{FeCl}_3$  bilden sich *Indigo* nach der Gleichung:  $2\text{C}_{14}\text{H}_{17}\text{NO}_6 + \text{O}_2 = \text{C}_{16}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_2 + 12\text{H}_2\text{O}$  oder nach:  $\text{C}_{14}\text{H}_{17}\text{NO}_6 + \text{H}_2\text{O} = \text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 + \text{C}_8\text{H}_7\text{NO}$ ;

$2\text{C}_8\text{H}_7\text{NO} + \text{O}_2 = 2\text{H}_2\text{O} + \text{C}_{16}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_2$ . Indican aus *Polygonum* und *Indigofera* scheinen identisch zu sein. Schm.

J. J. Hazewinkel. Das Indican, dessen Spaltung (Indoxyl und Dextrose), das dabei wirkende Enzym (Analogon des Emulsins<sup>1)</sup>. — Vf. schied aus den Blättern von *Indigofera leptostachya* ein zum Unterschied von dem Emulsin von ihm *Indimulsin* genanntes Enzym in der Weise ab, daß die Blätter mit starkem A. zerstoßen, die Fl. abgepreßt und der Rückstand getrocknet wurde. Unter dem Einflusse dieses Indimulsins wird das ebenfalls in den Blättern von *Indigofera leptostachya* enthaltene *Indican* in Dextrose und *Indoxyl* gespalten, welch letzteres dann weiter zu Indigo oxydiert wird. Indigweiß tritt bei dieser Spaltung nicht auf. Wf.

Edward Schunck. Neue Untersuchungen über Indican<sup>2)</sup>. — Vf. hat sein amorphes *Indican* mit dem kristallisierten von Hoogewerff und Ter Meulen verglichen. In der Annahme, daß beide Verbh. verschieden sind, bezeichnet er seine als  $\alpha$ -*Indican*, die kristallisierte als  $\beta$ -*Indican*. Beide unterscheiden sich durch folgende Rkk.: beide sind l. in W., A. und Ä. Die Lsgg. des  $\alpha$ -*Indicans* werden durch Alkali gelb gefärbt und durch Bleiacetat gelb gefällt, während die des  $\beta$ -*Indicans* weiß bleiben. Bei der Einw. starker Säuren in Ggw. eines schwachen Oxydationsmittels gibt  $\alpha$ -*Indican* Indigoblau, Indigorot und einen mit Glucose nicht identischen Körper, während  $\beta$ -*Indican* bei der Einw. von Säure und  $\text{FeCl}_3$  nur in Indigoblau und Glucose zerfällt. Durch Alkalien wird das  $\alpha$ -*Indican* in der Wärme derart verändert, daß es bei der Behandlung mit Säuren kein Indigoblau, sondern Indigorot gibt, während  $\beta$ -*Indican* nach Hoogewerff und Ter Meulen von Alkalien nicht angegriffen wird. Vf. faßt das  $\beta$ -*Indican* von Hoogewerff und Ter Meulen hiernach als ein Umwandlungsprod. des  $\alpha$ -*Indicans* auf. Wf.

Wyndham R. Dunstan und T. A. Henry. Die Natur und der Ursprung des Giftes von *Lotus arabicus*<sup>3)</sup>. — Der eine kleine, wickenähnliche Leguminosenpflanze darstellende und in Ägypten und Nordafrika verbreitete *Lotus arabicus* enthält ein *Lotusin* genanntes, gelbes, kristallinisches Glucosid von der Formel  $\text{C}_{22}\text{H}_{19}\text{NO}_{10}$ , welches bei dem Zerquetschen der Pflanze mit W. unter dem Einflusse eines *Lotase* genannten, ebenfalls in der Pflanze vorhandenen Enzyms in Dextrose, HCN. und einen *Lotoflavin* genannten, neuen gelben Farbstoff von der Formel  $\text{C}_{15}\text{H}_{10}\text{O}_6$  zerfällt. Diese Hydrolyse erfolgt nach der Gleichung:  $\text{C}_{22}\text{H}_{19}\text{NO}_{10} + 2\text{H}_2\text{O} = \text{C}_{15}\text{H}_{10}\text{O}_6 + \text{HCN} + \text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ ; sie wird auch durch verd. Säuren und sehr langsam durch Emulsin und Diastase bewirkt. Die *Lotase* scheint von allen bis jetzt bekannten Enzymen verschieden zu sein, sie wirkt auf Amygdalin nur sehr schwach ein und verliert in Berührung mit A. ihre Wirksamkeit sehr rasch. Das *Lotoflavin* gehört zu der Klasse der phenylierten Pheno- $\gamma$ -pyrone und ist ein mit dem Luteolin, dem gelben Farbstoff von *Rhus luteola*, und mit dem Fisetin, dem gelben Farbstoff von *Rhus cotinus*, isomeres Dioxychrysin. Wf.

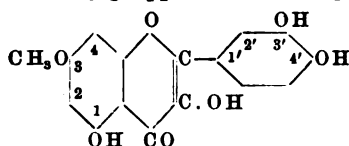
Franz v. Hemmelmayr. Über das Ononin (vorläufige Mitteilung<sup>4)</sup>. — Nach den Angaben von Hlasiwetz<sup>5)</sup> zerfällt das *Ononin* beim Kochen

<sup>1)</sup> Chemikerzeit. 24, 409—411. — <sup>2)</sup> Chem. News 82, 176—177. — <sup>3)</sup> Lond. R. Soc. Proc. 67, 224—226. — <sup>4)</sup> Ber. 33, 3539—3540. — <sup>5)</sup> J. pr. Chem. 65, 419; vgl. JB. f. 1855, S. 713.

arytwasser in Ameisensäure und *Onospin* und dieses letztere beim Erhitzen mit verd. Säuren in Zucker und einen bei 120° schm., als *Ononetin* bezeichneten Körper. Vf. fand den Smp. des bei der Zers. des Ononins in aerytwasser erhaltenen *Onospins* zu 172° und die Formel desselben als  $C_{28}H_{32}O_{12}$ . Bei der Zers. des Onospins mit verd. Säuren erhielt Vf. Prodd., einen in blendend weißen, stark glänzenden Nadeln vom Schmp. 122° kristallisierenden Körper und einen entweder lange, flache, bei 155 bis 157° schm. Nadeln oder blendend weiße, bei 158 bis 160° schm. Blättchen darstellenden Körper. Letzterer hat die gleiche Zus. wie *Ononetin* von Hlasiwetz. Hiernach handelt es sich also bei dem *Onospin* von Vf. aus dem Onospin gewonnenen Prod. um ein Gemisch isomerer Körper. Die Spaltung des Onospins erfolgt wahrscheinlich nach der Formel:  $C_{28}H_{32}O_{12} = C_{22}H_{20}O_6 + C_6H_{12}O_6$ , wonach die für das Ononetin aufgestellte Formel  $C_{11}H_{10}O_3$  mindestens zu verdoppeln ist. Wt.

A. P. N. Franchimont. Das Plumierid und seine Identität mit Agoniadin (II. Mitteilung<sup>1</sup>). — Im Verfolg seiner Untersuchungen über das *Plumierid*<sup>2</sup>) wies Vf. nach, daß dasselbe eine Methoxylgruppe enthält und den *Methylester der Plumieridsäure* darstellt. Er gibt für dasselbe die Formel  $C_{21}H_{26}O_{12}$  und für die *Plumieridsäure* die Formel  $C_{20}H_{24}O_{12}$  an. Vf. zeigte ferner, daß das *Plumierid* ein wahres *Glucosid* ist, indem 1 Mol. desselben 1 Mol. d-Glucose abspaltet. Das andere Spaltungsprod. konnte Vf. noch nicht fassen. Schließlich wies er noch die Identität des *Plumierids* mit dem *Agoniadin* nach, weshalb er vorschlägt, letzteren Namen aus der chemischen Literatur zu streichen. Wt.

A. G. Perkin und J. R. Allison. Rhamnazin und Rhamnetin<sup>3</sup>). — *Rhamnazin* (Quercetindimethyläther), *Rhamnetin* (Quercetinmonomethyläther) und *Quercetintetramethyläther* lassen sich in ein und dasselbe Phloroderivat spalten, das in jedem Falle durch seine Diazobenzolverbindung (Diazobenzolphloroglucinolmonomethyläther, Smp. 251 bis 252°, identisch mit dem *Phloroglucinol*) charakterisiert ist. Daraus folgt die Konstitution von Rhamnazin als Methoxyrhamnetin mit der Methoxylgruppe in 3-Stellung:



Schm.

A. Tschirch und R. Polacco. Über die Früchte von *Rhamnus cathartica*<sup>4</sup>). — Nach den Untersuchungen der Vff. enthalten die Früchte von *Rhamnus cathartica* zwei, *Rhamnocitrin* und *Rhamnolutin* genannte, Farbstoffe in größerer Menge, ferner *Rhamnochrysin*, *Emodin*, einen bedeutend wirkenden Bestandteil, einen amorphen Zucker, Pectin und verschiedene andere Substanzen, Bitterstoffe, Chlorophyll, Fette und einen unter der Epidermis in mehreren Zellen vorkommenden violetten Farbstoff, dessen chemische Zus. noch nicht aufgeklärt ist. Das bei der Hydrolyse von *Rhamnocitrin* erhaltene Spaltungsprod.,  $\beta$ -*Rhamnocitrin*, berechtigt zu dem Schlusse, daß in den Früchten von *Rhamnus cathartica* andere

<sup>1</sup>) Rec. trav. chim. Pays-Bas 19, 350—359. — <sup>2</sup>) Daselbst 18, 334; JB. Pharm. 8, 2096. — <sup>3</sup>) Chem. News 82, 264. — <sup>4</sup>) Arch. Pharm. 238, 459—477.

Glucoside vorhanden sein müssen als wie in den Beeren Rhamnusarten. *Rhamnocitrin*,  $C_{18}H_{16}O_6$ , prachtvolle goldgelbe Substanz aus A., unl. in W., A., Ä., Bzl., Chlf., etwas l. in Aceton, unl. in Alkalien und  $NH_3$ , löst sich in konz.  $H_2SO_4$  mit prägnanter grüner Fluorescenz, gibt in alkoh. Lsg. mit Kupferacetat einen braunen, mit Bleiacetat einen orangefarbenen, mit Bariumacetat einen schmutzig grünen Niederschlag, mit  $FeCl_3$  eine tief grüne Fehlingsche Lsg. und ammoniakalische Silberlsg. *Triacetat*,  $(C_2H_5O)_3$ , weiße Nadelchen aus A., Smp. 199 bis 200°. *Rhamnochrysin*,  $C_{18}H_{16}O_6$ , aus winzig kleinen Nadeln zusammengesetzte Substanz aus A., unl. in W., Bzl., Toluol, wl. in Chlf., ll. in A., Ä., Aceton, löslich in  $H_2SO_4$  mit starker meergrüner Fluorescenz, gibt mit  $HNO_3$  eine schwarze, mit  $FeCl_3$  eine schwarzgrüne Färbung, mit Kupferacetat einen gelben Niederschlag und red. Fehlingsche sowie ammoniakalische Lsg. *Acetylverb.*,  $C_{18}H_{16}O_6(C_2H_5O)_4$ , seidenglänzende, weiße Substanz, Smp. 182 bis 183°. *Rhamnochrysin*,  $C_{18}H_{16}O_7$ , orangegelbe Substanz, Smp. 225 bis 226°, ist wahrscheinlich ein Oxydationsprodukt des *Rhamnocitrins*. *β-Rhamnocitrin*,  $C_{18}H_{16}O_6$ , gelbes Pulver, unl. in W., Chlf., schm. über 260°. *Acetylverb.*,  $C_{18}H_{16}O_6(C_2H_5O)_2$ , schön gelbe Substanz, Smp. 190 bis 191°. *Rhamnoemodin*,  $C_{18}H_{16}O_6$ , orangefarbene Substanz, l. in A. mit tief gelber, in Alkalien mit roter Farbe, Smp. 190 bis 191°. *Rhamnonigrin*, gibt, wie Alonigrin, beim Kochen mit  $HNO_3$  eine schwarze Säure, beim Kochen mit alkoh. KOH Emodin.

Arnold Voswinkel. Über Salicin und seine Spaltprodukte. *Saliretin* wird in der Literatur ein harzartiges Prod. bezeichnet, das beim Erhitzen einer Salicinlsg. mit verd. Säuren entsteht und für welches verschiedene Formeln angegeben sind. Wenn schon die verschiedenen Formeln gegen den einheitlichen Charakter des Salicins sprechen, haben auch entsprechende Versuche des Vf. erkennen lassen, daß *Saliretin* nicht das einzige Verharzungsprod. des Salicins ist, sondern daß auch noch eine Verb., für welche Vf. den Namen *Saliretin* wählt, entsteht. Diese genannte Verb. red. außerordentlich leicht die Fehlingsche Lsg., gibt kein Osazon und ist unl. in  $NaOH$ . Giebt man die Verb. durch Fällen mit Ä. aus alkoh. Lsg. Sie bildet kleine Flocken, die nach dem Trocknen ein nahezu weißes, l. Pulver bilden.

Hooper Albert Dickinson Jowett. Ein neues Salicin aus der Weidenrinde<sup>1)</sup>. — Vf. fand bei der Untersuchung der Rinde der schwarzen Weide, daß dieselbe als Glucosid nicht Salicin, sondern eine neue, von ihm als *Salinigrin* bezeichnete Verb. enthielt. Die Formel  $C_{18}H_{16}O_7$ , kristallisiert aus A. in Nadeln, löst sich in 52,2 Tln. W. und 218,2 Tln. A., ist fast unl. in Ä., Smp. 195° (korr.), zeigt ein spez. Drehungsvermögen von  $[\alpha]_D^{20} = +115$ . Sie spaltet sich beim Kochen mit verd. Säuren in Glucose und *Salinaldehyd*. Zum Unterschied von dem Salicin gibt sie mit  $FeCl_3$  eine Farbenrk.

<sup>1)</sup> Ber. deutsch. pharm. Ges. 10, 31—36. — \*) Chem. Ztg. 1907—712.



A. Tschirch und E. Hiepe. Beiträge zur Kenntnis der Senna<sup>1)</sup>. — Vff. isolierten aus dem wäss. Auszuge der Sennesblätter einen Körper  $C_{14}H_{10}O_8$ , l. in A., der in der Senna nicht vorgebildet zu sein, sondern sich erst bei der Perkolatation derselben mit W. abzuspalten scheint. Aus dem *Anthraglucosennin* schieden sie folgende Körper ab: Sennaemodin, Sennachrysophansäure und Glucosennin aus dem in Ä. l. Teil, Sennaemodin und Sennarhamnetin aus dem in Aceton l. Teil und Sennanigrin aus dem unl. Teil. *Sennaemodin*,  $C_{16}H_{10}O_8$ , feine, orangerote Nadeln, unl. in P.Ä., Smp. 223 bis 224°. *Triacetylverb.*,  $C_{15}H_7O_5(C_2H_3O)_3$ , hellgelbe Nadeln, Smp. 170°. *Sennachrysophansäure*,  $C_{16}H_{10}O_4$ , schöne, gelbe, länzende Blättchen, Smp. 171 bis 172°. *Glucosennin*,  $C_{22}H_{18}O_8$ , kleine, örnige, bei 260° noch nicht schm. Kristalle aus A. *Sennaemodin*,  $_{15}H_{10}O_8$ , rotbraunes Pulver, ll. in P.Ä. *Sennarhamnetin*, gelbbraune, i 260° noch nicht schm. Flocken, ll. in Aceton, schwer l. in Ä. und A. *nnanigrin*, schwarzes Pulver, liefert beim Behandeln mit alkoh. KOH wohl Sennaemodin als auch Sennachrysophansäure. *Cathartinsäure*, s den Sennesblättern nach dem Verfahren von Gensz, braunes Pulver, n sd. W., etwas l. in A., unl. in Ä., Bzl., Toluol. Schließlich beschreiben noch ein Verfahren zur Wertbestimmung der Senna, besonders in ug auf ihren Gehalt an Körpern, die die Oxymethylanthrachinonrk. en.

Wi.

Schnell. Die Vermehrung des Solanin gehalts in Kartoffeln<sup>2)</sup>. — ch diese Arbeit wird gezeigt, daß die Solaninbildung in den Kartoffeln Folge der Einw. von Bakterien ist.

Tr.

Richard Weil. Die Entstehung des Solanins in den Kartoffeln als ukt bakterieller Einwirkung<sup>3)</sup>. — Das Solanin ist ein Protoplasma, das sich unter normalen Verhältnissen in schwankenden, aber undigen Dosen in der Kartoffel vorfindet, dessen Menge aber unter ändern in keimenden oder nicht ausgereiften Kartoffeln so ansteigen

daß es die Gesundheit des Menschen schwer schädigt. Vf. ist es gelungen, zwei Solaninbildner zu isolieren, die das glycosidische yd aus einem solaninfreien Kartoffelwasser zu bilden vermögen. t diese Solaninbildner als *Bacterium solaniferum non colorabile* act. sol. colorabile bezeichnet und in seiner Arbeit ihre Eigen- on sowie Wirkungen beschrieben.

Tr.

ranz Feist. Ursprung und gegenseitige Beziehungen der Stroph- glycoside<sup>4)</sup>. — In dieser Arbeit wird der Unterschied zwischen ntin und  $\psi$ -Strophantin in chemischer und physiologischer Hin- stgelegt.

Tr.

anz Feist. Ursprung und gegenseitige Beziehungen der Stroph- lucoside (II. Abhandlung über Strophantin und Strophantidin<sup>5)</sup>. vies nach, daß in den Strophantussamen zwei verschiedene Stro- sglucoside enthalten sind, das *Strophantin* und das *Pseudo*( $\psi$ )- tin. Während das *Strophantin* die Formel  $C_{40}H_{60}O_{19}$  besitzt, hat rophantin die Formel  $C_{40}H_{60}O_{16}$ . Das *Strophantin* unterscheidet nach um den Mehrgehalt von 3 Moll. W. von dem  $\psi$ -*Strophantin*.

rch. Pharm. 238, 427—449. — <sup>2)</sup> Apoth.-Zeitg. 15, 138—134. — Zeitg. 45, 901. — <sup>4)</sup> Apoth.-Zeitg. 15, 469—470. — <sup>5)</sup> Ber. 33, 3.

Beide Verbb. enthalten eine Methoxylgruppe. Während aber die des Strophantins sich nach der Hydrolyse in dem Kohlehydratspaltstück wiederfindet und das Strophantidin methoxylfrei ist, gehört diejenige des  $\psi$ -Strophantins der  $\psi$ -Strophantidinhälfte an. Bei der Hydrolyse liefert nämlich das Strophantin Strophantidin und Strophantobiose-Methyläther, das  $\psi$ -Strophantin dagegen  $\psi$ -Strophantidin und Saccharobiose. Hier- nach wäre das  $\psi$ -Strophantidin,  $C_{27}H_{37}O_6 \cdot CH_3$ : der Methyläther eines Körpers  $C_{27}H_{38}O_6$ , welcher um 1 O-Atom ärmer wäre als das Strophantidin  $C_{27}H_{38}O_7$ . Diese beiden Verbb. ständen also zueinander in dem Verhältnis wie  $X(-H, -OCH_3)$  zu  $X(-OH, -OH)$ . Das Strophantin und  $\psi$ -Strophantin unterscheiden sich ferner noch durch ihre Smp., ihr optisches Drehungsvermögen und durch ihre Farbrk. mit konz.  $H_2SO_4$ . Auch zeigt sich ein bedeutender Unterschied bei der Hydrolyse beider Körper mit Säuren. Wt.

Franz Feist. Strophantin und Strophantidin (III. Abhandlung<sup>1)</sup>. — VI. schlägt vor, das zuerst von Fraser<sup>2)</sup> beschriebene und aus den Samen der Strophanthus Kombé genannten Apocynaceenart gewonnene Prod. Strophantin zu benennen, während das von Arnaud<sup>3)</sup> und von Kohn und Kulisch<sup>4)</sup> beschriebene Glucosid, mit welchem das Strophantin Merck identisch ist, Pseudostrophantin ( $\psi$ -Strophantin) zu bezeichnen wäre. Das wasserfreie Strophantin hat die Formel  $C_{40}H_{56}O_{11}$ , es zerfällt bei der Hydrolyse mit  $\frac{1}{2}\%$ iger HCl bei 70 bis 75° in Strophantidin und Strophantobiose-Methyläther. Beim Kochen mit Barytwasser geht das Strophantidin in das Ba-Salz einer zweibasischen Säure, der Strophantidinsäure, über, welche sich in der Wärme in ein Isomeres des Strophantidins, das Strophantidinsäurelacton, umwandelt. Dieses letztere wird durch anhaltendes Kochen mit Barytwasser unter Abspaltung von 2 Moll. W. in eine amorphe, gelbe Verb. übergeführt, welche Anhydrostrophantidinsäurelacton genannt wird. Die beiden Isomeren, Strophantidin und Strophantidinsäurelacton, liefern bei der Oxydation mit  $KMnO_4$  in alkoh. Lsg. dieselbe zweibasische Säure, welche beim Freiwerden aus ihren Salzen nur in Form von Anhydrosäuren,  $C_{27}H_{40}O_{10}$ , „Strophantsäuremonhydrat“ bzw.  $C_{27}H_{38}O_9$ , „Strophantsäure“, beständig ist. Strophantin,  $C_{40}H_{56}O_{11} \cdot 3 H_2O$ , feines, stark hygroskopisches Kristallmehl.  $[\alpha]_D = +10,12^\circ$ , färbt sich mit konz.  $H_2SO_4$  tief smaragdgrün, red. Fehlingsche Lsg. nicht. Strophantidinkhydrat,  $C_{27}H_{38}O_7 \cdot 2 H_2O$  bzw.  $\frac{1}{2} H_2O$ , schöne, glänzende, nach Messungen von Riva dem monoklin-hemimorphen Kristallsystem angehörende Prismen aus Methylalkohol, ll. in A., Aceton. schwer l. in Ä., Bzl., Chlf., unl. in Ligroin, schm. bei 169 bis 170°, schäumt bei 176° auf, erstarrt beim Erkalten und schm. dann erst bei 232°,  $[\alpha]_D = +45,45^\circ$ . Wasserfreies Strophantidin,  $C_{27}H_{38}O_7$ , farblose, glänzende Kristalle, Smp. 229,5 bis 230°, löst sich in konz.  $H_2SO_4$  mit hellroter. in Grün übergehender Farbe. Strophantidinsäurelacton,  $C_{27}H_{38}O_7$ , atlastglänzende Schuppen aus absolutem A., Smp. 243°. Anhydrostrophantidinsäurelacton,  $C_{27}H_{34}O_6$ , gelbes Pulver, schm. mit 3 Moll. Kristallwasser bei 285°, mit 2 Moll. Kristallwasser bei 294° und zers. sich mit  $\frac{1}{2}$  Mol.

<sup>1)</sup> Ber. 33, 2069—2090. — <sup>2)</sup> Pharm. J. 16, 109; 18, 6, 69; 19, 660; 20, 328. — <sup>3)</sup> Compt. rend. 107, 181, 1162; JB. f. 1898, S. 2865 u. 2378. — <sup>4)</sup> Ber. 31, 514; Monatsh. Chem. 19, 385; JB. f. 1898, S. 2195.

Kristallwasser, ohne zu schm., bei  $345^{\circ}$  (korr.). *Strophantsäure*,  $C_{27}H_{38}O_9$ , derbe Warzen, Smp.  $257^{\circ}$ . *Strophantsäuremonhydrat*,  $C_{27}H_{40}O_{10}$ , feine, atlasglänzende, wellitartige Nadelbüschel, Smp.  $190,7^{\circ}$ . Die Salze leiten sich von einem Dihydrat der Strophantsäure ab. *Ag-Salz*,  $C_{27}H_{40}O_{11}Ag_2$ ,  $H_2O$ , weißer, in der Kälte lichtbeständiger, in sd. W. unter teilweiser Zers. ziemlich schwer l. Niederschlag. Wt.

Franz Feist. Über den Spaltzucker des Strophantins (Strophantin und Strophantidin. IV<sup>1)</sup>). — Das bei der Hydrolyse des Strophantins neben dem Strophantidin gewonnene Kohlehydrat von der Formel  $C_{13}H_{24}O_{10}$  ist als *Methylstrophantobiosid* (*Strophantobiose-Methyläther*) aufzufassen, d. h. als ein Methyläther einer selbst nicht isolierten Base  $C_{13}H_{22}O_{10}$ , der *strophantobiose*, die aus einem Hexose- und einem Methylpentoseresest aufgebaut ist und demgemäß bei weitergehender Hydrolyse in Methylalkohol, eine Hexose und eine Methylpentose zerfällt. Die hydrolytisch erzeugten Monosen, aus denen sich das Methylstrophantobiosid aufbaut, sind sehr wahrscheinlich *d-Mannose* und *Rhamnose*. *Strophantobiose-Methyläther*,  $C_{13}H_{24}O_{10}$ , weißes Kristallpulver, Smp.  $207^{\circ}$ , gibt bei der Dest. mit  $H_2SO_4$  Methylfurfural. Wt.

Brieger. Weitere Untersuchungen über Pfeilgifte<sup>2)</sup>. — Vf. teilte mit, daß das *Pfeilgift der Wagogo* (Deutsch-Ostafrika) von zwei Bäumen, der Kandelaber-Euphorbie und einem ihm unbekannten Baume, gewonnen wird. Dieses *Wagogogift* erwies sich als identisch mit dem *kambagift*, und in seiner toxischen Wirkung stimmt das glycosidische *Pfeilgift der Afrikaner* mit dem von Thoms aus *Strophantus hispidus* dargestellten Strophantin überein. Wt.

Thomas Hill Easterfield und Bernard Cracroft Aston. Tutu. I<sup>3)</sup>. — Vf. haben die drei Varietäten von Tutu: *Coriaria ruscifolia*, *ymifolia* und *C. angustissima*, untersucht und aus denselben neben *Glucosäure*, *Gallussäure*, *Bernsteinsäure* und anderen Säuren das *Glucosid*  $C_{17}H_{20}O_7$ , isoliert. Dasselbe erwies sich als nicht identisch mit *Coriamyrtin*, für welches Vf. die Formel  $C_{15}H_{18}O_5$  als die richtigere annehmen. *Tutin*, farblose Kristalle, unl. in Aceton, schwer l. in Chlf., in Bzl. und  $CS_2$ , verflüchtigt sich schon bei  $120$  bis  $130^{\circ}$ , Smp.  $208$  bis  $209^{\circ}$  (unkorr.),  $[\alpha]_D^{20} = +9,25^{\circ}$ .  $100$  g W. von  $10^{\circ}$  lösen  $1,9$  g, Ä. von  $10^{\circ}$   $1,5$  g und  $100$  g A. von  $16^{\circ}$   $8,2$  g Tutin. Wt.

## Bitterstoffe und indifferente Stoffe.

Léger. Über die Aloine aus Natalaloö<sup>4)</sup>. — Vf. hat diese Untersuchung schon an anderem Orte<sup>5)</sup> mitgeteilt. Wt.

Léger. Über die Aloine aus Kapaloö<sup>6)</sup>. — Vf. zeigte, daß die Aloine aus Kapaloö ein mit dem aus der Barbadosaloö gewonnenen Barbaloin identisches Aloin enthält. Wt.

ber. 33, 2091—2097. — <sup>2)</sup> Deutsch. med. Wochenschr. 26, Nr. 3; Ref. ntr. 71, I, 510. — <sup>3)</sup> Chem. News 82, 313. — <sup>4)</sup> Bull. soc. chim. [3] 792. — <sup>5)</sup> JB.f. 1899, S. 2100. — <sup>6)</sup> Bull. soc. chim. [3] 23, 792—794.

E. Léger. Über das Isobarbaloin<sup>1)</sup>. — Das *Isobarbaloin*,  $C_{18}H_{16}O_7$ , findet sich neben dem Barbaloin in der Barbadosaloe und wird durch Umkristallisieren aus Methylalkohol gereinigt, woraus es mit 3 Moll.  $H_2O$  kristallisiert. Aus W. kristallisiert es in hellgelben, prismatischen, 2 Moll. W. enthaltenden Nadeln. *Trichlorisobarbaloin*,  $C_{18}H_{13}Cl_3O_7 \cdot 4H_2O$ , glänzende, gelbe, prismatische Nadeln. Die bisher als Tribrombarbaloin beschriebene Verb. ist in Wirklichkeit *Tribromisobarbaloin*. Ebenso wie das Barbaloin steht auch das *Isobarbaloin* zu dem Anthracen in Beziehung. Von dem Barbaloin unterscheidet sich das Isobarbaloin durch seine viel leichtere Oxydierbarkeit. Wf.

E. Léger. Über die Aloine<sup>2)</sup>. — Vf. weist darauf hin, daß nicht das *Barbaloin*, sondern das *Isobarbaloin* die Klungesche Rk.<sup>3)</sup> zeigt. Das von dem *Isobarbaloin* gereinigte *Barbaloin* ist schwächer gelb gefärbt als das damit noch verunreinigte, es gibt mit dem Klungeschen Reagens keine Rotfärbung und färbt sich erst in der Hitze mit  $HNO_3$  rot. Seine *Trichlorverb.*,  $C_{18}H_{13}Cl_3O_7 \cdot 1\frac{1}{2}H_2O$ , bildet klinorhombische Prismen. *Triacetyltrichlorbarbaloin*, Smp.  $164,8^\circ$ . *Tribrombarbaloin*,  $C_{18}H_{13}Br_3O_7 \cdot 3H_2O$ , gelbe, verfilzte Nadeln. Durch vergleichende Untersuchungen stellte Vf. fest, daß die Kapaloe ein mit dem aus der Barbadosaloe gewonnenen Barbaloin identisches und ein von diesem verschiedenes *Aloin* enthält. Aus den bei der Darst. der Aloine zurückbleibenden Mutterlaugen erhält man noch *Aloëmodin*,  $C_{18}H_{16}O_8$ , lange, orangegelbe Nadeln vom Smp.  $224^\circ$  (korr.). Wf.

Eugen Seel. Über die Oxydation des Aloins mit Kaliumpersulfat und mit der Caroschen Säure<sup>4)</sup>. — Bei der Oxydation des *Aloins* in wäss. Lsg. mit überschüssigem Kaliumpersulfat erhielt Vf. einen hellroten Körper, welcher ein locker gebundenes Additionsprod. von Aloin und O zu sein scheint. Bei der Oxydation des Aloins mit dem Caroschen Reagens (Kaliumpersulfat bzw.  $H_2O_2$  und  $H_2SO_4$ ) entstand *Tetraoxymethylanthrachinon*,  $C_{18}H_{10}O_8$ . Einen mit dem von Oesterle<sup>5)</sup> durch Oxydation des Aloins mit Chromsäuregemisch gewonnenen Alochrysin identischen Körper konnte Vf. aus seinen Oxydationsprodd. des Aloins nicht isolieren. Wf.

K. Heuberger. Zur Aufklärung der Aloëreaktionen<sup>6)</sup>. — Vf. hat eine Anzahl in der Literatur verzeichneter Aloërk. an den wichtigsten Aloësorten geprüft, um festzustellen, mit welchen Sorten diese Rkk. eintreten, ferner welche Körper die Rk. bedingen und ob überhaupt eine Rk. auf Aloësorten anwendbar ist. Berücksichtigt wurden die Rkk. von Bornträger, von Klunge, von Stoeder, Histed, Schonteten, H. Meyer, Léger, sowie die Chrysaminrk. nach Kremel und die Paracumarsäurerk. Die Prüfung ergab, daß eine allen Aloësorten zukommende Rk. nicht bekannt ist. Dies beruht darauf, daß Natalaloin eine von den übrigen Aloinen ganz abweichende Zus. besitzt, z. B. weder Oxymethylanthrachinone abspaltet, noch Chrysaminsäure liefert. Am besten eignen sich die Klungeschen Rkk., besonders die Halogenid- und Cyanrk. zur

<sup>1)</sup> Bull. soc. chim. [3] 23, 787—789. — <sup>2)</sup> Compt. rend. 131, 55—58; Bull. soc. chim. [3] 23, 785—787. — <sup>3)</sup> Schweiz. Wochenschr. Chem. Pharm. 31, 1. — <sup>4)</sup> Ber. 33, 3212—3214. — <sup>5)</sup> Arch. Pharm. 237, 88; JB. f. 1899, 8. 2101. — <sup>6)</sup> Schweiz. Wochenschr. Chem. Pharm. 37, 506—512.

Unterscheidung der Aloësorten. Auch mittels der Rk. von Bornträger, besonders bei Anwendung von Ä., lassen sich die jetzt im Handel befindlichen Aloësorten unterscheiden. Tr.

Ed. Schaer. Über die Natur der Klungeschen Aloëreaktionen und die Oxydationswirkungen der Kupfersalze in Gegenwart von Cyanverbindungen<sup>1)</sup>. — Vf. wies darauf hin, daß von den Klungeschen Aloërkk.<sup>2)</sup> zwei, nämlich die von Heuberger<sup>3)</sup> als „*Halogenidr.*“ erwähnte rotviolette Färbung der mit  $\text{CuSO}_4$ -Lsg. versetzten Aloë- bzw. Aloinlsg. nach Zusatz von etwas l. Haloidsalz und wenig Ä., sowie die in einer rotvioletten Färbung der Cu-salzhaltigen Aloinlsg. nach Zusatz von etwas HCN bestehende sogenannte „*Cyanrk.*“ auffällig an das Verhalten stark verd. Kupferoxydsalze in Ggw. namentlich verschiedener CN-Verbb. zu gelöstem Guajakharz erinnern. Da nun alle allgemein als Guajak-Cu-CN-Rk. bezeichneten Bläunungen des Guajakharzes Oxydationserscheinungen sind und alles dafür spricht, daß es sich auch bei den *Klungeschen Aloërkk.* um die Bildung eines eigentümlich gefärbten Oxydationsprod. handelt, so ist anzunehmen, daß die Cu-Salze hinsichtlich der Bedingungen, welche eine intensive und spezielle Oxydationswirkung herbeiführen, sich dem in der Aloë vorhandenen Barbaloin gegenüber ebenso verhalten wie gegen gewisse Bestandteile des Guajakharzes, wenn auch die Färbung und die chemische Natur des Oxydationsprod. in beiden Fällen noch so sehr differieren mögen. Mit dieser Annahme steht schon die bekannte Tatsache im Einklang, daß in den mit Cu-Salz bzw.  $\text{CuSO}_4$  versetzten Aloinlsgg. einerseits durch Haloidsalze, andererseits durch HCN die gleiche rötlichviolette Färbung erzeugt wird. Weiter fand Vf., daß auch hinsichtlich derjenigen Cyanverbb., welche neben HCN die Rötung der Cu-haltigen Aloinlsgg. hervorzurufen vermögen, die größte Ähnlichkeit mit den Verhältnissen der Guajak-Cu-Rk. besteht. Ein auffälliger Unterschied in dem Verhalten der Cu-Salze zu Guajakharz und zu Aloin zeigte sich aber darin, daß, während das gelöste Guajakharz durch stärkere Cu-Salzlsgg. direkt gebläut wird, das Cu-Salz auch in relativ konz. Lsgg. die Aloë- bzw. Aloinlsg. nicht amethystrot zu färben vermag, indem eine bis zur strohgelben Färbung oder bis zur Farblosigkeit verd. Aloinlsg. durch derartigen Zusatz nur eine deutliche kanariengelbe, leicht ins Grünliche spielende Färbung annimmt, so daß zweifellos anzunehmen ist, daß die Cu-Salze gegenüber der Aloinlsg. bei Ggw. von CN-Verbb. eine andere bzw. oxydierende Wirkung äußern als ohne die letzteren für sich allein. Daß aber in gleicher Weise wie bei den verschiedenen Guajak-Cu-Rkk. auch bei den Klungeschen Aloinrkk. mit  $\text{CuSO}_4$  und Haloidsalz oder HCN das auftretende, intensiv gefärbte Prod. als ein durch Anlagerung von O an das Aloin entstehendes Oxydationsprod. anzusehen ist, geht daraus hervor, daß die Färbungen der Aloinlsgg. sich auch durch  $\text{H}_2\text{O}_2$  hervorrufen lassen, wenn zugleich sogenannte ozonübertragende Substanzen, wie Platinmohr, Blutfarbstoff oder gewisse pflanzliche Enzyme, zugesetzt werden. Mit dem bei der Einw. oxydierender Substanzen auf das Guajakharz entstehenden *Guajakblau* zeigte endlich die in Aloinlsgg. entstehende violettrote Substanz,

<sup>1)</sup> Arch. Pharm. 238, 42—48. — <sup>2)</sup> JB. f. 1883, S. 1634. — <sup>3)</sup> Schweiz. Wochenschr. Chem. Pharm. 1899, S. 506.

die man als *Aloinrot* bezeichnen könnte, auch insofern Ähnlichkeit, als sie wie jenes durch eine Anzahl reduzierender, anorganischer und organischer Körper, wie z. B. Pyrogallol, Gallusgerbsäure, Morphin,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , Thiosulfate usw., zerstört bzw. red. wird, so daß die roten Aloinlagg. durch solche Körper bald rascher, bald langsamer gebleicht werden. Wt.

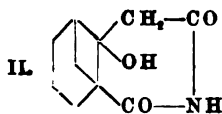
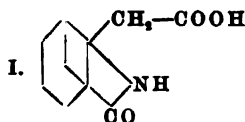
Ed. Schaer. Über die Natur der Klungeschen Aloëreaktionen und die Oxydationswirkungen von Kupferoxydsalzen bei Gegenwart von Cyanverbindungen. [Zweite Mitteilung]<sup>1)</sup>. — Im Verfolg seiner Untersuchungen<sup>2)</sup> über das *Aloinrot*, das bei zwei der Klungeschen Aloërk. auftretende Oxydationsprod. des Barbaloins, fand Vf., daß die Aloin-Cu-Rk. ebenso wie die Guajak-Cu-Rk. sich zum Nachweis kleiner Cu-, sowie kleiner HCN-Mengen verwenden läßt. Außer dem  $\text{CuSO}_4$  bewirken auch  $\text{CuCl}_2$ ,  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ , Cu-Acetat, -Formiat und -Tartrat und außer der HCN auch Cyanmethyl, Cyanäthyl, Sulfocyanäthyl, Methylsenföl, natürliches und synthetisches Isobutylsenföl, natürliches und künstliches Allylsenföl, Phenylsenföl und Benzylsenföl die Rotfärbung der Aloinlagg. Das bis jetzt nur einmal aus einer wäss. Aloinlagg. ausgeschiedene *Aloinrot* stellt ein amorphes, carminrotes Pulver dar, schwer l. in W., so gut wie unl. in Ä., Chlf., Bzl.,  $\text{CCl}_4$ ,  $\text{CS}_2$ , P.Ä., ziemlich ll. in starkem A., wäss.  $\text{NH}_3$  und in 65- bis 80%iger wäss. Chloralhydratlagg. Dieses Aloinrot zeichnet sich in seinen Lagg., besonders in der Chloralhydratlagg., durch besondere Haltbarkeit aus, während die bei den Klungeschen Rkk. erhaltenen roten Fl. sich beim Stehen nach relativ kurzer Zeit verfärben. Von weiteren Oxydationsmitteln, die in Aloinrot das Aloinrot entstehen lassen, sind J und  $\text{HNO}_3$  zu nennen, ferner die Permanganate, Ferricyanide und Nitroprusside.  $\text{CrO}_3$  bewirkt nur eine langsame und relativ schwache Rötung, die Hypochlorite verhalten sich indifferent, ebenso  $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ , während  $\text{AgNO}_3$  Rötung hervorruft. Eine Lagg. von Aloin in  $\text{H}_2\text{SO}_4$  wird durch  $\text{PbO}_2$ ,  $\text{MnO}_2$ ,  $\text{CeO}_2$ ,  $\text{KMnO}_4$ ,  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$  und  $\text{Fe}_2\text{CN}_{12}\text{K}_4$  gerötet, während  $\text{MoO}_4(\text{NH}_4)_2$ ,  $\text{WO}(\text{OH})_4$ ,  $\text{TiO}_4\text{H}_4$  und  $\text{SeO}_4\text{H}_2$  sich indifferent verhalten. Eine Lagg. von Aloin in Chloralhydrat wird durch  $\text{JO}_2\text{H}$ ,  $\text{CeO}_2$ ,  $\text{PbO}_2$ ,  $\text{MnO}_2$ ,  $\text{KMnO}_4$  und Platinmohr gerötet, während mit  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ ,  $\text{WO}(\text{OH})_4$ ,  $\text{TiO}_4\text{H}_4$  und  $\text{SeO}_4\text{H}_2$  keine Färbung eintritt. Entfärbend und reduzierend auf das Aloinrot wirken noch  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{SO}_2$ ,  $\text{H}_2$ , Sn, Zn, Fe,  $\text{SnCl}_2$  und  $\text{BaO}$ , und von organischen Verbb. Anilin, Dimethylanilin, p-Phenylendiamin und m-Toluyldiamin ein, während Formaldehyd,  $\alpha$ -Naphthol, Anilinsulfat, Hydrochinon, Brasilin und Hämatoxilin entweder keine oder nur sehr langsame Reduktion und Entfärbung bewirken. Im Vergleich zu dem Guajakblau, mit welchem das Aloinrot hinsichtlich seiner Entstehungsweise mancherlei Übereinstimmung zeigt, scheint letzteres manchen Reduktionsmitteln gegenüber merklich beständiger zu sein. Wt.

Hans Meyer. Über stickstoffhaltige Derivate des Cantharidins. [III. Mitteilung über das Cantharidin]<sup>3)</sup>. — Durch Kochen von Cantharidin mit konz. wäss.  $\text{NH}_3$  hat Vf. das von Anderlini<sup>4)</sup> durch alkoh.  $\text{NH}_3$  unter Druck erhaltene *Cantharidinimid* dargestellt, dem Vf. auf Grund seiner

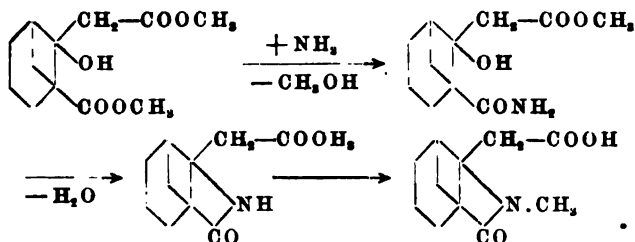
<sup>1)</sup> Arch. Pharm. 238, 279–298. — <sup>2)</sup> Daselbst, S. 42–48; vgl. vorstehende Referat. — <sup>3)</sup> Wien. Akad. Ber. 109, IIb, 739–754. — <sup>4)</sup> Gazz. chim. ital. 21, I, 457; Ber. 23, 486; 24, 1994; JB. f. 1890, S. 2112; f. 1891, S. 2154.



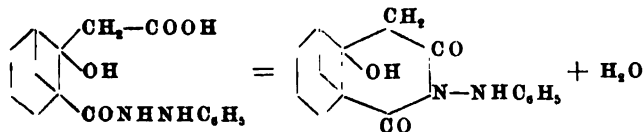
Eigenschaften und der Molekulargewichtsbestimmungen die Formel I zu schreibt. *Cantharidinimid*,  $C_{10}H_{13}O_3N$ , Smp.  $197^\circ$ , lange, platte, federartig geordnete, mattweiße Nadeln, ll. in Alkalien und Säuren, l. in heißem W., A., Bzl., unzers. destillierbar. Verliert beim Kochen mit  $POCl_3$  W. (Anderlini<sup>1)</sup>) unter Bildung von *Cantharidinimidanhydrid*,  $C_{10}H_{11}O_3N$ , Smp.  $137^\circ$ . Kochen mit konz. KOH-Lsg. führt zum *Cantharidinimidkalium*,  $C_{10}H_{13}O_3NK$ , stark glänzende Blätter, verliert bei  $100^\circ$  Kristallwasser und bildet ein kreibdiges, glanzloses Pulver, sl. in W., in w. A. ziemlich ll., nicht ohne Zers.



Das K-Salz gibt mit Jodäthyl ein *N-alkyliertes* Prod., *Cantharidinäthyl-lactam*,  $C_{12}H_{17}O_3N$ , Smp.  $105^\circ$ , identisch mit dem von Anderlini dargestellten Cantharidinäthylactam aus Cantharidin und Äthylamin, wie aus den kristallographischen Konstanten folgt, unzers. l. in konz. KOH in der Wärme. Ein dem Cantharidinimid isomeres Lactam (Formel II) durch Einw. von wäss.  $NH_3$  auf Cantharidindimethylester bei  $200^\circ$  zu erhalten, gelang nicht. Es ergab sich neben Cantharidinimid, Smp.  $197^\circ$ , das von Anderlini<sup>2)</sup> aus Methylamin und Cantharidin dargestellte *Cantharidinmethylimid*,  $C_{11}H_{15}O_3N$ , Smp.  $125^\circ$ . Den Bildungsvorgang unter teilweiser Verseifung erklärt Vf. analog der Umlagerung von  $\gamma$ -Methoxypyridin in Methylpyridon nach Lieben und Haitinger<sup>3)</sup> und der von Methoxylepidin in Methyllepidon nach Knorr<sup>4)</sup> u. a. m., in folgender Weise:



Dem neutralen *Cantharidinphenylhydrazid*, welches aus dem alkalilöslichen sogenannten Hydrazonhydrat Spiegels entsteht, gibt Vf. folgende Konstitution, gemäß der Bildungsgleichung:



Cantharidinphenylhydrazid.

Schm.

<sup>1)</sup> Gazz. chim. ital. 23, I, 126; JB. f. 1893, S. 1579. — <sup>2)</sup> Ber. 24, 1994; JB. f. 1891, S. 2154. — <sup>3)</sup> Ber. 18, 929; JB. f. 1885, S. 1424. — <sup>4)</sup> Ann. Chem. 235, 107.

A. Heffter und W. Feuerstein. Beiträge zur Kenntnis der Embeliasäure<sup>1)</sup>. — Die Früchte von *Ribes Embelia* Burm. werden fein pulverisiert und mit Ä. extrahiert. Der Ätherauszug ergibt nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels die rohe Säure, die durch Kristallisation gereinigt wird. *Embeliasäure*,  $C_{18}H_{28}O_4$ , orangefarbene, glänzende Blättchen, Smp. 142°, ll. in der Hitze, ziemlich wl. in der Kälte in den gebräuchlichen Lösungsmitteln, schwache Säure, schwacher Beizenfarbstoff. Die Formel  $C_{18}H_{28}O_4$  ist aufzulösen in  $C_7H_5O_2(OH)_2C_{11}H_{23}$ ; der Rest  $C_7H_5O_2$  ist wahrscheinlich ein Chinon,  $C_{11}H_{23}$  die auch in der Laurinsäure vorhandene Kohlenstoffkette. Embeliasäure liefert bei der Oxydation mit Permanganat in alkalischer Lsg. neben anderen öligen Säuren: Ameisensäure und eine mit  $H_2O$  dampfflüchtige Säure  $C_{11}H_{23}COOH$ , Smp. 43°, wahrscheinlich Laurinsäure. *Hydroembeliasäure* entsteht aus obiger durch Reduktion mit Zn und HCl in A.,  $C_{18}H_{30}O_4$ , weiße Prismen, Smp. 116 bis 117°, leicht rückwärts oxydierbar. *Anilinoembeliasäure*,  $C_{24}H_{33}O_3N$ , aus Embeliasäure und Anilin, dunkelvioletten Nadelchen, Smp. 185°, unl. in W., ll. in Bzl. und Ä. *o-Toluidoembeliasäure*,  $C_{26}H_{35}O_3N$ , schwarzblaue Nadelchen, Smp. 130°, ziemlich l. in A. *Methylaminoembeliasäure*,  $C_{19}H_{31}O_3N$ , kupferrote Blättchen, Smp. 166,5°. Dibenzoylverb.,  $C_{32}H_{36}O_6$ , gelbliche Prismen, Smp. 97 bis 98°, ziemlich wl. in kaltem A. Schm.

Giuseppe Testoni. Über die in den Galangawurzeln enthaltenen kristallinen Körper<sup>2)</sup>. — Vf. zeigte, daß von den von Jahns<sup>3)</sup> aus den Galangawurzeln isolierten drei Körpern, dem *Galangin*,  $C_{15}H_{10}O_2$ , dem *Camphorid*,  $C_{16}H_{12}O_6$ , und dem *Alpinin*,  $C_{17}H_{12}O_6$ , letzteres nicht existiert, da dasselbe sich als ein Gemisch von dem Camphorid und Galangin erwies. Dagegen isolierte Vf. aus den Galangawurzeln noch einen dritten Körper, welchen er als den *Monomethyläther des Galangins* anspricht. Nach seinen Untersuchungen enthält sowohl das *Galangin*, wie das *Camphorid* drei freie OH-Gruppen. *Camphorid*,  $C_{16}H_{12}O_6 + CH_3OH$ , goldgelbe, glänzende, lange Nadeln, Smp. 227 bis 229°. *Triacetylverb.*,  $C_7H_5O_2(C_2H_3O)_3$ , fast vollkommen weiße Nadeln, Smp. 193 bis 194°. *Tribenzoylverb.*,  $C_{16}H_9O_6(C_7H_5O)_3$ , vollkommen weiße, stark elektrische Würzchen, Smp. 177 bis 178°. *Trimethylverb.*,  $C_{19}H_{20}O_6$ , gelbe, quadratische oder rechtwinkelige Tafeln, Smp. 178°, enthält von den drei  $CH_3$ -Gruppen zwei in Gestalt von Methoxyl, während die dritte in den Kern eingetreten ist. Daneben entstehen noch zwei nicht näher untersuchte Verb., wovon die eine gelbe, wollige Nadeln, Smp. 154 bis 155°, die andere gelbe, glänzende Nadeln, Smp. 138 bis 140°, darstellt. *Diäthyläther des Camphorids*,  $C_{16}H_{10}O_4(OC_2H_5)_2$ , feine, gelbe Nadeln aus Methylalkohol, ll. in den organischen Solventien, unl. in W., Smp. 137 bis 139°. Daneben entsteht noch eine drei Äthylgruppen enthaltende Verb., von denen eine in den Kern eingetreten ist,  $C_{18}H_{14}O_4(OC_2H_5)_3$ , sehr feine, gelbe Nadeln aus P. Ä., Smp. 125 bis 126°. Bei der Spaltung liefert der Diäthyläther des Camphorids Monoäthylphloroglucin und Anissäure. *Monomethyläther des Galangins*,  $C_{15}H_{10}O_4(OCH_3)$ , hellgelbe, quadratische Tafeln aus Methylalkohol, Smp. gegen 300°. *Na-Salz*, sehr kleine, gelbe Nadeln.

<sup>1)</sup> Arch. Pharm. 238, 15—28. — <sup>2)</sup> Gazz. chim. ital. 30, II, 337—338.  
— <sup>3)</sup> Ber. 14, 2385 u. 2807; vgl. JB. f. 1881, S. 1041.

*Diäcetylverb.*,  $C_{15}H_7O_4(OCH_3)(C_2H_5O)_2$ , gelblich weiße Blättchen, Smp. 175 bis 176°, gibt mit Br die *Dibromverb.*,  $C_{30}H_{16}O_7Br_2$ , gelbe Nadeln, Smp. 202°. Bei der Reduktion mit HJ liefert der Monomethyläther *Galangin*,  $C_{15}H_{10}O_5$ , feine, gelbliche, perlmutterglänzende Schüppchen, Smp. 219 bis 221°, woraus sich seine Konstitution ergibt. Bei der Oxydation mit  $HNO_3$  oder  $KMnO_4$  gibt er, ebenso wie das Galangin Benzoësäure und Oxalsäure. Schließlich fand Vf. in den Galangawurzeln neben den drei erwähnten Verb. noch einen aus Bzl. in gelblichen, bei 70 bis 71° schm. Körnchen kristallisierenden Körper.

Wt.

Georg Barth. Chemische Studien über die Bitterstoffe des Hopfens<sup>1)</sup>. — Vf. teilt eine Analyse von käuflichem *Lupulin* mit. Die in Ä. und P. Ä. l. Lupulinextrakte erwiesen sich stets als N-frei. Der Gehalt des Lupulins an Sand ist sehr verschieden. Der Gehalt an  $SiO_2$  schwankte bei den untersuchten Lupulinproben zwischen 10,9 und 20,2 Proz. Die Formel der *Lupulinsäure* ist nicht, wie H. Bungener angibt,  $C_{60}H_{70}O_8$ , sondern  $C_{55}H_{56}O_4$ . H. Bungeners *Lupulinsäure* und Lermers  $\beta$ -*Bittersäure* sind zweifellos identisch. Das von Vlaanderen aus dem Hopfen abgeschiedene *Harz*,  $C_{54}H_{56}O_{11} \cdot OH$ , ist mit dem  $\beta$ -Harz identisch. Bei der Oxydation mit  $KMnO_4$  liefert die *Lupulinsäure* Baldriansäure, mit Jod in alkalischer Lsg. spaltet sie Jodoform ab. Sie enthält mindestens zwei doppelte Bindungen, da sie in diesem Verhältnis Br addiert. Ihr saurer Charakter ist nicht von der Ggw. einer  $COOH$ -Gruppe abhängig, ihre sauren Eigenschaften sind vielmehr auf die Ggw. der doppelten C-Bindungen zurückzuführen. Auch der bittere Geschmack der *Lupulinsäure* verschwindet mit der Br-Anlagerung. Die *Lupulinsäure* erwies sich als der Abkömmling eines olefinischen Terpens, da sie einen *Kohlenwasserstoff*,  $C_5H_8$ , liefert, intensiv lauchartig, isoprenähnlich riechende Fl.,  $D_{16} = 0,8840$ , außerdem steht sie zu dem ebenfalls aus Terpenen bestehenden äth. Hopfenöl in naher Beziehung. Mit  $SO_2$  bildet sie eine lockere Verb. Die  $\alpha$ -*Lupulinsäure* ( $\alpha$ -*Bittersäure*), welche von Hayduck zuerst in dem  $\alpha$ -Harz aufgefunden wurde, ist nach dem Vf. ebenfalls ein Derivat des Kohlenwasserstoffs  $C_5H_8$  und steht deshalb sowohl mit der  $\beta$ -Säure, als auch mit dem Hopfenöl in Beziehung. Die bei 54 bis 56° schm.  $\alpha$ -Säure gibt bei der Einw. von KOH und  $H_2SO_4$  eine bei 84 bis 85° schm. Säure,  $C_{15}H_{20}O_3$ , welche beim Erwärmen in Chlf.-Lsg. mit etwas konz.  $H_2SO_4$  Violettfärbung zeigt, eine Rk., die weder die  $\alpha$ -, noch die  $\beta$ -Säure zeigt. Die  $\alpha$ - und  $\beta$ -Säure müssen als ungesättigte Verb. angesehen werden.

Wt.

Alois Velich. Über die Wirkung der Hopfenbittersäure und des im Bier vorkommenden Hopfenbitterstoffs<sup>2)</sup>. — Vf. verneint die schädliche Wirkung der *Hopfenbittersäure* beim Genuß des Bieres auf den menschlichen Organismus. Dazu kommt noch, daß die *Hopfenbittersäure* bei der Gärung oxydiert wird.

Wt.

J. L. B. van der Marek. Beiträge zur Kenntnis der Simarubaceen. I. *Samadera Indica* Gaertn.<sup>3)</sup>. — Die Samen enthalten 63 Proz. Fett,

<sup>1)</sup> Zeitschr. ges. Brauw. 23, 509—513, 537—542, 554—558, 572—576, 594—599; Ref. Chem. Centr. 71, II, 681 u. 915—916. — <sup>2)</sup> Wochenschr. Brauerei 17, 175—176; Ref. Chem. Centr. 71, I, 1045. — <sup>3)</sup> Nederl. Tijdschr. Pharm. 12, 296—306; Ref. Chem. Centr. 71, II, 1124—1125.

welches aus 87,7 Proz. Triolein, 8,41 Proz. Tripalmitin und Tristearin besteht. Das in den Samen enthaltene *Alkaloid* daraus mit A. extrahieren. W. schlägt aus der alkoh. Lsg. das *Alkaloid* nieder. Außer dem Alkaloid, welches *Gladiol* zu sein scheint, sind *Glucoside* und ein *Bitterstoff* in den Samen vorhanden. In der Wurzel findet sich auch in Begleitung von Gerbsäure im Bast. Er ist unlöslich in Wasser und Aceton, schm. bei 255° und scheint mit dem *Samad* von Tonningen identisch zu sein. Er enthält COOH, aber keine Methoxyl- bzw. Äthoxylgruppen. In den Wurzeln sind auch andere Bitterstoffe enthalten, welcher mit *Quassin* identisch ist in A. und NaOH l. ist und bei 209° schm.

## Alkaloide.

A. R. L. Dohme. Die Geschichte der Konstitution der Alkaloide. — Von der Isolierung des Morphins ausgehend, gibt Vf. eine Übersicht über die daran sich anschließenden Entdeckungen und Erklärungen. Im weiteren bespricht er die verschiedenen zur Erklärung der Konstitution der Alkaloide aufgestellten Hypothesen. Weiter bespricht die ersten Abbauprobe und die sich daran anschließenden Versuche einer Alkaloidsynthese. Schließlich bespricht die vollständig oder teilweise gelungenen Synthesen, so die des Codein, Trigonellins, Narcotins, Papaverins, Cocains, Pilocarpins, Narceins, Sparteins, Morphins, Chinins, Strychnins und Colchicins.

C. Kippenberger. Beiträge zur analytischen Chemie der Alkaloide. V. Die Anwendung von Gerbsäure zur Reinigung alkaloidhaltiger Rückstände in der gerichtlich-chemischen Analyse<sup>2)</sup>. — früher beschriebene Methode<sup>3)</sup> zur Reinigung alkaloidhaltiger Rückstände mittels Gerbsäure folgendermaßen abgeändert: Die zu untersuchende Substanz wird mit angesäuertem A. extrahiert, verdunstet, der mit wenig W. und Aceton pastenartig auf dem Wasserbade verdunstungsrückstand mit Gerbsäure vermischt und mit einer kleinen Menge Aceton, dem einige Tropfen HCl zugesetzt sind, in Wasser verdünnt. Nach Wärme behandelt. Das Filtrat davon wird mit 10 bis 20 ccm W. und 1 bis 2 ccm HCl vermischt, auf dem Wasserbade verdunstet, alles Aceton verdunstet ist, und dann mit W. verd. Nach Abfiltrieren von einigem trübem Gerinnsel hat man jetzt eine Fl., welche sich behufs Isolierung der Giftstoffe leicht durch Schütteln läßt.

C. Kippenberger. Beiträge zur analytischen Chemie der Alkaloide. II. Das Ausschüttelungssystem der wässerigen Alkaloidsalze. Das vom Vf. angewendete Ausschüttelungssystem der wäss. Alkaloide besteht darin, daß die auf Alkaloide und andere Giftstoffe verd. wäss., möglichst salzarme Fl. mit H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> deutlich übersättigt wird, zwar so, daß die Lsg. mindestens 1 Proz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> enthält.

<sup>1)</sup> Amer. J. Pharm. 72, 9—25; Ref. Chem. Centr. 71, 100.

<sup>2)</sup> Zeitschr. anal. Chem. 39, 627—633. — <sup>3)</sup> Dasselbst 34, 303—308 S. 3066. — <sup>4)</sup> Zeitschr. anal. Chem. 39, 290—314.

vorsichtig auf etwa 30° erwärmt und nach dem Erkalten zweimal mit P. Ä. ausgeschüttelt, wodurch der sauren Fl. etwa vorhandenes Fett nebst Spuren von *Veratroidin* und *Jervin*, sowie geringe Mengen von Xanthinbasen entzogen werden. Nach Verdunstung des P. Ä. wird die saure Fl. mit Chlf. ausgeschüttelt, wobei von diesem *Colchicin*, *Digitalin*, *Pikrotoxin*, *Cantharidin*, *Papaverin*, *Aconitin*, *Narcotin*, *Jervin*, *Geissospermin*, *Coffein* und außerdem geringe Mengen von *Delphinin*, *Brucin*, *Emetin* und *Thebain*, sowie Spuren von *Narcein*, *Strychnin*, *Veratrin* und *Cocain* aufgenommen werden. Die saure Fl. wird hiernach mit Alkalihydroxydsg. schwach, aber deutlich alkalisch gemacht und dann wieder mit Chlf. ausgeschüttelt, wobei dasselbe jetzt *Sparteïn*, *Coniin*, *Nicotin*, *Atropin*, *Codeïn*, *Pelletierin*, *Emetin*, *Brucin*, *Strychnin*, *Veratrin*, *Delphinin*, *Pilocarpin*, *Apomorphin*, *Hyoscyamin*, *Daturin*, *Scopolamin* und in der alkalischen Fl. noch vorhanden gewesene Mengen an *Narcotin*, *Papaverin*, *Aconitin* und *Coffein* aufnimmt. Die alkalische Fl. wird hierauf mit konz. Alkalibicarbonatlg. vermischt, wodurch das freie Alkalihydroxyd in Carbonat bzw. Sesquicarbonat umgewandelt wird. Alsdann wird die Fl. mit NaCl gesättigt, wozu etwa 35 g NaCl auf 100 ccm Fl. nötig sind, und dieselbe nun mit 10 Vol.-Proz. A. enthaltendem Chlf. ausgeschüttelt, wobei von demselben *Morphin*, *Narcein* und *Strophantin* aufgenommen werden. Die quantitativ vollständige Isolierung dieser Gifte kann durch Eindampfen der Fl. zur Staubtrockne und Extraktion des gepulverten Rückstandes mit absolutem A. erfolgen.

Wt.

O. Linde. Die maßanalytische Bestimmung der Alkaloide<sup>1)</sup>. — Die Untersuchungen des Vf. ergaben, daß zur Erzielung einer möglichst großen Genauigkeit bei der *maßanalytischen Bestimmung der Alkaloide* es notwendig ist, daß man 1. nicht mehr Indicator verwendet, als eben erforderlich ist, 2. die zum Lösen der zu titrierenden Substanzen nötigen Fll. auf ein möglichst geringes Maß beschränkt und 3. bei gewöhnlicher Temperatur titriert. Als die zweckmäßigste Art der Anwendung hat sich bei den Indicatoren die folgende ergeben: Jodeosin in W. mit Ä. überschichtet, Fluoresceïn und Gallein in W. mit Ä. überschichtet oder in A., Luteol in W. oder A. (Ä. und Chlf. zu vermeiden), Phenacetolin in A., fast ebenso in W., Lackmoid in A., weniger gut in W. mit oder ohne Zusatz von Ä., Cochenille in W. oder A., Fernambukholzinktur, Campecheholzinktur, Hämatoxylin, Brasilin, Azolithmin und Lackmustinktur in W., Phenolphthaleïn in W. (Ä. und Chlf. zu vermeiden), Rosolsäure in W. (Ä. und Chlf. zu vermeiden), Kongorot in W. (Ä. zu vermeiden), Methylorange in W., Dimethylamidoazobenzol in W. (Ä., Chlf. und P. Ä. zu vermeiden), Tropäolin in W. Curcumatinktur und Poirriers Blau erwiesen sich als Indicatoren als unbrauchbar. Die Reihenfolge der Indicatoren entspricht dem Grade der Empfindlichkeit, welchen sie bei der bezeichneten Anwendungsart zeigen.

Wt.

C. Kippenberger. Beiträge zur analytischen Chemie der Alkaloide. I. Die maßanalytische Bestimmung der Pflanzenalkaloide durch Ermittlung der zur Neutralsalzbildung nötigen Säuremengen<sup>2)</sup>. — Vf. berichtet über die quantitative Bestimmung der Alkaloide durch Titration unter

<sup>1)</sup> Arch. Pharm. 238, 102—185. — <sup>2)</sup> Zeitschr. anal. Chem. 39, 201—229.



Anwendung folgender Indicatoren: Jodeosin, Methylorange, Ä Azolithmin, Lackmus, Uranin (Natriumfluorescein), Hämatoxy phtalein, Cochenille, Lackmoid, Alkanin und Congorot. Von wurden geprüft: Strychnin, Brucin, Atropin, Morphin, Acon trin, Papaverin, Narcein, Thebain, Codein, Emetin, Pelletier Coniin, Spartein, Chinin, Narcotin, Cocain und die Base C Versuche ergaben, daß bei der quantitativen Bestimmung de durch Titration unter Anwendung von Indicatoren eine Gleich und Genauigkeit der Zahlen nur dann eintritt, wenn erstens d salz in der wäss. Lsg. möglichst schwach gespalten ist, wobei d sauren Salze als die günstigsten angesehen werden dürfen zweitens das Mol. Indicator (Säure)-Alkaloid (Base) sich d Dissoziation auszeichnet, was der Fall ist, wenn das Alk basischen Charakter besitzt, der Indicator aber eine nur schw höchstens mittelstarke Säure ist, oder wenn das Alkaloid eine starke Base ist, in ihrem basischen Charakter aber Affinitä zeigt, die der Affinitätswirkung des sauren Indicators annähe wertig ist. Als Indicatoren eignen sich am besten *Lackmoid* für *Atropin*, *Cochenille* und *Lackmoid* für *Morphin*, *Azo Aconitin*, *Lackmoid* für *Veratrin*, *Jodeosin* und *Cochenille* f *Jodeosin* und *Lackmoid* für *Cocain*, *Jodeosin* und *Cochenille* Lackmoid für *Cocain*, *Azolithmin* für *Strychnin*, *Cochenille* *Lackmoid* für *Nicotin*, *Jodeosin*, *Cochenille* und *Lackmoid* *Hämatoxylin* für *Spartein*, *Azolithmin* und *Hämatoxylin* *Cochenille* für *Pelletierin* und *Lackmoid* für *Papaverin* un Für *Narcein* und *Coffein* fand sich kein brauchbarer Indica

C. Kippenberger. Die quantitative Bestimmung de mittels titrierter Jodlösung<sup>1)</sup>. — Vf. verteidigt seine Methode tativen Bestimmung der *Alkaloide* mittels titrierter J-Lsg.<sup>2)</sup> der von M. Scholtz<sup>3)</sup> ausgesprochenen Ansicht, daß dieselbe bar sei.

M. Scholtz. Zur quantitativen Bestimmung der Alkal titrierter Jodlösung<sup>4)</sup>. — Vf. hält Kippenberger<sup>5)</sup> gegen Ansicht über dessen Methode zur quantitativen Bestimmung d mittels titrierter J-Lsg. aufrecht.

C. Kippenberger. Zur quantitativen Bestimmung de mittels titrierter Jodlösung<sup>6)</sup>. — Es handelt sich in dieser um eine Erwiderung auf einen polemischen Aufsatz von l über obigen Gegenstand.

M. E. Falières. Neue acidimetrische Bestimmungsm Alkaloide<sup>7)</sup>. — Die bisher übliche Methode hat mancherle So kann man z. B. nicht denselben Indicator für alle Alkaloi Ferner wird bei rohen Alkaloiden, sowie bei extrahierten Fl. umschlag häufig durch Farbstoffe verdeckt. Vf. bedient sich

<sup>1)</sup> Arch. Pharm. 238, 135—148. — <sup>2)</sup> Zeitschr. anal. Chem. 35, 407 u. 422; JB. f. 1895, S. 3066; f. 1896, S. 2297. — <sup>3)</sup> Arch. 71—80; JB. f. 1899, S. 2122. — <sup>4)</sup> Arch. Pharm. 238, 301—304. — S. 135—148; vgl. vorstehendes Referat. — <sup>5)</sup> Pharm. Zeitg. 45, <sup>7)</sup> Schweiz. Wochenschr. Chem. Pharm. 38, 4—5.



ammoniakalischen CuO-Lsg. Mit dieser erhält man zwar beim Endpunkt der Rk. keinen Farbumschlag, sondern nur eine Fällung von CuO, die durch die Ggw. eines Alkaloidsalzes nicht verändert wird. Die Cu-Lsg. wird bereitet, indem man eine Lsg. von CuSO<sub>4</sub> (10 g in 500 ccm W.) so lange mit NH<sub>3</sub> versetzt, bis der zunächst entstandene Niederschlag sich wieder gelöst hat, dann füllt man mit W. auf 1 L. auf, filtriert und titriert mit 1/10 n-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Bei Ausführung der Bestimmung bringt man in ein enges cylindrisches Gefäß 0,1 g Alkaloid und 20 ccm 1/10-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, stellt das Ganze auf einen schwarzen Grund und titriert die Lsg. des Alkaloidsalzes bis zur Entstehung einer bleibenden Trübung. Aus dem Verbrauch der Kupferlsg. berechnet man dann den Alkaloidgehalt. Bei Spartein, Morphin, Codein, Conchinin, Cinchonin, Chinidin, Strychnin, Atropin, Veratrin, Brucin wurden gute Resultate erhalten, bei Chinin gelang die Bestimmung der Gesamtalkaloide in der ersten Extraktionsfl., ohne daß fremde Stoffe die Rk. beeinflussen. Tr.

G. Harker. Über die Alkaloide australischer Pflanzen<sup>1)</sup>. — Vf. hat verschiedene *australische Pflanzen* auf ihren Alkaloidgehalt untersucht. In der Rinde von *Daphnandra micrantha* (Bentham) fand er ein *amorphes Alkaloid* in großen Mengen. Die Blätter enthielten ein *Glucosid*. Während *Cryptocarya obovata* (R. Brown) und *Pittosporum undulatum* (Andrews) kein Alkaloid enthielten, fand sich in *Phyllanthus ferdinandi* (J. Mueller) eine Spur eines flüchtigen Alkaloids. Wt.

W. Rosenstein. Beitrag zum Studium der Beziehungen zwischen der chemischen Konstitution und der physiologischen Wirkung der alkylierten Derivate der Alkaloide<sup>2)</sup>. — Nach der allgemeinen Annahme erhält eine große Anzahl von Alkaloiden, die sich vom Pyridin ableiten, durch Bindung von Alkylgruppen an das Kernstickstoffatom lähmende Eigenschaften, gleichviel welche physiologische Wirkung sie vorher besessen haben. Alle diese Lähmung bewirkenden alkylierten Alkaloide sind quaternäre Basen. Vf. stellte nun durch Versuche mit *Cinchonin* und *Chinin* fest, daß die lähmende Wirkung der quaternären Basen nicht auf der Fixierung eines oder mehrerer Alkyle an das Kernstickstoffatom beruht, sondern auf der den quaternären Basen eigentümlichen, besonderen Atomgruppierung. Was die durch die Fixierung von einem oder zwei Alkylradikalen an den Kernstickstoff hervorgerufene Änderung in der physiologischen Wirkung anlangt, so kann man diese Tatsache vorderhand noch nicht verallgemeinern. Bei dem *Cinchotoxin* ruft die Einführung der ersten und zweiten Methylgruppe keine merkbare Änderung in der physiologischen Wirkung hervor. Wt.

Wyndham R. Dunstan und Harold M. Read. Beitrag zur Kenntnis der Aconit-Alkaloide. Teil XV. Über Japaconitin und die Alkaloide des japanischen Aconits<sup>3)</sup>. — Vff. isolierten aus den japanischen Aconitwurzeln zwei Basen, eine kristallisierte, das *Japaconitin*, und eine amorphe, das *Japbenzaconin*, welches auch bei der Hydrolyse des Japaconitins entsteht. Aus dem Japbenzaconin erhält man bei der Hydrolyse das *Japaconin*. Wird das Japaconitin 10 Min. auf 200 bis 210° erhitzt, so entsteht das *Pyrojapaconitin*, das bei der Hydrolyse

<sup>1)</sup> Chem. News 81, 242. — <sup>2)</sup> Compt. rend. 130, 752—755. — <sup>3)</sup> Chem. Soc. J. 77, 45—65.

Benzoëssäure und *Pyrojapaconin* liefert. *Japaconitin*,  $C_{34}H_{49}NO_{11}$ , sehr kleine, durchsichtige, farblose, glänzende Nadeln, all. in A., Ä., Chlf., Aceton, schwer l. in W., fast unl. in P. Ä., Smp. 204,5° (korr.),  $[\alpha]_D^{16} = +21,12^\circ$  (in Chlf.),  $[\alpha]_D = 23,6^\circ$  (in A.), enthält ebenso wie das Aconitin 4 Methoxylgruppen. — *HCl-Salz*,  $C_{34}H_{49}NO_{11} \cdot HCl \cdot 3H_2O$ , rosettenförmig angeordnete hexagonale Tafeln, Smp. 149 bis 150°.  $[\alpha]_D^{17} = -23,8^\circ$ . *HBr-Salz*,  $C_{34}H_{49}NO_{11} \cdot HBr \cdot 4H_2O$ , gleicht dem HCl-Salz, Smp. 172 bis 173°. *HJ-Salz*, kleine Rosetten, Smp. 195 bis 197°. *HNO<sub>3</sub>-Salz*, rosettenförmig angeordnete kleine Nadeln, Smp. 173 bis 177°. *Thiocyanat*, glänzende Nadeln, schm. aus W. kristallisiert bei 145°, aus A. und Ä. kristallisiert bei 193 bis 195°. *Au-Doppelsalz*,  $C_{34}H_{49}NO_{11} \cdot HAuCl_4$ , amorpher, kanariengelber Niederschlag oder kleine, goldgelbe, undurchsichtige Nadeln, ll. in A., Chlf., Aceton, schwer l. in W., Smp. 231° (unkorr.). In zwei Fällen wurde auch ein bei 152 bis 154° bzw. 154 bis 160° schm. Au-Doppelsalz erhalten. *Jodmethylat*,  $C_{34}H_{49}NO_{11} \cdot CH_3J$ , rosettenförmig angeordnete, große, farblose Nadeln, Smp. 224 bis 225°. *Methyljapaconitin*,  $C_{34}H_{49}NO_{11} (CH_3)$ , rosettenförmig angeordnete, kleine, farblose Nadeln, Smp. 206°. *Au-Doppelsalz*, kleine Rosetten, Smp. 223 bis 225°. — *Triacetyljapaconitin*,  $C_{34}H_{46}NO_{11} (COCH_3)_3$ , farblose Rosetten, Smp. 166°. Daneben bildet sich noch in geringer Menge eine bei 184 bis 186° schm. Verb., deren Natur noch nicht aufgeklärt ist. *Japbenzaconin*,  $C_{32}H_{47}NO_{10}$ , kleine Rosetten aus einem Gemisch von Ä. und P. Ä., Smp. 183°,  $[\alpha]_D^{18,5} = +40,16^\circ$ . *HCl-Salz*,  $C_{32}H_{47}NO_{10} \cdot HCl \cdot H_2O$ , schm., aus Wasser kristallisiert, bei 244 bis 245°. aus A. und Ä. kristallisiert, bei 253°,  $[\alpha]_D^{23} = -19,73^\circ$ . *HBr-Salz*, kleine Prismen aus W., Rosetten aus A. und Ä., Smp. ungefähr 205 bis 217°. *Au-Doppelsalz*,  $C_{32}H_{47}NO_{10} \cdot HAuCl_4$ , schm., aus A. kristallisiert, bei 219°, aus Chlf. kristallisiert, bei 228°. *Verb.*  $C_{32}H_{46}NO_{10} \cdot AuCl_3$ , bildet sich beim längeren Stehen einer alkoh. Lsg. des Au-Doppelsalzes unter Zusatz einiger Tropfen P. Ä., farblose, glänzende Oktaëder, Smp. 178°. *Japaconin*,  $C_{25}H_{43}NO_9$ , farbloses, äußerst hygroskopisches, nicht kristallisierendes Pulver, Smp. 97 bis 100°,  $[\alpha]_D^{19} = +10,88^\circ$ . *HCl-Salz*, kristallisiert schwer. *HBr-Salz*, Rosetten farbloser, dreieckiger Tafeln, Smp. 221°. *Oxalat*, farblose Rosetten. *Pyrojapaconitin*,  $C_{33}H_{44}NO_9$ , farblose Nadeln, Smp. 167 bis 168°,  $[\alpha]_D^{20} = -65,89^\circ$ . *HBr-Salz*,  $C_{33}H_{44}NO_9 \cdot HBr \cdot H_2O$ , kleine, farblose Kristalle aus W., Smp. 241°.  $[\alpha]_D^{23} = -102,5^\circ$ . *Au-Doppelsalz*,  $C_{33}H_{44}NO_9 \cdot HAuCl_4$ , schm., aus Chlf. kristallisiert, bei 160 bis 161°, aus A. und Ä., kristallisiert, bei 188 bis 189°. *Pyrojapaconin*,  $C_{25}H_{41}NO_8$ , farblose, amorphe, hygroskopische Flocken, Smp. 123 bis 128°,  $[\alpha]_D^{23} = -73,96^\circ$ . W7.

C. Kippenberger. Beiträge zur analytischen Chemie der Alkaloide. III. Einwirkung von Jod auf Aconitin und Coffein<sup>1)</sup>. — Nach den Untersuchungen des Vfs. können *Aconitin* und *Coffein* in wäss. Fl. mit Jodjodkaliumlsg. irgend welcher Konz. (man arbeitet am besten mit solcher von  $\frac{1}{20}$ -Normalstärke) nur dann sicher bestimmt werden, wenn die Jodlsg. jeweilig gegen eine analoge, aus abgewogenen Mengen Aconitin bzw.

<sup>1)</sup> Zeitschr. anal. Chem. 39, 435—450.

Verlag von Friedr. Vieweg & Sohn in Braunschweig.

# Ausführliches Lehrbuch der Pharmazeutischen Chemie.

Bearbeitet von

**Dr. Ernst Schmidt**, Geh. Regierungsrat,

o. Professor der Pharmazeutischen Chemie

und Direktor des Pharmazeutisch-Chemischen Instituts der Universität Marburg.

**Erster Band: Anorganische Chemie.**

**Fünfte vermehrte Auflage.** Mit 177 eingedruckten Abbildungen  
[und einer farbigen Spektraltafel.

**Preis geheftet M. 24.—, gebunden M. 26.50.**

**Zweiter Band: Organische Chemie.**

**Vierte vermehrte Auflage.** — **Preis geh. M. 34.—, geb. M. 38.—.**

**Pharmazeutische Zeitung:** Es wird ganz allgemein mit Freude begrüßt werden, daß dieses ausgezeichnete Lehrbuch gerade jetzt, kurz nach dem Inkrafttreten des neuen Arzneibuches, eine zeitgemäße Neubearbeitung erfahren hat. Ist doch die chemische Tätigkeit und damit gleichzeitig das gesamte Gesichtsfeld des Apothekers durch dieses Arzneibuch in einer Weise erweitert worden, wie nie zuvor, und immer mehr macht sich die Suprematie der Chemie unter allen pharmazeutischen Hilfswissenschaften bemerkbar. Gleichzeitig ist aber auch die den meisten unserer Fachgenossen trotz aller Sorgen um das tägliche Brot glücklicherweise noch immer innewohnende Liebe zur Wissenschaft wieder mächtig erwacht, wie die Fortbildungskurse des letzten Jahres aufs deutlichste bewiesen haben. Was könnte denselben nun willkommener sein, als eine Neuauflage des besten und größten Lehrbuches der pharmazeutischen Chemie, welches uns augenblicklich zur Verfügung steht?

**Chemiker-Zeitung:** Das Schmidtsche Lehrbuch ist seit Jahren in allen pharmazeutischen Kreisen als das anerkannt beste eingeführt und beliebt, eine ausführliche Wertung desselben ist, wie wir schon früher an gleicher Stelle ausführten, daher überflüssig. Alle Fortschritte in Theorie und Praxis sind eingehend berücksichtigt, so daß das Buch wieder auf dem neuesten Standpunkte der Wissenschaft steht. Da das vorliegende Werk recht viele Angaben bringt, die man in den gewöhnlich benutzten Lehrbüchern der organischen Chemie vergeblich sucht, wird auch der Chemiker sich desselben mit Vorteil zum Nachschlagen usw. bedienen können.

**Hochschul-Nachrichten:** Als Nachschlagebuch für Apotheker und pharmazeutische Chemiker ist dieses Werk von anerkannt größter Bedeutung. Alle organischen Verbindungen, die in direkter oder in genetischer Beziehung zu den medizinisch verwendbaren Präparaten stehen, sind unter Berücksichtigung der neuesten Literatur so vortrefflich beschrieben, daß die Orientierung auch in den kompliziertesten Gebieten rasch gelingt. Die Methoden der qualitativen und der quantitativen Bestimmungen mit Einschluß der forensisch-chemischen Arbeiten sind mit der zur Ausführung hinreichenden Genauigkeit eingefügt.

~ Zu beziehen durch alle Buchhandlungen. ~

Verlag von Friedr. Vieweg & Sohn, Braunschweig.

Vorträge über die  
Entwicklungsgeschichte  
==== der Chemie =====  
von Lavoisier bis zur Gegenwart  
von A. LADENBURG.


---

VIERTE vermehrte und verbesserte Auflage.  
Gr. 8. Preis geheftet M. 12.—, gebunden M. 13.50.

---

**E**in Buch, das seit bald vierzig Jahren bekannt ist und nun in vierter Auflage erscheint, bedarf keiner langen Ankündigung. Hier soll nur darauf hingewiesen werden, daß die neue Auflage wesentlich verbessert ist und seit der ersten Auflage drei neue Vorlesungen enthält, welche die Entwicklung der Chemie vom Jahre 1869 bis 1906 darzustellen versuchen.

Zu beziehen durch sämtliche Buchhandlungen.

 Diesem Hefte ist beigegeben: **Ein Verzeichnis chemischer Werke** aus dem Verlage von **Friedr. Vieweg & Sohn in Braunschweig.**

**Jahresbericht**  
über die Fortschritte der  
**C H E M I E**  
und verwandter Teile anderer Wissenschaften

Begründet von

**J. Liebig und H. Kopp**

unter

Mitwirkung namhafter Fachgenossen

herausgegeben von

**G. Bodländer, W. Kerp**

und

**J. Troeger**

**Für 1900**

---

**Siebentes Heft**

(Ausgegeben Juni 1907)

---

**Braunschweig**  
**Druck und Verlag von Friedrich Vieweg und Sohn**  
**1907**

## Verzeichnis der Herren Mitarbeiter dieses Heftes.

---

*Bsch.* bezeichnet Dr. *A. Busch* in Braunschweig.

*Fro.*       "       Professor Dr. *E. Fromm* in Freiburg i. Breisgau.

*Kb.*       "       Professor Dr. *A. Kolb* in Darmstadt.

*Lw.*       "       Dr. *J. Lewin* in Moskau.

*Oett.*     "       Dr. *K. Oettinger* in Wien.

*Schm.*     "       Privatdozent Dr. *O. Schmidt* in Bonn.

*Tr.*       "       Professor Dr. *J. Troeger* in Braunschweig.

*Wt.*       "       Dr. *A. Weltner* in Winkel im Rheingau.

---



salz hergestellte wäss. Lsg. eingestellt ist. Bei *Coffein* ist außerdem zu berücksichtigen, daß im allgemeinen eine wesentliche Menge von *n* in Lsg. bleibt, daß diese Menge gelösten Coffeins aber durch Fällung eines sehr großen Überschusses an Jodlsg. bis auf nahezu unmerkliche Spuren zurückgedrängt werden kann. Die Anwendung einer JK-Lsg. gelöstem AgJ führt unter Benutzung eines nur geringen Überschusses an Jodlsg. bei *Aconitin* glatt zur Bildung einer Perjodidverbindung, welche in ihrem Jodgehalt dem der Formel  $C_{34}H_{47}NO_{11}HJ.J_2$  entspricht. Die titrimetrische Bestimmung von *Aconitin* durch Ermittlung der zur Neutralsalzbildung nötigen Säuremenge unter Anwendung von Kaliumazolithmin, Jodeosin, Hämatoxylin oder Cochenille als Indicator führt zu sichereren und genaueren Resultaten als die titrimetrische Bestimmung mit Jodlsg. irgend welcher Zus.

Wf.

Ernst Schmidt. Über die Alkaloide der Samen von *Anagryris foetida* <sup>1)</sup>. — Der Same von *Anagryris foetida*, einer in Süd-Frankreich, Italien und den sonstigen Küstenländern des Mittelmeeres wild wachsenden Pflanze, enthält zwei Alkaloide, das *Cytisin* und das *Anagryrin*. Die Identität des *Anagryris-Cytisins* mit dem *Cytisin* anderer Provenienz ist schon von A. Partheil und L. Spasski <sup>2)</sup> nachgewiesen. Das *Anagryrin* hat nach den Analysen von M. Klostermann <sup>3)</sup> und F. L. Litterscheid <sup>4)</sup> die Formel  $C_{15}H_{22}N_2O$ . Bezüglich der Bindungsverhältnisse des O-Atoms in dem Anagryrinmol. ist festgestellt, daß dasselbe, ebenso wie das O-Atom im *Cytisin*, weder als Hydroxyl-, noch als Keton-, sondern als Aldehydgruppe darin enthalten ist. Ebenso wie das *Cytisin* reagiert auch das *Anagryrin* mit Br ein Dibromsubstitutionsprod.  $C_{15}H_{20}Br_2N_2O$ . Da das *Cytisin* aber als eine sekundäre Base fungiert, ist das *Anagryrin* nach seinem Verhalten gegen Jodalkyle und gegen  $HNO_2$  eine tertiäre Base anzusprechen, wonach Vf. das *Anagryrin* als ein am Stickstoff butyliertes *Cytisin*,  $C_{11}H_{13}NO.NC_4H_9$ , anspricht. Bei vorsichtiger Oxidation mit  $Ba(MnO_4)_2$  gibt das *Anagryrin* ein Oxydationsprod. von der Formel  $C_{15}H_{20}N_2O_2$ , dessen Beziehungen zu dem *Anagryrin* noch nicht aufgeklärt sind. Die physiologische Wirkung des *Anagryrins* ist von der des *Cytisins* ganz verschieden.

Wf.

F. L. Litterscheid. Über das *Anagryrin* <sup>5)</sup>. — Vf. fand, daß in *Anagryris*samen außer dem *Anagryrin* und *Cytisin* keine weiteren Alkaloide vorhanden sind. Das Mengenverhältnis, in welchem die beiden Alkaloide sich in den *Anagryris*samen vorfinden, ist kein konstantes. Eine exakte Trennung derselben basierte auf dem Befunde, daß das *Anagryrin* mit Phenylsenföl in konz. alkoh. Lsg. den in W. unl. und in A. löslichen *Cytisinphenylthioharnstoff* liefert, während das *Anagryrin* als eine Base unangegriffen bleibt. Vf. stellte folgende Salze des *Anagryrins* dar. *HCl-Salz*,  $C_{15}H_{22}N_2O.HCl.H_2O$ , kleine Tafeln aus Methanol, in W., schm. noch nicht bei 260°. *HBr-Salz*,  $C_{15}H_{22}N_2O.HBr.H_2O$ , große tafelförmige, nach Messungen von Schwantke rhombisch optische Kristalle, schm. noch nicht bei 250°. *HJ-Salz*,  $C_{15}H_{22}N_2O.HJ.H_2O$ , weißgelbe, durchsichtige, oft sternförmig gruppierte Nadeln,

<sup>1)</sup> Arch. Pharm. 238, 184—191. — <sup>2)</sup> Apoth.-Zeitg. 10, 903—904; JB. f. Pharm. 3, 2163. — <sup>3)</sup> Inaugural-Dissert. Marburg 1898. — <sup>4)</sup> Inaugural-Dissert. Marburg 1899. — <sup>5)</sup> Arch. Pharm. 238, 191—227.

Verfasser. f. Chemie für 1900.

schm. noch nicht bei 250°. *Perjodid*,  $C_{15}H_{22}N_2O \cdot HJ$ . J gefärbter HJ, schöne glänzende, braunrote Nadeln. *Perjodid* HJ. 2J, mittels KJ-haltiger, rauchender HJ, stahlgraue, Nadeln oder Blättchen. *Golddoppelsalz*,  $C_{15}H_{22}N_2OH \cdot A$  gelber Niederschlag oder sehr dünnfilzige, hellgelbe Nadeln. *Pt-Doppelsalz*,  $C_{15}H_{22}N_2O \cdot 2HCl \cdot PtCl_4 \cdot 1\frac{1}{2}H_2O$ , schöne, verwachsenen Nadeln bestehende Drusen, oder sternförmig orangefarbene, kurze, gebogene Nadeln. *Hg Cl<sub>2</sub>-Doppelsalz*,  $C_{15}H_{22}N_2O \cdot HgCl_2$ , große, durchsichtige, nahezu farblose Nadeln, Smp. 198 bis 199°. *Anagyrin-Methyljodid*,  $C_{15}H_{22}N_2O \cdot CH_3J \cdot H_2O$ , blaue, feine, lange Nadeln. *Au-Doppelsalz des Anagyrinmethylchlorids*,  $C_{15}H_{22}N_2O \cdot CH_3Cl \cdot AuCl_3$ , Smp. 198 bis 199°. *Pt-Doppelsalz des Anagyrinmethylchlorids*,  $C_{15}H_{22}N_2O \cdot CH_3Cl \cdot PtCl_4 \cdot H_2O$ , hellgelbrote, seidenweiche Nadeln, Smp. 195°. *Anagyrinäthyljodid*,  $C_{15}H_{22}N_2O \cdot C_2H_5J \cdot H_2O$ , weißgelbe, feine, lange Nadeln. *Au-Doppelsalz des Anagyrinäthylchlorids*,  $C_{15}H_{22}N_2O \cdot C_2H_5Cl \cdot AuCl_3$ , amorpher Niederschlag. Eine Acetylierung und Nachweis einer Butylgruppe in dem Anagyrin gelang nicht. *Anagyrin-oxyd*, durch Oxydation des Anagyrins mit  $Ba(MnO_4)_2$ , seidenweiche Nadeln, Smp. 195°. *Au-Doppelsalz*, kleine, stark glänzende, prismatische Kristalle des rhombischen Systems, Smp. 225°. *Pt-Doppelsalz*, sternförmig angeordnete Nadeln aus, die unter Zers. *Hg Cl<sub>2</sub>-Doppelsalz*, äußerst leicht zerbrechliche, stark glänzende, farblose, prismatische Kristalle. Smp. 226 bis 227°. *Anagyrin-oxyd* zu acetylieren bzw. zu benzoyleieren, gelang nicht. Auch nicht reduzieren ließ und keine Nitrosoverb. bildete. Zur Synthese des Anagyrins durch Butylierung des Cytisin gelang ganzes erfolglos, da nur mit Isobutyljodid und sekundäres Butyljodid eine teilweise Alkylierung des Cytisins erreicht wurde, während primäres Butylchlorid und n-Butyljodid auf das Cytisin nicht reagierte. Primäres Butylchlorid und sekundäres Butyljodid blieben auch ohne Einwirkung auf Cytisin.

Max Klostermann. Über das Anagyrin<sup>1)</sup>. — V. Bromierungsprod. des Anagyrins. *Anagyrin*,  $C_{15}H_{22}N_2O$ , weißliche, faserartige, nicht kristallisierende Masse, ll. in W., Chlf., Ä., unl. in wasserfreiem Ä. und Ligroin, schwer löslich in wasserstoffsäurem Ä. *wasserstoffsäures Dibromanagyrin*,  $C_{15}H_{20}Br_2N_2O \cdot HBr$ , aus einer alkoh. Br-Lsg. auf eine ebenfalls alkoh. Anagyrinlösung, weiß, seideglänzende Nadeln, ll. in Ä., Methyl-Ä., W. *wasserstoffsäures Dibromanagyrinplatinchlorid*,  $(C_{15}H_{20}Br_2N_2O)_2PtCl_4$ , rotgelbe Nadeln. *Chlorwasserstoffsäures Dibromanagyrin*,  $C_{15}H_{20}N_2OBr_2 \cdot HAuCl_4$ , rotgelbe Nadeln, Smp. 223°.

Ernst Schmidt. Über die quantitative Bestimmung des Cytisin-gehaltes der Blätter von *Datura Stramonium*, *Hyoscyamus*, *Atropa Belladonna*<sup>2)</sup>. — Der Chlf.-Ä.-Auszug der bis zur Konstanz getrockneten Blätter der genannten Pflanzen wird mit HCl ausgeschüttelt und die Menge der von der HCl ausgehenden Alkaloide durch Rücktitrieren mit  $\frac{1}{100}$  n-KOH in Glycerin bestimmt. Das Zurücktitrieren muß unter kräftigem Zerschüttern geschehen.

<sup>1)</sup> Arch. Pharm. 238, 227—230. — <sup>2)</sup> Apoth.-Zeitung. 15



eln so lange ausgeführt werden, bis die wäss. Fl. blaßrosa er-  
t.

Tr.

rrigo Mazzucchelli. Über die Umwandlung des Hyoscyamins  
opin unter dem Einfluß von Alkali in alkoholischen Lösungen<sup>1)</sup>.  
ährend Will und Bredig<sup>2)</sup> die Umwandlung des *Hyoscyamins*  
*opin* unter dem Einfluß von Alkali in ungefähr 60 %igem A.  
metrisch untersuchten, studierte Vf. dieselbe in H<sub>2</sub>O-freien Mitteln,  
l-, Äthyl- und Propyl-A. Es ergab sich, daß die Geschwindig-  
keit welcher die Na-Alkoholate das *Hyoscyamin* in *Atropin* um-  
in, der betreffenden elektrolitischen Dissoziation nicht proportional  
sie in solchen Lsgg. größer ist, in welchen die Ionisation ge-  
ist.

Wt.

Richard Willstätter. Zur Kenntnis der Einwirkung von Kalium-  
manganat auf Basen<sup>3)</sup>. — Vf. zeigte, daß *Tropin* in schwefelsaurer  
urch KMnO<sub>4</sub> zu *Tropinon* oxydiert wird, welches gleichfalls bei  
nw. von PbO<sub>2</sub> auf *Tropin* in schwefelsaurer Lsg. entsteht.

Wt.

l. Piccinini. Über die optischen Eigenschaften der Granatan-  
tropan-Kerne<sup>4)</sup>. — Vf. wies nach, daß das aus der Wurzel des  
apfels gewonnene *Methylgranatanin* durch innere Kompensation  
-inaktiv ist und 2 as-C-Atome enthält, während das *Granatanin*  
-C-Atom enthält. Ebenso sind auch das *Tropin* und das  $\psi$ -*Tropin*  
innere Kompensation optisch-inaktiv und enthält jedes 2 as-C-  
e. Auch alle diejenigen Derivate der Tropanreihe, in welchen sich  
arakteristische Verkettung des Tropins vorfindet und in welchen  
stituierung des H im Kern erfolgt, ohne daß das Gleichgewicht  
iden as-C-Atome gestört wird, müssen durch innere Kompensation  
sein. So wird das *Tropanin* oder *Tropan* selbst hiernach inaktiv  
nd sich nicht in zwei optisch-aktive Isomere spalten lassen.

Wt.

Richard Willstätter und Fritz Iglaue. Über die Einwirkung  
terchloriger Säure auf tertiäre Amine<sup>5)</sup>. — Vff. fanden, daß HClO  
täre Basen heftig unter Abtrennung eines Alkyls und Bildung von  
ierten Stickstoffchloriden oder Iminchloriden einwirkt, welche mit  
odd. der Einw. von Cl oder HClO auf sekundäre Amine identisch  
nd sich durch Reduktion leicht und glatt in sekundäre Basen um-  
n lassen. Sie untersuchten die Einw. von HClO auf N-Methylpiperidin,  
l, Tropidin und aromatische Amine; das Dimethylanilin liefert dabei  
ehend riechendes, unbeständiges Öl, wahrscheinlich Methylphenyl-  
ickstoff, welcher sich rasch durch Wanderung des Halogens in den  
umwandelt. Bei der Einw. von HCl auf *Tropidin* erhält man *Chlor-*  
*idin*, welches bei der Reduktion mit Zn-Staub und W. oder mit  
algam in *Nortropidin* übergeht. Tropan wird durch HClO in *Chlor-*  
*an* umgewandelt, das bei der Reduktion *Nortropan* (*Norhydro-*  
*n*) liefert. *N-Methylpiperidin* endlich wird durch HClO in den  
von O. Bally<sup>6)</sup> und von E. Lellmann und W. Geller<sup>7)</sup> dar-  
en *Piperylenchlorstickstoff* übergeführt. *Chlornortropidin*, C<sub>7</sub>H<sub>10</sub>NCl,

Gazz. chim. ital. 30, II, 476—487. — <sup>2)</sup> Ber. 21, 2777; JB. f. 1888,  
— <sup>3)</sup> Ber. 33, 1167—1170. — <sup>4)</sup> Gazz. chim. ital. 30, I, 125—129. —  
33, 1636—1641. — <sup>5)</sup> Ber. 21, 1772; JB. f. 1888, S. 1038. — <sup>7)</sup> Ber. 21,  
B. f. 1888, S. 1040.

farbloses Öl, unl. in W., l. in verd. Mineralsäuren, Sdp. *Nortropidin*,  $C_7H_{11}N$ , Sdp.  $160^\circ$  (korr.), bildete ein Car weißer Nadeln, ein gut kristallisierendes Nitrosamin, ein s und ein ziemlich schwer l., schön kristallisierendes Pt-Do des *Nortropans*: *HCl-Salz*, Smp.  $280^\circ$ . *Nitrosamin*, fe gruppierte Prismen aus W., Smp.  $135^\circ$ .

Firma E. Merck in Darmstadt. Verfahren zur D  $\psi$ -Tropin aus Tropinon durch elektrolytische Redukti Nr. 115517<sup>1)</sup>. — Entgegen den Angaben des Patente entsteht bei der elektrolytischen Reduktion des Tropinon auch  $\psi$ -Tropin in erheblichen Mengen, und zwar in b bei Anwendung einer schwach sauren Lsg. Man extral aus der alkalischen oder alkalisch gemachten Lsg. mit Ä. kristallisiert daraus früher aus als das leichter l. Tropin

Richard Willstätter und Fritz Iglauder. Tropinon zu Tropin und Tropan. [XV. Mitteilung über Tropingruppe“]<sup>3)</sup>. — Vff. fanden, daß das *Tropinon* mit HJ, D. 1,7 bis 1,96, bei  $-10$  bis  $0^\circ$  zu *Tropin* red. bildet sich in geringer Menge  $\psi$ -Tropin, von welchem Hilfe der Pikrate getrennt werden kann. Läßt man di der Wärme vor sich gehen, so bildet sich *Tropan*. Da nicht allein aus den Alkaminen, sondern auch durch Ecgonin erhalten ist, so bedeutet die Reduktion desselbe vollständige Überführung von Tropacocain wie auch Atropin. *Tropinpikrat*, längliche, trapezförmige oder sehr sechseckige Tafeln, zers. sich, ohne zu schm., bei ungefäh W. lösen bei  $16^\circ$  0,462 Tle. des Salzes.  $\psi$ -Tropinpikrat, se Nadeln aus W. oder feine, federartige Gebilde aus A., Sm 100 Tle. W. lösen bei  $14^\circ$  1,484 Tle. des Salzes. *Tropin* aus einem Gemisch von Toluol und Ligroin, Smp.  $62^\circ$ . Smp.  $202^\circ$ . *Pt-Doppelsalz*,  $(C_8H_{15}NO \cdot HCl)_2 \cdot PtCl_4$ , Smp. Sdp.  $167^\circ$  (korr.). *Pt-Doppelsalz*,  $(C_8H_{15}N \cdot HCl)_2 \cdot PtCl_4$  aus der heißen, wäss. Lsg. in hell orangeroten, langen u Nadeln aus, welche in der Kälte zerfallen und sich in nähernd quadratischer, roter Täfelchen verwandeln.

Richard Willstätter und Fritz Iglauder. Über tropinon. [XIII. Mitteilung über „Ketone der Tropingru erhielten durch Einw. von Ameisensäureester auf Trop *methylentropinon*, welches beim Behandeln mit  $NH_2OH$  in das *Hydroxylamid* und nicht in das Oxim des wahren F übergeht. Mit Essigester verbindet sich das Tropinon von *Acetyltropinon*. *Oxymethylentropinon*,  $C_9H_{13}NO_2$ , m säureesters in Ggw. von metallischem Na bzw. A.-freie Farblose, harte, zu Rosetten vereinigte, dreikantige, 1 enthaltende Lamellen, all. in W., schwer l. in Chlf., F

<sup>1)</sup> Patentbl. 21, 1561. — <sup>2)</sup> Daselbst 19, 226 (1898). 1170—1176. — <sup>3)</sup> Daselbst, S. 359—365. Die früheren Mitteil 29, 393, 936, 1575, 1636, 2216, 2228; 30, 731, 2679; 31, 1202, JB. f. 1896, S. 222; f. 1897, S. 2335; f. 1898, S. 2211 und 22

128 bis 128,5° unter Zers. Es gibt mit  $\text{FeCl}_3$  in wäss. und alkoh. eine intensive rotviolette Färbung, red. Fehlingsche Lsg. in der ne, reagiert in wäss. Lsg. auf Lackmus neutral und bildet leicht Salze. *Pikrat*,  $\text{C}_{15}\text{H}_{16}\text{N}_4\text{O}_9$ , aus Büscheln mikroskopischer, flacher bestehende Flocken aus A., unscharf begrenzte Blättchen aus W., 177° unter Zers. *Anilid*,  $\text{C}_8\text{H}_{11}\text{NO} \cdot \text{CH} \cdot \text{NHC}_6\text{H}_5$ , in Büscheln ordnete, farblose, feine Nadeln aus A., ll. in A., Chlf., sehr schwer A., Bzl., Ligroin, Smp. 158°. *Hydroxylamid*,  $\text{C}_9\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_2$ , sehr leicht derliche Verb. *HCl-Salz*,  $\text{C}_9\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_2 \cdot \text{HCl}$ , farblose, glänzende chen oder viereckige Täfelchen aus A., sl. in W., Smp. 239° unter *Acetyltropinon*,  $\text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{NO}_2$ , leicht flüssiges, alkalisch reagierendes bt mit  $\text{FeCl}_3$  eine intensive rotviolette Färbung. *Pt-Doppelsalz*,  $(\text{C}_{15}\text{H}_{15}\text{NO}_2 \cdot \text{HCl})_2 \cdot \text{PtCl}_4$ , ziegelroter, kristallinischer Niederschlag. *Trosemicarbazon*,  $\text{C}_9\text{H}_{16}\text{N}_4\text{O}$ , längliche, sechsseitige Täfelchen aus A., W., ziemlich schwer l. in Chlf., sehr schwer l. in Ä., Smp. unscharf bis 213°.

Wt.

Richard Willstätter und Adolf Bode. Über Alkalisalze von oketonen. [XIV. Mitteilung über „Ketone der Tropingruppe“]¹). — eigigten, daß *Tropinon* und ebenso andere Amidoketone, so z. B. Triamin, N-Methylgranatonin (Pseudopelletierin), ein Dimethylamidoon unter der Einw. der Alkalimetalle in Ggw. indifferenten Lösungs-, ferner sogar mit Ätzalkalien unter gewissen Bedingungen Alkalilieferern. Dieselben ähneln in ihren Eigenschaften und ihrem Verim im großen Ganzen dem Natriumcampher und den von E. Beckund Th. Paul²) untersuchten Na-Salzen einer Reihe von Ketonen Aldehyden. *Natriumtropinon*,  $\text{C}_8\text{H}_{12}\text{NNaO}$ , schwach gelblich ges, feines Pulver, so gut wie unl. in Ä., Bzl., Ligroin, zieht aus der mit größter Begierde Feuchtigkeit und  $\text{CO}_2$  an. K-Salz gleicht Na-Salz. Im Anschluß hieran teilten Vff. noch mit, daß das nach angaben von R. Willstätter und W. Müller³) durch Oxydation Ecgonin mit  $\text{CrO}_3$  dargestellte *Tropinon* sich als optisch inaktiv en hat. Ebenso ließ sich das *Tropan* durch fraktionierte Kristalon des weinsäuren Salzes nicht in die aktive Komponenten zer-

Wt.

Frank Shedden. Die Zusammensetzung von Berberinphosphat⁴). durch Umsetzung von Berberinaceton mit  $\text{H}_3\text{PO}_4$  oder von Monorinsulfat mit Calciumphosphat erhält man *Berberinphosphat*,  $\text{C}_{20}\text{H}_{17}2\text{H}_3\text{PO}_4$ , mit wechselndem Kristallwassergehalt. Die Bestimmung berberins geschah durch Fällern mit  $\text{PtCl}_4$ .

Tr.

J. Troeger und O. Linde. Über alkylthiosulfonsaure Salze von ischen Basen⁵). — Vff. erhielten durch Umsetzung von Benzol-, ol-,  $\alpha$ - und  $\beta$ -naphtalinthiosulfonsauren Salzen mit Salzen von ischen Basen eine Reihe prächtig kristallisierender, meist sehr r l. alkylthiosulfonsaurer Salze von diesen organischen Basen. *Alkylthiosulfonsaures Berberin*,  $\text{C}_{20}\text{H}_{17}\text{NO}_4 \cdot \text{C}_7\text{H}_7\text{SO}_2\text{SH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ , aus

¹) Ber. 33, 411—416. — ²) Ber. 22, 912; JB. f. 1889, S. 1519; Ann. 266, 1; JB. f. 1891, S. 1473; Ann. Chem. 289, 71; JB. f. 1895, S. 943. Ber. 31, 2655; JB. f. 1898, S. 2238. — ³) Pharm. J. [4] 11, 89—90; Chem. Centr. 71, II, 538. — ⁴) Arch. Pharm. 238, 4—8.



Berberinhydrochlorid mit *p*-toluolthiosulfonsaurem Kalium, schöne, chromgelbe Kristalle. *p*-naphthalinthiosulfonsaures Berberin,  $C_{20}H_{17}NO_4 \cdot C_6H_5SO_2SH$ , Kristallnadeln, sehr schwer l. in W. Die quantitative Fällung dieses Salzes wurde unter Anwendung der Umsetzung des naphthylthiosulfonsauren Salzes mit J zu einer quantitativen, titrimetrischen Bestimmung des Berberins benutzt. Benzolthiosulfonsaures Berberin, feine, eigelbe Kristallnadeln aus W.  $\alpha$ -naphthalinthiosulfonsaures Berberin, gelbe Kristalle. *p*-toluolthiosulfonsaures Morphin,  $C_{17}H_{19}NO_3 \cdot C_7H_7SO_2SH$ , feste, kompakte Kristalle aus W. Benzolthiosulfonsaures Morphin, glänzende Kristallnadeln.  $\beta$ -naphthalinthiosulfonsaures Morphin, weißes, undurchsichtiges Pulver. *p*-toluolthiosulfonsaures Strychnin,  $C_{21}H_{22}N_2O_4 \cdot C_7H_7SO_2SH$ , glänzende Kristallblättchen aus W. W.

H. M. Gordin. Über die Alkaloide von *Ceanothus americanus*<sup>1)</sup>. — In *Ceanothus americanus* hatte Gerlach, indem er das Extrakt dieser Wurzel mit angesäuertem W. ausschüttelte, ein Alkaloid nachgewiesen, das nach Vf. kein einheitliches chemisches Individuum darstellt. Das Rohalkaloid erweicht bei 170° und ist bei 190° völlig geschmolzen, doch läßt sich sein Smp. durch wiederholtes Lösen in heißem A. bis auf 249° erhöhen. Löst man das beim Abkühlen einer heißen alkoh. Lsg. abgeschiedene Alkaloid in angesäuertem W., filtriert und fällt dann die Lsg. mit  $NH_3$ , so gelangt man zu einem schneeweißen Prod., das nach dem Trocknen in Ä. fast unl. und in A. wenig l. ist. Dieses Prod. schm. bei 255° und bildet ein in A. sehr schwer l. Pikrat. Wird die Mutterlauge, die bei obiger Behandlung mit A. sich ergibt, mit angesäuertem W. stark verd. und die filtrierte Fl. mit  $NH_3$  gefällt, so erhält man eine in A. und Ä. l. Substanz vom Smp. 200°, die ein in A. ll. Pikrat liefert. Es ist somit das von Gerlach als *Ceanothin* bezeichnete Alkaloid eine Mischung einer in A. l. und einer in Ä. unl. Verb., die Vf. zu trennen beabsichtigt. Versuche, das Alkaloid oder eines seiner Derivate kristallinisch zu erhalten, schlugen fehl. Es bildet ein Pt-, Au-Salz, ein Acetyl- sowie Benzoylderivat und absorbiert Br. Eine heiße Lsg. vom Alkaloid in Bzl. oder  $CCl_4$  gelatiniert beim Erkalten. In W. ist das Alkaloid unl. sein Acetat ist weniger l. als sein Hydrochlorid oder Sulfat, durch Neutralsalze wird es ausgesalzen. Tr.

Paul Murrill und J. O. Schlotterbeck. Die Alkaloide von *Bocconia cordata* [*Macleya cordata*<sup>2)</sup>]. — Die in allen Tln. der Pflanze, besonders aber in den Rhizomen enthaltenen Alkaloide werden gewonnen, indem man die mit  $NH_3$  durchfeuchtete Droge im Luftstrom trocknet und im Percolator heiß mit Chlf. auszieht. Den harzigen Abdampfrückstand dieser Chlf.-Auszüge behandelt man wiederholt mit verd. Essigsäure, engt die alkaloidhaltige filtrierte Fl. auf ein geringes Vol. ein, säuert stark mit  $H_2SO_4$  an und schüttelt mit Chlf. aus. Die hierbei abgeschiedenen Sulfate zerlegt man mit  $NH_3$  und schüttelt mit Ä. aus. Beim Abdunsten gibt die äth. Lsg. opake Warzen von Protopin,  $C_{20}H_{17}NO_5$ , Smp. 204°, sowie durchscheinende Prismen von *Betahomocleidonin*,  $C_{21}H_{21}NO_5$ , Smp. 158,5°. Die Kristalle der erstgenannten Verb. sucht man mechanisch aus, kocht sie mit A. aus und reinigt sie durch Um-

<sup>1)</sup> Pharm. Rev. 18, 266—268. — <sup>2)</sup> Pharm. J. 65, 34—35; Ref. Chem. Centr. 71, II, 387—388.



lisieren aus A. + Chlf. Das Betahomochelidonin wird erst aus Essig-Ä. umkristallisiert. Die Mutterlaugen geben noch Mengen von Protopin. Neben Betahomochelidonin wird noch *Chelerythrin*, ( $C_{21}H_{17}NO_4 + C_2H_5OH$ ), erhalten, das infolge seiner Löslichkeit in Essig-Ä. sich von ersterer Verb. trennen läßt und Aggregate bildet. *Sanguinarin* scheint nur in sehr geringer Menge vorhanden zu sein.

Tr.

Paul Murrill und J. O. Schlotterbeck. Beitrag zur Kenntnis der Chinaalkaloide aus *Bocconia cordata*<sup>1)</sup>. — Vff. wiesen in den Rhizomen von *Bocconia cordata* das Vorhandensein von *Protopin*, *β-Homochelidonin* und *Chelerythrin* nach. Das Vorhandensein von *Sanguinarin* konnte mit Sicherheit nachgewiesen werden. *Protopin*,  $C_{20}H_{19}NO_5$ , weiße, körnige Konglomerate oder durchsichtige, monokline Prismen aus A.-Chlf., frisch gefällten Zustände in Ä. sl., im kristallinischen Zustande in Ä. äußerst wl., Smp. 208° (korr.). *β-Homochelidonin*,  $C_{21}H_{21}NO_4$ , zu Warzen gruppierte, farblose, nadelige Kristalle, sl. in Chlf., l. in Essigester, Smp. 158,5° (korr.). *Chelerythrin*,  $C_{21}H_{17}NO_4 \cdot C_2H_5OH$ , farbige Kristalle aus Essigester, rosettenförmig angeordnete prismatische Kristalle aus einem Gemisch von Essigester und A., welche je Mol. 1 Mol. Kristall-A. enthalten, Smp. 203°. Wt.

J. O. Schlotterbeck. *Adlumia cirrhosa*, eine neue Protopin enthaltende Pflanze<sup>2)</sup>. — Vf. isolierte aus der zu den Fumariaceen bzw. zu den Papaveraceen gehörenden *Adlumia cirrhosa* ein Alkaloid in weißen, körnigen oder farblosen, glänzenden, monoklinen Prismen, fast unl. in Ä. und P.-Ä., schwer l. in A., sehr wl. in Ä., ll. in Chlf., Smp. 207°. Es färbt sich mit konz.  $H_2SO_4$  rot bis gelblich rot, mit konz.  $HNO_3$  in der Wärme gelb, mit Erdmanns Reagens schön blauviolett. *Ammoniumsalz*, dunkelgelbe Sphärokristalle. *Au-Doppelsalz*, rotbraune, büschelartige Büschel. Das Alkaloid ist identisch mit dem aus *Bocconia cordata* isolierten *Protopin*, welches wieder mit dem in den Fumariaceen vorkommenden *Fumarin* wahrscheinlich identisch ist. Wt.

M. Vargas-Vergara. Chinarinde<sup>3)</sup>. — Vf. wies darauf hin, daß die von den kalten Anden aus Columbia herstammenden Chinarinden jetzt reicher an *Chinin* sind als früher, daß sie dagegen fast kein *Cinchonidin* mehr enthalten. Wt.

Ed. H. Skraup. Zur Konstitution der Chinaalkaloide. (VI. Mitteilung.) Die Überführung der Cincholoiponsäure in eine stickstofffreie Base. — Vf. wies nach, daß die *Cincholoiponsäure* die ihr von Königsbecker zugeschriebene Konstitution einer *Piperidin-3-methylsäure-4-äthylsäure* besitzt, indem er dieselbe in eine stickstofffreie Säure überführte, welche die Konstitution einer *Pentandisäure-2-methyl-3-äthylsäure* besitzt. *Di-cincholoiponsäure-Diäthylester*,  $C_8H_9NO_4(C_2H_5)_2(CH_3)_2$ , aus dem *Dimethylcincholoiponsäure-Diäthylester*<sup>5)</sup> durch Abspaltung von Wasser mittelst 50% iger KOH bei 60°, farblose Fl. von schwach aminartigem Geruch, schwer l. in W., Sdp.<sub>16</sub> 167 bis 168°, existiert in zwei isomeren Modifikationen. *Pt-Doppelsalz*,  $[C_{10}H_{15}NO_4 \cdot (C_2H_5)_2]_2 \cdot H_2PtCl_6$ .

Ber. 33, 2802—2807. — \*) Amer. Chem. J. 24, 249—253; Ber. 33, 2801. — \*) Chem. Soc. Ind. J. 19, 11—12. — \*) Wien. Akad. Ber. 109, 1—684. — \*) Monatsh. Chem. 17, 389; JB. f. 1896, S. 1771.

schimmernde Blättchen. *Dimethylcincholoiponsäure*,  $C_{10}H_{17}NO_4$ , entsteht bei der Darst. des Esters neben diesem, weiße, kleine Kristalle, ziemlich ll. in W., unl. in absolutem, sehr schwer l. in 50%igem A., Smp. 236 bis 287°. *Au-Doppelsalz*,  $C_{10}H_{17}NO_4 \cdot H Au Cl_4$ , hellgelbe, schimmernde Blättchen, ll. in sd., schwer l. in kaltem W., Smp. 201 bis 202° unter Gasentw. *Trimethylcincholoiponsäureesterjodid*, aus dem Dimethylcincholoiponsäureester mit  $CH_3J$ , wurde nicht in reinem Zustande isoliert. *Pt-Doppelsalz*,  $(C_{10}H_{17}NO_4)_2PtCl_6$ , matt orangefarbene, dünne Tafeln, sehr schwer l. in kaltem, ziemlich ll. in sd. W., Smp. 220 bis 222°. *Au-Doppelsalz*,  $C_{10}H_{17}NO_4 \cdot H Au Cl_4$ , gelbe, glänzende, dünne Blättchen, Smp. 196°. *Pentandisäure-2-methyl-3-äthylsäure*,  $C_8H_{15}O_6$ , durch Spaltung der Dimethylcincholoiponsäure mit KOH und synthetisch aus dem Methylglutaconsäureester mit Natriummalonsäureester, anscheinend scharfkantige Tafeln, welche nach Messungen von Ippen dem monoklinen Kristallsystem angehören, sll. in W., ziemlich ll. in Ä., sehr schwer l. in Bzl., Smp. 138,5 bis 140°. Von ihren Salzen wurde kein einziges kristallisiert erhalten. Die neutralen K-, Na- und  $NH_4$ -Salze sind zerfließliche Öle, sll. in W., schwer l. in A. Wl.

Wilhelm Königs. Überführung von China-Alkaloiden in Derivate des  $\gamma$ -Phenylchinolins<sup>1)</sup>. — Vf. hat seine früheren Mitteilungen<sup>2)</sup> über die Umwandlung des *Apocinchens* und des *Apochinens* in Derivate des  $\gamma$ -Phenylchinolins und die dabei sich bildenden Zwischenprodd. ergänzt. Das beim Erwärmen von salzsaurem Cinchonin oder Cinchonidin in Chlf.-Lsg. mit  $PCl_5$  entstehende Cinchoninchlorid bzw. Cinchonidinchlorid geht beim Kochen mit alkoh. KOH in *Cinchen*,  $C_{19}H_{20}N_2$ , über, welches sich beim Kochen mit konz. HBr (1,49) in das *Apocinchen*,  $C_{19}H_{19}NO$ , verwandelt. Der Äthyläther<sup>3)</sup> desselben wird mit verd.  $HNO_3$  zu *Äthylapocinchensäure* oxydiert, welche beim Kochen mit konz. HBr *Homapocinchen*,  $C_{17}H_{16}NO$ , liefert. Bei der Oxydation mit  $MnO_2$  und  $H_2SO_4$  dagegen liefert er 3 Prodd., das *Ketoäthylapocinchen*, die *Äthylapocinchensäure* und das *Lacton* einer *Äthylapocinchenoxyssäure*, welches letztere sich mit HJ und P leicht zu Homapocinchen red. läßt und beim Erwärmen mit  $BrONa$  in *Chinolinphenetoldicarbonsäure* übergeht. Bei der Oxydation des Homapocinchen-Äthylesters mit  $MnO_2$  und  $H_2SO_4$  entstehen 2 Prodd., das *Ketoäthylhomapocinchen* und die *Äthylhomapocinchensäure*. Das Ag-Salz der letzteren spaltet beim Erhitzen auf 280 bis 290°  $CO_2$  ab und liefert ein *Chinolinphenetol*,  $C_9H_8N \cdot C_6H_4OC_2H_5$ , welches durch konz. HBr zu dem dem Apocinchen zugrunde liegenden *Phenolchinolin*,  $C_9H_8N \cdot C_6H_4OH$ , verseift wird, das sich als völlig identisch mit dem von Besthorn, Jaeglé und Banzhaf<sup>4)</sup> synthetisch dargestellten  $\gamma$ -o-Phenolchinolin ( $\gamma$ -o-Oxyphenylchinolin) erwies. Das *Apochinen*,  $C_{19}H_{19}NO_2$ , welches analog dem Apocinchen aus dem Chininchlorid bzw. Conchinchlorid erhalten wird, ist anzusehen als *p*-Oxy- oder *Br-3-Oxyapocinchen*, d. h. als Apocinchen, in welchem der p-Wasserstoff im Benzolkern des Chinolinrestes durch OH ersetzt ist. Beim Erhitzen des Apochinens mit Chlorzinkammoniak wird dieses OH gegen die  $NH_2$ -

<sup>1)</sup> J. pr. Chem. [2] 61, 1—46. — <sup>2)</sup> Ber. 26, 713; 27, 900; JB. f. 1893, S. 1625; f. 1894, S. 1882. — <sup>3)</sup> Comstock und Königs, Ber. 20, 2674; JB. f. 1887, S. 2209. — <sup>4)</sup> Ber. 27, 3035; JB. f. 1894, S. 2088.

Gruppe vertauscht, und es entsteht das mit dem Amidoapocinchen isomere *Bz. 3-Amidoapocinchen*, welches durch Behandeln in absolut alkoh. Lsg. mit  $\text{NaNO}_2$  und dann mit Cu-Pulver<sup>1)</sup> in *Apocinchen* übergeführt wird. *Apocinchen*,  $\text{C}_{19}\text{H}_{19}\text{NO}$ , farbloses Kristallpulver, Smp. 209 bis 210°. *Nitroapocinchen*,  $\text{C}_{19}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_3$ , durch Eintragen von  $\text{NaNO}_2$  in die Eisessiglg. des Apocinchens, farblose Nadelchen, Smp. etwa 228° unter Zers. *Na-Salz*,  $\text{C}_{19}\text{H}_{17}\text{NaN}_2\text{O}_3 \cdot 1\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ , orangefarbene Kristallmasse. *Pt-Doppelsalz* ( $\text{C}_{19}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_3$ )<sub>2</sub> ·  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$ , orangegelbes Kristallpulver. *Amidoapocinchen*,  $\text{C}_{19}\text{H}_{18}(\text{NH}_2)\text{NO}$ , durch Red. der Nitroverb. mit Sn-Salz und konz. HCl, farblose Nadelchen, Smp. 220°, gibt zwei Reihen von Salzen: mit verd. Essigsäure und mit verd., zur völligen Lsg. nicht hinreichenden Mineralsäuren rotgefärbte, dagegen mit überschüssigen Mineralsäuren hellgelb gefärbte. *Isomeres Mononitroapocinchen*, durch Eintragen von Apocinchen in ein Gemisch von Eisessig und  $\text{HNO}_3$  (1,38), gallertartige Masse, all. in A., Chlf., schm. unter 100° unter Gasentw. *HCl-Salz*,  $\text{C}_{19}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_3 \cdot \text{HCl} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ , farblose, glänzende Blättchen. *Tetrahydroapocinchen*,  $\text{C}_{19}\text{H}_{22}\text{NO}$ , durch Reduktion von Apocinchen mit Sn und HCl, hellgelbe, harzige Masse. *Diacetyltetrahydroapocinchen*,  $\text{C}_{23}\text{H}_{27}\text{NO}_3$ , farblose Nadelchen, all. in Chlf., ll. in A., Ä., Bzl., Smp. 133 bis 135°. *Ketoäthylapocinchen*,  $\text{C}_9\text{H}_5\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_5(-\text{OC}_2\text{H}_5, -\text{COCH}_3, -\text{C}_2\text{H}_5)$ , farblose Würzchen, kaum l. in W., ll. in A. und Ä., Smp. 104 bis 106°, geht beim Kochen mit konz. HBr (1,49) in Homapocinchen über. *Lacton der Äthylapocinchenoxysäure*,  $\text{C}_9\text{H}_5\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_5(-\text{OC}_2\text{H}_5, -\text{CO}-\text{O}-\text{CH}-\text{CH}_3)$ , farblose Kriställchen, schwer l. in W., Ä., ziemlich ll. in sd. A., Smp. 212 bis 213°, gibt beim Kochen mit konz. HBr das *Lacton der Apocinchenoxysäure*,  $\text{C}_9\text{H}_5\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_5(-\text{OH}, -\text{CO}-\text{O}-\text{CH}-\text{CH}_3)$ , farblose, verfilzte Nadelchen, Smp. gegen 274°, und beim Behandeln mit  $\text{BrONa}$  *Chinolinphenetoldicarbonsäure*,  $\text{C}_9\text{H}_5\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_5(-\text{OC}_2\text{H}_5, -\text{COOH}, -\text{COOH})$ , voluminöse, weiße Kristalle. *K-Salz*,  $\text{C}_{19}\text{H}_{18}\text{NO}_5\text{K}_2$ , seidenglänzende, farblose Nadeln. *Na-Salz*, farblose Kristallkrusten. *Ag-Salz*, kaum l. Niederschlag. *Anhydrid*,  $\text{C}_{19}\text{H}_{18}\text{NO}_4$ , mittels Acetylchlorids, farblose, feine, verfilzte Nadeln, Smp. 210 bis 211°. *Ketoäthylhomapocinchen*,  $\text{C}_9\text{H}_5\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_5(-\text{OC}_2\text{H}_5, -\text{COCH}_3)$ , farblose Kristalle, ll. in A. und Ä., kaum l. in W., Smp. 107 bis 109°. *Pt-Doppelsalz*, ( $\text{C}_{19}\text{H}_{17}\text{NO}_3$ )<sub>2</sub> ·  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$ , schöne, lange, rötlichgelbe, büschelförmig vereinigte Nadeln. *Äthylhomapocinchensäure*,  $\text{C}_9\text{H}_5\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_5(-\text{COOH}, -\text{OC}_2\text{H}_5)$ , Smp. 253 bis 254°. *Chinolinphenetol*,  $\text{C}_9\text{H}_5\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4(\text{OC}_2\text{H}_5)$ , farblose, zu Büscheln vereinigte Nadeln, kaum l. in W., ll. in A., Ä. Smp. 80 bis 81°. *Chinolinphenol*,  $\text{C}_9\text{H}_5\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})$ , Smp. 207 bis 208°. *HCl-Salz*, sternförmig gruppierte, gelbe, glänzende Kriställchen, Smp. gegen 260°. *HBr-Salz*, federartig angeordnete, gelbe Kriställchen, Smp. 274°. *Bz-3-Amidoapocinchen*,  $\text{NH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{N} \cdot \text{C}_{10}\text{H}_{11}(\text{OH})$ , Kristallkrusten, Smp. 229 bis 230°. *HCl-Salz*, goldgelbe Kriställchen. *Bz-3-Amidoäthylapocinchen*,  $\text{NH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{N} \cdot \text{C}_{10}\text{H}_{11}(\text{OC}_2\text{H}_5)$ , mittels Jodäthyls in alkalisch-alkoh. Lsg., wenig gefärbte Kriställchen, ll. in A., Ä., Chlf., Bzl., Smp. 148 bis 150°. *Dihydrocinchen*<sup>2)</sup>,  $\text{C}_{19}\text{H}_{22}\text{N}_2$ , findet sich in den Mutterlaugen vom Apocinchen, farblose

<sup>1)</sup> S. Gattermann, Ber. 23, 1219; JB. f. 1890, S. 1055. — <sup>2)</sup> Königs, Ber. 27, 1504; JB. f. 1894, S. 1885.

Kristalle, Smp. 145°. *Pt-Doppelsalz*,  $C_{10}H_{22}N_2 \cdot H_2PtCl_6$ , gelbrotes, aus mikroskopischen Täfelchen bestehendes Pulver, schm. noch nicht bei 265°. *Pikrat*, Smp. 197°. Beim Erhitzen mit 25%iger wäss.  $H_3PO_4$  spaltet das Dihydrocinchen sich nach der Gleichung:  $C_{10}H_{22}N_2 + 2H_2O = C_{10}H_9N + C_9H_{17}NO_2$  in Lepidin und Cincholoipon. Wt.

A. Kreidmann in Altona a. E. Verfahren zur Herstellung eines leicht löslichen caffein- und chininhaltigen Präparates. [D. R.-P. Nr. 106496]<sup>1)</sup>. — *Salzsaures Chinin* und freies *Caffein* werden unter Vermeidung höherer Temperaturen in W. gelöst und die konz. Fl. der Kristallisation bei gewöhnlicher Temperatur überlassen. Die Lsg. des Präparates in W. oder Öl soll für sich oder in Verb. mit stark wirkenden Alkaloiden in der Therapie insbesondere zu Subcutaninjektionen verwendet werden. Oett.

B. H. Paul und A. J. Cownley. Chininhydrochlorid und Coffein<sup>2)</sup>. — Mit dem Namen Basicin ist von Kreidmann eine Verb. bezeichnet worden, die durch Zusammenschmelzen von 2 Tln. Chininhydrochlorid mit 1 Tl. Coffein entsteht und andere physikalische Eigenschaften besitzt als die einzelnen Bestandteile, vor allem aber viel leichter l. ist in W. als die Bestandteile. Vff. zeigen nun, daß auch dieses Zusammenschmelzen noch nicht einmal nötig ist, sondern daß auch ein Gemenge der beiden Bestandteile im Verhältnis 2:1 sich in ihrem eigenen Gewichte W. bei leichter Erwärmung löst und auch beim Abkühlen gelöst bleibt. Tr.

Prunier. Über das Glycerinphosphat des Chinins<sup>3)</sup>. — Neutrale und saure Glycerinphosphate des Chinins haben bisher in kristallinischem Zustande nicht erhalten werden können. Zu einem *basischen Glycerinphosphat des Chinins* gelangte Vf. nach folgender Methode. Zu einer Lsg. von Oxalsäure gibt man nach und nach eine gesättigte Lsg. von glycerinphosphorsaurem Ca, indem man von letzterem einen kleinen Überschuß anwendet, und fügt zu dem klaren Filtrat nach und nach einen geringen Überschuß von Chininhydrat, das in W. suspendiert ist. Die Fl. bleibt so lange stehen, bis sie Lackmus gegenüber alkalisch reagiert, dann erhitzt man, um das Salz zu lösen, und läßt das Filtrat erkalten. Aus letzterem erhält man das basische Salz in Nadeln, mit 5  $H_2O$  kristallisierend. Bei 60° bräunt sich das Salz und beginnt sich zu zers. Es enthält in 100 Tln. 70 Tle. Chinin, 19 Tle. Glycerinphosphorsäure und 11 Tle. W. Es löst sich in 600 Tln. kaltem und 100 Tln. sd. W., ist ll. in A., Glycerin und Säuren, weniger l. in Ä. und Chl. und schm. gegen 150°. Eine bestimmte Formel ließ sich bisher für dieses Salz noch nicht aufstellen. Tr.

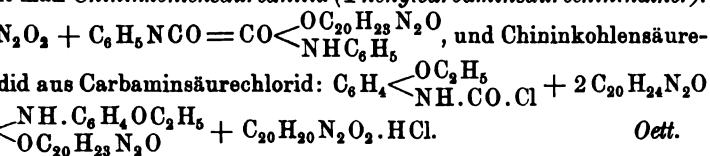
Prunier. Über das Glycerinphosphat des Chinins<sup>4)</sup>. — Vf. bespricht die Prüfung dieses Salzes auf Verunreinigungen und schlägt zur Bestimmung des Chinins und der  $H_3PO_4$  folgendes Verfahren vor. 2 g des Salzes bringt man mit 10 bis 15 ccm  $HNO_3$  in Lsg. und fällt das Chinin mit einer 6 g Alkali enthaltenden NaOH. Das abgeschiedene Chinin sammelt man, wäscht es, trocknet bei 110° und bringt es zur Wägung. In einem aliquoten Tl. der gesamten Fl. bestimmt man  $H_3PO_4$ .

<sup>1)</sup> Patentbl. 21, 214. — <sup>2)</sup> Apoth.-Zeitg. 15, 316. — <sup>3)</sup> J. Pharm. Chim. [6] 12, 272—276. — <sup>4)</sup> Daselbst, S. 309—312.

man mit  $\text{HNO}_3$  übersättigt, 2 bis 3 g Salpeter zuzufügt und zur Trockne dampft. Um eine weiße Asche zu erhalten, befeuchtet man die Asche mit  $\text{HNO}_3$  und bestimmt in der geschmolzenen Masse die Asche. Einen anderen Tl. der Fl. kocht man mit  $\text{NaOH}$ , um das Chinin aus der Lsg. noch enthaltene Chinin zu fällen, sammelt dasselbe und entfernt die letzten Reste des Alkaloids durch Ausschütteln mit Ä. oder Benzol. Das gesamte Alkaloid wird dann nach dem Waschen und Trocknen in Ä. gelöst. Ein Teil des in obigem Salze enthaltenen Chinins ist direkt durch Kälte durch  $\text{NaOH}$  fällbar, der andere Tl., der in Form eines Oils vorliegt, erst nach der Verseifung mit überschüssigem Alkali in Ä. löslich.

Tr.

Reinigte Chininfabriken, Zimmer und Co., G. m. b. H. in Leipzig. Bericht a. M.-Sachsenhausen. Verfahren zur Herstellung von Substitutionsprodukten des Chininkohlensäureamids. [D. R.-P. Nr. 109259]¹). Durch Einw. von Chinin oder anderen Chinaalkaloiden auf substituierte Isocyanate oder auf substituierte Carbaminsäurechloride erhält man Substitutionsprodukte der Chininkohlensäureamids, welche kaum einen Geschmack haben und wie ihre Salze in der Medizin Verwendung finden sollen. Man erhält man Chininkohlensäureanilid (Phenylcarbaminsäurechininäther):



Chininum lygosinatum²). — Dieses Chininsalz wird durch Umsetzung von Natriumlygosinat,  $\text{C}_6\text{H}_4(\text{ONa})\text{CH}:\text{CH}.\text{CO}.\text{CH}.\text{C}_6\text{H}_4(\text{ONa})$ , mit Chininsalzen gewonnen und enthält an Stelle der Chininreste zwei mal den Chininrest  $\text{C}_{20}\text{H}_{25}\text{O}_2\text{N}_2$ . Das Präparat bildet ein weißes, schwach aromatisch riechendes Pulver vom Schmelzpunkt 140°. Durch Säuren und Alkalien wird es zers. In W. ist es unlöslich, in A. bis auf 15 Proz., in Öl bis auf 5 Proz. l., Bzl. und Ä. lösen es leicht, von Ligroin wird es schwer gelöst. Es besitzt eine tödliche Wirkung und dürfte sich bei der Wundbehandlung in Form von Gaze, Salbe und Streupulver eignen. Entdeckt ist dieses Salz von Fabinyi, bakteriologisch geprüft von Filep. Tr.

von v. Miller und G. Rohde. Beiträge zur Kenntnis der Chinine³). — Vff. suchten eine Entscheidung zwischen den in Frage kommenden beiden Cinchomin- und Cinchotoxin-Formeln dadurch herbeizuführen, daß sie die Einw. von überschüssigem Amylnitrit auf Cinchotoxin in Ggw. von Na-Äthylat studierten. Dabei entsteht, wie Josef v. Meibohm fand, keine Diisonitroverb., sondern eine Nitrosoisonitroverb., deren Formeln mit nur zweigliedriger Brücke zwischen Chinolin- und Cincholidkern der Vorzug zu geben ist. Das bei der Einw. von nur Amylnitrit auf Cinchotoxin in Ggw. von Na-Äthylat entstehende Isocinchotoxin zeichnet sich durch seine Fähigkeit aus, eine Reihe von Nitroverbindungen zu bilden. Bei der Einw. von Jodmethyl gibt es ein Salz zu erwartende HJ-Salz, sondern ein Prod., das den Charakter



eines quaternären Jodmethylats besitzt und beim Beh. Äthylat eine Verb. liefert, welche mit dem *Isonitroso* identisch zu sein scheint. Wie Ernst Fussenegger sich das *Chinotoxin* dem Cinchotoxin in allen Beziehungen, und König zeigte, daß das gleiche auch Spaltungsprod. des *Cinchotins* gilt, welches in der gleiche das *Cinchotoxin* und das *Chinotoxin* erhalten wird. J. Brunner noch die völlige Identität des *Cinchotoxins* *nicins* von Pasteur<sup>1)</sup> nach. *Isonitrosocinchotoxin*,  $C_{19}H_{21}N_3O_2$ , Kristallwarzen, Smp. 169 bis 170°. *HCl-Verb.*,  $C_{19}H_{21}N_3O_2$  *Essigsäureverb.*,  $C_{19}H_{21}N_3O_2 \cdot CH_3COOH$ , Smp. 200°.  $C_{19}H_{21}N_3O_2 \cdot CH_3J$ , Prismen und plattenförmige, zu D. Kristalle aus Methyl-A., Smp. 235°. *Nitrosoisonitrosocinchotoxin*,  $N_4O_3$ , dicke, kleine Prismen aus A. oder Aceton, Smp. Liebermannsche Nitrosork. *Chinotoxin*, durch 32-Kochen von Chinin mit Essigsäure und W., gelblichbraun lissierendes Öl, erwies sich als völlig identisch mit dem Pasteur<sup>2)</sup>. Beim Behandeln desselben mit p-Br wurden drei verschiedene Kristallausscheidungen erhalten: schm. Wäzchen, feine gelbe Nadelchen und weiße Wäzchen. Ersteren stellen wahrscheinlich die geometrisch isomeren Hydrazons,  $C_{26}H_{29}N_4BrO$ , dar. *Nitrosochinotoxin*,  $C_{20}H_{23}N_3O_3$ , Nadelchen, Smp. 94°. *Hydrazon*,  $C_{26}H_{29}N_5O_3$ , Smp. 1. *Nitrosoverb. des Chinotoxins*,  $C_{20}H_{22}N_4O_4$ , große, wasserfreie, aus A., Smp. 186°. *Methylchinin*, durch Methylierung sirupöses Öl. *Jodmethylat des Methylchinins*,  $C_{22}H_{29}N_2O$ , wasserfrei oder mit 1 Mol. Kristallwasser, Smp. 180°. *toxin*,  $C_{20}H_{23}N_3O_3$ , gelbliche, konzentrisch gebaute Wäzchen bis 170°. *HCl-Verb.*, große, tafelförmige Kristalle, Smp. *säureverb.*, weißer, kristallinischer Niederschlag. *Jodmethylat*,  $N_3JO_3$ , Smp. 175°, geht beim Behandeln mit Na-Äthylat über, welche die empirische Zus. eines *methylierten Isonitroso* besitzt. Dieselbe ist ein gelblicher, amorpher, zwischenschm. Körper und gibt ein bei 169 bis 170° schm. Jodmethylat  $N_3JO_3$ , das sich mit dem Jodmethylat der *Isonitroso* chinins völlig identisch erwies.

Rud. Wegscheider. Über die Umlagerung des Cinchonins. Beitrag zur Theorie der katalytischen Wirkung<sup>4)</sup>. — Bei Lagerung des *Cinchonins* durch Halogenwasserstoffsäure, daß aus dem von Skraup nachgewiesenen konstanten Verhältnis sich ergibt, daß die beiden bei der Einw. von Halogenwasserstoffsäuren auf *Cinchonin* eintretenden Rkk. (Anlagerung und Nebenrkk. sind, an welchen dieselben Stoffe im gleichen Maße beteiligt sind. Man kann annehmen, daß nicht dissoziierte Halogenwasserstoffsäure addiert wird und daß die Umlagerung durch katalytisch beschleunigt

<sup>1)</sup> JB. f. 1853, S. 473. — <sup>2)</sup> Ber. 28, 1070; JB. f. 1895, S. 1853, S. 473. — <sup>3)</sup> Wien. Akad. Ber. 109, II b, 248—274; Zeitschr. 34, 290—311.



Umlagerungs- und der Umlagerungsrk. kann ein ursächlicher Zusammenhang angenommen werden auf Grund einer atomistisch-kinetischen Vorstellung, welche auch mit der Unabhängigkeit des Umwandlungsverhältnisses von der Temperatur im Einklang steht. Katalytische Umlagerungen in homogener Lsg. lassen sich durch die Annahme erklären, daß bei jeder chemischen Rk. eine kontinuierliche Folge von Zwischenzuständen durchlaufen wird und daß der Katalysator, indem er mit den reagierenden Körpern in Wechselwirkung tritt, die Art der Zwischenzustände derart verändert, daß die Rk. ermöglicht oder begünstigt wird.

Wt.

H. Skraup, H. Copony und G. Medanich. Zur Konstitution des  $\beta$ -Isocinchonins<sup>1)</sup>. — Vff. stellten das  $\beta$ -Isocinchonin nach dem Verfahren von O. Hesse<sup>2)</sup> durch Einw. von konz.  $H_2SO_4$  auf Cinchonin dar, welches in Form von Prismen oder Nadeln aus Ä. als  $HBr$ -Salz des Hydrobromcinchonins,  $C_{19}H_{23}BrN_2O$  ( $HBr$ )<sub>2</sub>, mittelst  $HBr$ , ungefärbte, derbe, rhombische Prismen, schwer l. in Ä., leichter in W., Smp. 242°. Hydrobromcinchonin,  $C_{19}H_{23}BrN_2O$ , aus dem  $HBr$ -Salz mit  $NH_3$ , Smp. 174°, welches sich als identisch mit dem Hydrobromcinchonin. Jodmethyl- $\beta$ -Isocinchonin,  $C_{19}H_{22}N_2O \cdot CH_3J$ , durch Erhitzen der Base in methylalkoholischer Lsg. mit  $CH_3J$  im geschlossenen Rohre, farblose Kristalle, Smp. 232,5°. Jodmethyl- $\beta$ -Isocinchoninjodhydrat,  $C_{19}H_{22}N_2O \cdot HJ \cdot H_2O$ , durch Umsetzung des Jodmethylsalzes mit  $KJ$ , farblose Nadeln, Smp. 217°, gibt beim Erhitzen in wässriger Lsg. von Methylalkohol und  $CH_3J$  im geschlossenen Rohre eine jodwasserstoffsäure  $\beta$ -Isocinchoninmethyljodid,  $C_{19}H_{22}N_2O \cdot HJ \cdot CH_3J$ , in Form von Nadeln, Smp. 196°. Aus dem Salze die Base abzuscheiden, gelingt nicht. Hiernach bildet das  $\beta$ -Isocinchonin zwei isomere, quaternäre, dimethylverbb. und ist also, ebenso wie das Cinchonin, eine zwitterartige Base. Phenylhydrazin wirkt auf das  $\beta$ -Isocinchonin ebenso wie auf das Cinchonin. Beim Erhitzen in Gestalt des sauren Salzes lagert das  $\beta$ -Isocinchonin sich in das  $\beta$ -Isopseudocinchonin,  $C_{19}H_{22}N_2O$ , um, welches mit Phenylhydrazin nicht reagiert, aber ein saures und ein saures und ein neutrales  $HJ$ -Salz bildet und beim Behandeln mit konz.  $HJ$  eine all. amorphe und sehr zersetzliche Verb. liefert. Saures  $HJ$ -Salz,  $C_{19}H_{22}N_2O \cdot HCl \cdot 3H_2O$ , große, derbe Kristalle. Saures  $HJ$ -Salz,  $C_{19}H_{22}N_2O \cdot (HJ)_2 \cdot 3H_2O$ , schöne, große, meist strahlig angeordnete, stark hygroskopische Kristalle, l. in W. und Ä., Smp. 163,5 bis 164°. Neutrales  $HJ$ -Salz,  $C_{19}H_{22}N_2O \cdot HJ \cdot 2H_2O$ , feine Prismen aus W. Oxydation des  $\beta$ -Isocinchonins mit  $CrO_3$  entsteht neben Cinchonin eine  $\beta$ -Isomerochin genannte Verb., welche zwar die gleiche Konstitution besitzt wie das bei der Oxydation des Cinchonins entstehende Merochin, aber mit demselben aber bestimmt nicht identisch ist. Die Base, sowohl das  $HCl$ -Salz sind amorph. Au-Doppelsalz,  $C_9H_{16}NO_2 \cdot AuCl_4$ , goldglänzende Prismen, Smp. 180° unter Gasentw. Hierdurch wird festgestellt, daß bei der Umwandlung des Cinchonins in  $\beta$ -Isocinchonin die sogenannte zweite Hälfte des Mol. eine Umlagerung erfährt. Ob diese strukturell oder nur geometrisch vor sich geht, muß vorläufig entschieden bleiben.

Wt.

Zd. H. Skraup und R. Zwerger. Über  $\alpha$ - und  $\beta$ - — Vff. fanden, daß das  $\alpha$ - und  $\beta$ -Isocinchonin, ebenso cinchonin, HJ zu addieren vermögen, wonach in denselben, dem Cinchonin, eine Doppelbindung anzunehmen ist. D stehenden HJ-Additionsprodd. erwiesen sich als völlig idemjenigen des Cinchonins. Bei der Oxydation mit  $\text{KMnO}_4$ ,  $\beta$ -Isocinchonin, ebenso wie das Cinchonin, von flüchtige Ameisensäure, wonach in ihnen auch die Vinylgruppe an. Während das Cinchonin, welches das O-Atom als Hydrox Acetylchlorid, Benzoylchlorid,  $\text{PCl}_5$ , Phenylisocyanat reag alle diese Rkk. bei dem  $\alpha$ - und  $\beta$ -Isocinchonin, weshalb das der OH-Gruppe in ihnen nicht erwiesen ist. Sie besitzen a Ketoeigenschaften, da sie nicht mit Phenylhydrazin rea besitzen sie aber, gleich dem Cinchonin, die Fähigkeit, b ihrer sauren Sulfate sich zu isomerisieren, wobei das  $\alpha$ -I zwei Basen, das  $\alpha$ -Isocinchonin und das  $\alpha$ -Isopseudocinchon während das  $\beta$ -Isocinchonin nur eine Base liefert. Bei liefern  $\alpha$ - und  $\beta$ -Isocinchonin neben Cinchoninsäure dem M liche Prodd. Saures jodwasserstoffsäures  $\alpha$ -Isohydrojodcincho .  $(\text{HJ})_3$ , aus dem sauren HJ-Salze des  $\alpha$ -Isocinchonins mit Gew. 1,7, gelbes Kristallpulver, sehr schwer l. in absolut in sd. W., Smp. 229 bis 230°.  $\alpha$ -Isohydrojodcinchonin, aus mit  $\text{NH}_3$ , feine Prismen, Smp. 162 bis 163°. Saures jodw  $\beta$ -Isohydrojodcinchonin, gelbe Kristalle, Smp. 229 bis 230°. cinchonin, Smp. 154°, ist in A. etwas leichter l. als die  $\alpha$ -V HCl-Salz des Cinchoninchlorids,  $\text{C}_{19}\text{H}_{21}\text{N}_2\text{Cl} \cdot \text{HCl}$ , ganz verfilzte Nadelchen, all. in W., etwas weniger in A., Smp. Cinchoninchlorid,  $\text{C}_{19}\text{H}_{21}\text{N}_2\text{Cl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , aus dem HCl-Salz mit  $\text{NH}_3$ , Smp. 82 und 72° im wasserfreien Zustande.  $\alpha$  chonin,  $\text{C}_{19}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}$ , wurde nicht kristallisiert erhalten, S reagiert nicht mit Phenylhydrazin. Neutrales HJ-Salz,  $\text{C}_{19}\text{H}_{21}\text{N}_2\text{O} \cdot \text{H}_2\text{O}$ , prismatische Tafeln, schwer l. in kaltem W., Smp. (korr.). Saures HJ-Salz, ll. in kaltem W. Oxalat,  $(\text{C}_{19}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O})_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , schöne, weiche Schüppchen, schwer l. in kaltem  $\alpha$ -Isocinchonin, konnte weder selbst, noch in Gestalt irge kristallisiert erhalten werden, gibt mit Phenylhydrazin ein l

Gordin und Prescott. Extraktion und Bestimmng v — Vff. extrahieren die Droge (25 g) im Soxhlet mit A. (98) zweistündigem Extrahieren wird der A. abdestilliert, der ö mit 10 ccm heißem W. aufgenommen und die nicht filtrierte trichter nach Zusatz von 2 bis 3 ccm P.Ä. geschüttelt. 20 Min. langem Stehen schwimmt dann das Öl auf eine Schicht, die man abfließen läßt. Man schüttelt dann wi 10 ccm W., trennt die wäss. Fl. und entfernt aus der wäss. Wasserbade den P.Ä. Dann gibt man die Fl. in den S zurück, fügt 2 bis 3 ccm P.Ä. hinzu und bringt die abgebe dem man wie vorher verfahren, mit der ersten wäss. Fl. z Waschen des Öles mit W. wird so lange wiederholt, bis i

<sup>1)</sup> Wien. Akad. Ber. 109, II b, 413—441. — <sup>2)</sup> Pharm. Re

mehr enthalten ist, was man durch Prüfung mit Mayers oder  
 rs Reagens feststellt. Die vereinigten wäss., trüben Fl. verd.  
 f 100 ccm, gibt 1 bis 2 g Talk zu, schüttelt kräftig und filtriert  
 in trockenes Filter. 80 ccm des klaren Filtrats werden hierauf  
 mit Chlf. ausgeschüttelt. Die Chlf.-Lsg. befreit man vom Chlf.  
 timmt dann das Colehicin gravimetrisch oder volumetrisch. Tr.

scoride Vitale und Cesare Stroppa. Beitrag zum chemisch-  
 gischen Studium des Coniins<sup>1)</sup>. — Vff. beschrieben das Verhalten  
 ins gegen Metallsalzlsgg. und verschiedene Reaktive und zeigten,  
 Identifizierung von Coniin sich auch folgende zwei neue Farb-  
 nutzen lassen: 1. Bringt man einige Tropfen einer Lsg. von  $\text{KMnO}_4$   
 n konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (200 g) auf etwas Coniin oder eines seiner Salze,  
 beim Umrühren mit dem Glasstabe die grüne Farbe der Lsg. in  
 ständige violette über, und 2. dampft man etwas Coniin mit einigen  
 konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ein, so erhält man einen dunkelgelben, aromatisch  
 nes Rückstand, der beim Zusatz einiger Tropfen KOH-Lsg. unter  
 nes charakteristischen Schierlingsgeruches ein rotbraunes Öl liefert.  
 eses Öl zur Trockne eingedampft, so hinterbleibt ein braunschwarzer  
 nd, der sich in konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  fast farblos löst, welche Lsg. auf  
 von wenig W. und  $\text{NH}_3$  im Überschuß sich gelb färbt. Wt.

mes J. Dobbie, Alex. Lander und Photios G. Paliatseas.  
 kaloide von *Corydalis cava*. Die Überführung des Corybulbins  
 dalin<sup>2)</sup>. — Das Corydalin,  $\text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{N}(\text{OCH}_3)_4$ , unterscheidet sich  
 n Corybulbin,  $\text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{NO}(\text{OCH}_3)_3$ , durch den Mehrgehalt einer  
 ruppe. Es enthält 4, das Corybulbin dagegen nur 3 Methoxyl-  
 n. Nach den Untersuchungen der Vff. enthält das Corybulbin eine  
 ppe und bildet eine Monoacetylverb.,  $\text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{N}(\text{OCH}_3)_3\text{O}(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})$ .  
 konz. HJ behandelt, liefern beide Alkaloide die gleiche Phenolverb.,  
 $\text{N}(\text{OH})_4$ . HJ. Durch Behandeln mit Jodmethyl und KOH in methyl-  
 Lsg. wird das Corybulbin in Corydalin übergeführt, und das so  
 e künstliche Corydalin erwies sich in seinen Eigenschaften und  
 als völlig identisch mit dem natürlichen Alkaloid. Wt.

artin Freund. Zur Kenntnis des Cotarnins<sup>3)</sup>. — Beim Eintragen  
 arnin in wasserfreie HCN oder beim Einleiten von HCN in eine  
 Cotarninlsg. erhält man Cyancotarnin<sup>4)</sup>, das leicht Jodmethyl auf-  
 unter Bildung von Cyanhydrocotarninmethyljodid. Dieses wird  
 alkali leicht in einen bei  $235^\circ$  schm. Körper,  $\text{C}_{14}\text{H}_{19}\text{N}_2\text{JO}_4$ , über-  
 , welcher bei weiterer Einw. von Alkali die Verb.  $\text{C}_{14}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_4$   
 Ebenso wie mit HCN reagiert das Cotarnin auch mit  $\text{H}_2\text{S}$  bzw.  
 unter Bildung von Cotarninsulfid bzw. Cotarninsuperoxyd. Cyan-  
 s,  $\text{C}_{13}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_3$ , prachtvolle Säulen aus A., ll. in Ä., Bzl., Chlf.,  
 , schwer l. in W., Smp. 95 bis  $96^\circ$ . HCl-Salz, kristallinische,  
 bei  $100^\circ$  unter Verlust von HCN in Cotarninchlorid übergehende  
 Cyanhydrocotarninmethyljodid,  $\text{C}_{14}\text{H}_{17}\text{N}_2\text{JO}_3$ , prachtvolle, derbe  
 e aus W., Smp. 204 bis  $205^\circ$  unter Zers. Cotarninsulfid,  $\text{C}_{24}\text{H}_{28}$   
 weiße Masse, schwer l. in A., Bzl., kaum l. in Ä. und Ligroin,

L'Orosi 23, 73—80; Ref. Chem. Centr. 71, II, 114—115. — <sup>2)</sup> Chem.  
 2, 299. — <sup>3)</sup> Ber. 33, 380—389. — <sup>4)</sup> Siehe auch Hantzsch und  
 Ber. 32, 3131; JB. f. 1899, S. 2306.





CO<sub>2</sub> absorbierende firnisartige Masse von eigentümlich honig-  
Geruch, die beim Stehen über H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> kristallinische Struktur  
entw. sll. in W. und A., ll. in Chlf. und Bzl., unl. in Ä. *HCl-Salz*,  
Nadeln vereinigte lange, farblose Nadeln. *Pb-Doppelsalz*, schön aus-  
geformte gelbrote Kristalle, die nach Messungen von Schwarzmann  
in regulärem System angehören. *HgCl<sub>2</sub>-Doppelsalz*, ll. in W. Außer-  
ordentlich das Cynoglossin mit Phosphorwolframsäure einen blaugrünen,  
schmutzig werdenden Niederschlag, mit Phosphormolybdänsäure einen  
schmutzig werdenden Niederschlag, mit Kaliumqueck-  
silberjodid lange, schwefelgelbe Nadeln, l. in A. und Ä., mit Kaliumwismut-  
jodid einen braunroten, kristallinischen Niederschlag, mit Jodjodkalium  
einen dunkelbraunen Niederschlag, mit Gerbsäure einen amorphen, bräun-  
lichen Niederschlag, mit AuCl<sub>3</sub> einen aus zierlichen Würfeln bestehen-  
den gelben Niederschlag. *Consolidin*, weiße, amorphe, harte, spröde  
Masse, unl. in W. und verd. A., unl. in Ä., Chlf., P.Ä., gibt mit Phosphor-  
wolframsäure einen gelblichgrünen, mit Phosphorwolframsäure einen  
schmutzig weißen, mit Kaliumquecksilberjodid einen ebenfalls schmutzig  
weißen, mit Kaliumwismutjodid einen orangegelben, mit Jodjodkalium  
einen gelben, mit Gerbsäure einen schmutzig gelben, amorphen Nieder-  
schlag. *Consolicin*, an der Luft zerfließliche und über H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> zu einem  
spröden Firnis eintrocknende gelbliche Masse von schwach alka-  
lischem und eigentümlich betäubendem Geruch, ll. in W., verd. A.,  
zl., unl. in Ä. und P.Ä. *HCl-Salz*, vollkommen farblose, vier-  
seitige strahlige Sterne, l. in Bzl. und Chlf., gibt mit HgCl<sub>2</sub> und PtCl<sub>4</sub>  
Doppelsalze.

Wt.

Rauwerda. Beitrag zur Kenntnis des Cytisins und seiner Alkyl-  
derivate. — Das aus Cytisus Laburnum durch Extraktion gewonnene  
reinholt man am besten durch Dest. im Vakuum. Sdp.<sub>2</sub> 218°,  
erstarrende, zum Teil in feinen Nadelchen sublimierende Verb.  
schmelzende Kristalle von prismatischem Habitus (aus A.)  $a:b:c = 0,6768$   
1,74, starke Dispersion der optischen Achsen für verschiedene  
Wellenlängen; mit thiophenhaltigem Nitrobenzol übergossen, gibt es  
eine violette Färbung. L. in W. von 16° 1:1,28, von 30° 1:0,51, in  
Ä. 15° 1:2,05, bei 30° 1:1,76, in CH<sub>3</sub>OH bei 15° 1:1,28, bei 30°  
1:1,21, in A. bei 8° 1:3,32, bei 26° 1:1,99, in Bzl. bei 17° 1:30,41,  
1:21,06, in Aceton bei 17° 1:12,91, bei 30° 1:9,20, in Essig-  
säure bei 18° 1:9,16, bei 30° 1:7,73.  $[\alpha]_D = -127^\circ 40'$  in 15% iger  
Essigsäure bei 12°, —  $101^\circ$  in 10% iger alkoh. Lsg. bei 15°, —  $63^\circ$  in  
der Chlf.-Lsg. bei 18°, —  $117^\circ 53'$  in 10% iger methylalkoh. Lsg.  
in wäss. Lsg. nimmt die Drehung bis zu einer Konz. von  
10% zu, fällt dann wieder bei höherer Konz. Beim Erhitzen mit  
Wasser im Rohr auf 100° entsteht *Methylcytisin*, durch Dest. im Vakuum  
erhaltene, lange, rhombische Säulen (aus A.), Tafeln mit 2 H<sub>2</sub>O (aus W.),  
in Chlf., A., Bzl.  $[\alpha]_D = 234^\circ 10'$  in 10% iger wäss. Lsg., —  $167^\circ$   
—  $160^\circ 10'$  (in Chlf.), —  $193^\circ 5'$  (in Methylalkohol). Die spezi-  
fische Drehung erreicht ihr Maximum bei etwa 25 Proz. *Äthylcytisin*,  
*Cetylcytisin*, feine, weiße Nadeln (aus A.), Smp. 55 bis 56°, ll.

Nederl. Tijdschr. Pharm. 12, 161—173; Ref. Chem. Centr. 71, II,



in A. und Chlf., unl. in W.,  $[\alpha]_D - 112^\circ$  in 5%iger —  $122^\circ 40'$  in 5%iger methylalkoh. Lsg.

A. Rauwerda. Beitrag zur näheren Kenntnis einiger seiner Alkylderivate<sup>1)</sup>. — Zum Nachweis des Vf. folgende Farbenrk: *Cytisin* und seine Salze färben gießen mit 1 Tropfen dinitrothiophenhaltigem Nitroben rot, welche Färbung reines Nitrobenzol nicht bewirkt schreibt er die Methyl-, Äthyl- und Cetylverb. des aus den Samen von *Cytisus Laburnum* L., schöne, farblose Säulen, welche nach Messungen von van Calcker dem rhombischen System angehören. *Methylcytisin*, wasserhelle gestreckte, prismatische Kristalle des rhombisch-hemimorph aus A. oder dünne, tafelförmige, beinahe farblose, wasserlösliche Kristalle aus W. Sowohl von dem *Cytisin* als auch von *cytisin* wurden die Löslichkeitsverhältnisse und das Oxydationsvermögen in verschiedenen Lösungsmitteln bestimmt. *Cetylcytisin*, kleine, farblose, nicht kristallisierende Fl. *Cetylcytisin*, kleine, A., l. in Chlf., absolutem A., Methylalkohol, unl. in W. (unkorr.).

F. M. Litterscheid. Verhalten des Cytisins, des Conhydrins zu Phenylsenfö<sup>2)</sup>. — Vf. stellte die *Phenylsenfölderivate* des *Cytisins*, *Carpäins* und *Conhydrins* dar durch Einwirkung des Senföls auf diese 3 Basen. *Cytisin-Phenylthioharnstoff*,  $C_{10}H_{11}NO_3S$ ,  $=S$ ,  $-NH-C_6H_5$ , farblose Prismen oder undurchsichtige Nadeln, unl. in kaltem W., wl. in kaltem A. und sd. W., ziehp. Smp.  $254^\circ$ . Als Nebenprod. entsteht noch *Phenylcarpän*,  $C_{10}H_{11}NO_3S$ ,  $=S$ ,  $-NH-C_6H_5$ , feine, weiße, mikrokristalline Büscheln angeordnete Nadeln, Smp.  $107^\circ$ . *Conhydrin-Phenylthioharnstoff*,  $C_{10}H_{11}NO_3S$ ,  $=S$ ,  $-NH-C_6H_5$ , farblose, spießig-blättrige Kristalle.

H. Pommerehne. Über das Damascenin, eine Base aus den Samen von *Nigella Damascena* L.<sup>3)</sup>. — Im Verfolg seiner Untersuchungen über das *Damascenin*<sup>4)</sup> stellte Vf. einige Salze desselben dar. *Damascenin*,  $C_9H_{11}NO_3$ , gut ausgebildete, schwach gelbliche, eigentümlich narkotisch riechende, derbe Prismen, Smp.  $26^\circ$ . *HCl-Salz*,  $C_9H_{11}NO_3 \cdot HCl \cdot H_2O$ , weißes Pulver, in W. und A., fast unl. in Chlf. und Ä., Smp.  $194^\circ$  bis  $195^\circ$ , inaktiv. *HBr-Salz*,  $C_9H_{11}NO_3 \cdot HBr \cdot 2H_2O$ , sehr schöne, tafelförmige, meist zu Drusen vereinigte Kristalle oder seidenglänzende Nadeln. *HBr-Salz*,  $C_9H_{11}NO_3 \cdot HBr$ , sehr schöne, durchsichtige Tafeln, Smp.  $117^\circ$  bis  $118^\circ$ . *Wasserfreies HBr-Salz*,  $C_9H_{11}NO_3 \cdot HBr$ , derbe, durchsichtige, zu Drusen gruppierte Nadeln, Smp.  $117^\circ$  bis  $118^\circ$ . *HJ-Salz*,  $C_9H_{11}NO_3 \cdot HJ$ , sehr schöne, durchsichtige, farblose Tafeln, Smp.  $112^\circ$  bis  $113^\circ$ . *Freies HJ-Salz*,  $C_9H_{11}NO_3 \cdot HJ$ , sehr schön ausgebildete, durchsichtige Tafeln, Smp.  $168^\circ$  bis  $169^\circ$ . *Nitrat*,  $C_9H_{11}NO_3 \cdot NO_3$ , sehr schöne, durchsichtige, farblose Tafeln, Smp.  $168^\circ$  bis  $169^\circ$ .

<sup>1)</sup> Arch. Pharm. 238, 477—486. — <sup>2)</sup> Daselbst, S. 487—490. — <sup>3)</sup> Daselbst, S. 531—555. — <sup>4)</sup> Daselbst 237, 475; JB. f. 1899, S. 475.



schüsselförmig gruppierte, derbe,  $H_2O$ -freie Nadeln oder große, dichte, 2 Moll. Kristallwasser enthaltende, bei 93 bis 95° schm. Nadeln. *Saures  $H_2SO_4$ -Salz*,  $C_9H_{11}NO_3 \cdot H_2SO_4$ , kleine, durchsichtige Tafeln aus absolutem A., Smp. 203 bis 205°. *Neutrales  $H_2SO_4$ -Salz*,  $(C_9H_{11}NO_3)_2 \cdot H_2SO_4$ , kleine, harte, durchsichtige, säulenförmige Nadeln, Smp. 183 bis 185°. *Pikrat*,  $C_9H_{11}NO_3 \cdot C_6H_5(NO_2)_3 \cdot OH$ , kleine, gelbliche Nadeln, Smp. 189 bis 190°. *Pt-Doppelsalz* ( $C_9H_{11}NO_3 \cdot HCl$ )<sub>2</sub>  $\cdot 4H_2O$ , Smp. 197 bis 198°. Das Damascenin scheint eine Methoxylgruppe zu enthalten und bei der Einw. von alkoh. KOH und von  $Na_2CO_3$  in Lösung zu Umlagerung zu erleiden, aber nicht verseift zu werden. *Damasceninmethyljodid*,  $C_9H_{11}NO_3 \cdot CH_3J \cdot 2H_2O$ , rein weiße Kristalle, Smp. 168 bis 170°. *Wasserfreies Damasceninmethyljodid*, gut ausgebildete Nadeln, Smp. 143 bis 145°. *Damasceninmethylchlorid*, kleine Nadeln, sl. in W. *Pt-Doppelsalz*,  $(C_9H_{11}NO_3 \cdot CH_3Cl)_2 \cdot PtCl_4$ , durchsichtige, rotbraune Nadeln, Smp. 181 bis 183°. *Au-Doppelsalz*,  $C_9H_{11}NO_3 \cdot CH_3Cl \cdot AuCl_3$ , gut ausgebildete, dunkelgelb gefärbte, durchsichtige, tafelförmige Nadeln oder große Nadeln, Smp. 153 bis 155°. *Damasceninmethyljodid* aus dem Jodmethylat mit  $AgNO_3$ , derbe, meist zu Drusen gruppierte Nadeln, Smp. 120 bis 121°. *HgCl<sub>2</sub>-Doppelsalz des Damasceninmethyljodids*, zarte, glänzende, zu Drusen gruppierte, bei 145 bis 148° erweichende und bei 158 bis 160° schm. Nadeln. Wt.

L. Greshoff. Untersuchungen über das Echinopsin, ein neues alkaloisches Alkaloid<sup>1)</sup>. — Vf. isolierte aus 15 verschiedenen Echinopsarten das *Echinopsin*. Neben demselben fanden sich in den Pflanzen geringere Mengen von  $\beta$ -*Echinopsin*, Smp. 135°, *Echinopsein* und *echinopsin*. *Echinopsin*,  $C_{11}H_9NO$ , entweder 1 Mol. Kristallwasser enthaltende rhombische Kristalle oder wasserfreie, federartig zusammengewachsene Nadeln, l. in 60 Tln. kaltem und 6 Tln. sd. W., in 10 Tln. Ä. und 10 Tln. Bzl., ist optisch-inaktiv und wirkt giftig, Smp. 175°. *HCl-Salz*,  $C_{11}H_9NO \cdot HCl \cdot 2H_2O$ , große, rhombische Kristalle. *Salz*, lange, 2 bis 8 Moll. Kristallwasser enthaltende Nadeln. *Salz*,  $C_{11}H_9NO \cdot HNO_3 \cdot 3H_2O$ , enthält 3 Moll. Kristallwasser. *Salz*,  $(C_{11}H_9NO)_2 \cdot C_2H_4O_2 \cdot 4H_2O$ , kristallisiert gut. *Pikrat*, gelber, kristallinischer Niederschlag, sehr schwer l. in W., schm. gegen 215°. *Doppelsalz*, ll. in sd. W., Smp. 204°. *HgJ<sub>2</sub>-Doppelsalz*,  $(C_{11}H_9NO \cdot HgJ_2)_2$ , Smp. 178°. *Verb. mit J*, kaffeebraunes, kristallinisches Pulver, Smp. 35°. Wt.

L. Greshoff. Phytochemische Studien. I. Über die Verbreitung der Alkaloide in der Familie der Kompositen<sup>2)</sup>. — Vf. hat von 150 von ihm untersuchten *Kompositenarten* 50 alkaloidhaltig gefunden. Das von ihm bisher untersuchte Alkaloid von Echinops Ritro, das *Echinopsin*,  $C_{11}H_9NO$ , kommt in den Früchten dieser Pflanze in einer Menge von 0,5 Proz. vor. Rhombische Kristalle, wl. in Ä., ll. in Chlf., sd. Bzl. in W., Smp. 152°, gibt mit  $FeCl_3$  eine blutrote Färbung. Von Salzen wurden dargestellt:  $C_{11}H_9NO \cdot HCl \cdot 2H_2O$ ;  $(C_{11}H_9NO)_2 \cdot H_2SO_4 \cdot 8H_2O$ ;  $C_{11}H_9NO \cdot HNO_3 \cdot 3H_2O$ ;  $(C_{11}H_9NO)_2 \cdot C_2H_4O_2 \cdot 4H_2O$

Bec. trav. chim. Pays-Bas 19, 360—363. — \*) Nederl. Tijdschr. Pharm. — 146; Ref. Chem. Centr. 71, I, 1297.

und  $(C_{11}H_9NO.HJ)_2.HgJ_2$ . Die Giftwirkung des *Ech* der einer Mischung von Strychnin und Brucin.

H. Beckurts. Über den Alkaloidgehalt javanischer — Während E. Ewers<sup>2)</sup> in *Granatrinden* südeuropäische einen Alkaloidgehalt von 0,5 bis 0,7 Proz. gefunden hatte denselben in *javanischen Granatrinden* zu 0,92 bis 0,98 I wesentlich höher, als er ihn in den frischen, südfranzösi rinden gefunden hatte.

Amé Pictet und B. Athanasescu. Über das Laudan zeigten, daß das unter den Alkaloiden des Opiums sich b danosin *d-N-Methyltetrahydropapaverin* ist. Sie stellten d des Papaverinchlormethylats mit Sn und HCl das N-Me papaverin dar, welches sich als optisch-inaktiv erwies. Mi sauren Salzes gelang es ihnen, dasselbe in seine optischen spalten, von denen die rechtsdrehende Modifikation sic Laudanosin des Opiums völlig identisch zeigte. *Papav* kleine, weiße Prismen, Smp. 65°. *Papaverinchlormethylat* methylat mit frisch gefälltem AgCl. *N-Methyltetra*  $C_{21}H_{27}NO_4$ , lange, blendend weiße Nadeln aus A. oder P und sd. A., ll. in Bzl., Aceton, Methylalkohol, schwer l. i W., Smp. 115°. *HCl-Salz*, weißes Pulver, Smp. etwa 12 *salz*,  $(C_{21}H_{27}NO_4.HCl)_2.PtCl_4$ , aus mikroskopischen, kleinen kettenartig angeordneten Kriställchen bestehendes gelbe 160° unter Zers. *Hg-Salz*, kleine, weiße Kügelchen, Smp.  $C_{21}H_{27}NO_4.C_6H_5(OH)(NO_2)_3$ , breite, durchsichtige, gelb 174°. *Jodmethylat*,  $C_{21}H_{27}NO_4.CH_3J$ , große, farblose Kr Chlf. und sd. W., unl. in Bzl., Ä., P.Ä., Smp. 215 bis 21 Smp. 202 bis 203°. *Chinasaures Salz des l-Laudanosins*, l durchsichtige Nadeln, sl. in W., A., Chlf., unl. in Ä., B *Chinasaures Salz des d-Laudanosins*, amorph, hellgelber, sierender Firnis, l. in Ä. *l-Laudanosin*, Smp. 89°,  $[\alpha]_D$  *d-Laudanosin*, Smp. 89°,  $[\alpha]_D = +98,71^\circ$ , erwies sich a dem Opiumlaudanosin, kleine, weiße, sternförmig gruppie P.Ä., sl. in Chlf. und Aceton, ziemlich ll. in Ä., Bzl., i leichter l. als die racemische Verb.

Amé Pictet und B. Athanasescu. Partielle Syn danosins<sup>4)</sup>. — Vffn. gelang es, ausgehend vom Papaveri das *Laudanosin*,  $C_{21}H_{27}NO_4$ , zu erhalten. Durch Redu oder Chlormethylats des Papaverins erhielten sie eine ter der Formel  $C_{21}H_{27}NO_4$ , welche sich als das *N-Methyltetra* erwies. Dasselbe ähnelt in seinen chemischen Eigensch sondern in seinen Farbbrkk. dem *Laudanosin*, unterscheid demselben besonders durch seine optischen Eigenschaften das Papaverin, inaktiv, während das *Laudanosin* rechtsd stellt demnach die racemische Modifikation des *Laudan* welche Annahme der Beweis dadurch geliefert wurde, mit Hilfe des chinasauren Salzes das N-Methyltetrahyd

<sup>1)</sup> Arch. Pharm. 238, 8—9. — <sup>2)</sup> Dasselbst 237, 49; JB. — <sup>3)</sup> Ber. 33, 2346—2353. — <sup>4)</sup> Compt. rend. 131, 689—691.



optisch-aktiven Komponenten zu zerlegen und ferner dasselbe durch Umenbringen von 1-Methyltetrahydropapaverin mit natürlichem Adanosin darzustellen. *N-Methyltetrahydropapaverin*, lange, weiße Kristalle aus A., unl. in kaltem W. und den Alkalien, Smp. 115°. *HCl-Smp.* 123°. *Pt-Doppelsalz*, Smp. 160°. *HgCl<sub>2</sub>-Doppelsalz*, Smp. 174°. *Jodmethylat*, Smp. 215 bis 217°. *Jodäthylat*, Smp. 202 bis 203°. *1-Methyltetrahydropapaverin*,  $[\alpha]_D = -105,42^\circ$ . *1-Methyltetrahydropapaverin*,  $[\alpha]_D = +98,71^\circ$ . Wt.

Emile Leroy. Thermochemische Untersuchungen über die wichtigsten Opiumalkaloide <sup>1)</sup>. — Vf. bestimmte die Bildungs- und Verwärmungswärmen der 6 hauptsächlichsten Opiumalkaloide, des *Morphins*, des *Thebains*, *Papaverins*, *Narcotins* und *Narceins*, und bestätigte diese Messungen die zwischen einzelnen dieser Körper angenommenen Beziehungen, so diejenigen zwischen *Thebain* und *Morphin*, und die Angabe, daß das *Codein* der Methyläther des *Morphins* ist. Die für das *Papaverin*, *Narcotin* und *Narcein* gefundenen Bildungswärmen konnten nicht für die Diskussion der Konstitution dieser Körper herangezogen werden. Die Messung der Neutralisationswärme des *Morphins* mit verschiedenen Säuren zeigte, daß im Hinblick auf das *Morphin* diese Alkaloide sich in der gleichen Reihenfolge ordnen wie bei den Alkalien. Die Bestimmung der Bildungswärmen der Chlorhydrate dieser Basen im festen und flüssigen Zustande ergab, daß das *Morphin* und *Codein*, die zum Phenanthren in Beziehung bringt, starke, dagegen das *Papaverin*, *Narcotin* und *Narcein*, die man zum Isochinolin in Beziehung bringt, schwache Basen sind. Die Einw. von Alkali auf die Alkaloide zeigte, daß das *Morphin* eine schwache Phenol-, das *Narcein* eine schwach saure Funktion besitzt, wodurch die basische Funktion derselben vermindert wird. Hieraus ergibt sich auch, daß es in dem *Codein* das Phenylhydroxyl enthält, welches ätherifiziert ist. Die thermochemische Untersuchung der Fällung der Alkaloide vermittelst  $\text{NH}_3$  aus ihren Chloriden ergab, daß dieselben im Augenblick der Fällung andere Eigenschaften besitzen wie im kristallisierten Zustande, und ihre Umwandlung in diesem gefällten in den kristallisierten Zustand entspricht einer merklichen Änderung der Energie, was sich durch Wärmeentbindung kundgibt. Die Untersuchung der Einw. dieser Alkaloide auf Farbreagenzien ergab, daß diese Reagenzien nur in Ggw. von W. genaue Resultate geben. Die Wirkung der Basen auf die Farbreagenzien hängt von ihrer Stärke ab, welche sich durch die Bildungswärme ihrer Salze, z. B. ihrer Chloride, messen läßt. Phenolphthalein ist nur den Basen gegenüber wirksam, deren Chlorhydrate sich unter einer Wärmeentw. von mehr als 30 Cal. bilden. Lackmus weist die basischen Funktionen nach, deren Bildungswärme des Chlorhydrats ungefähr 27 Cal. erreicht. *Morphin* färbt selbst bei der Einw. noch viel schwächere Basen gelb. *Codein* färbt des *Helianthins* und des *Blau C 4 B* läßt sich in dem *Narcein* übereinander vorkommen einer basischen und einer sauren Funktion entsprechen. Im weiteren untersuchte Vf. noch das *Meconin*, die *Opian*-säure und die *Hemipinsäure*, wobei die Messung der Verbrennungswärmen einen vollständigen Parallelismus zwischen dem Phtalid und der Phtal-

säure einerseits und dem *Meconin* und der *Hemipinsäure* ergab, indem diese beiden Körper die Dimethoxyverb. der b. sind. Die *Opiansäure* und *Hemipinsäure* verhalten sich wie Aldehyd zu Säure. Die beiden isomeren Opiansäure-M. sitzen fast gleiche Bildungswärmen. Aus der Bildungswärmen sauren Kaliums läßt sich kein Schluß auf die Stärke d. ziehen. *Meconin* und *Phtalid* scheinen sich, ausgehend v. spondierenden Säurealkoholen, unter schwacher Wärmee. bilden. Anschließend hieran bestimmte Vf. noch die Bild. Hydratationswärme der *Meconinsäure*. Schließlich wies Vf. hin, daß, entgegen den Angaben von Decharme, das *neurotoxin oxalat* sich leicht durch Lösen der Base in der Säure darstellt, daß dieses Salz 4 Moll. Kristallwasser enthält. Er zeigte, daß *Narceinkhydrate* mit 1 bzw. 2 Moll. W. existieren und daß *neurotoxin säure*, ebenso wie die *Phtalsäure*, imstande ist, mit Phenol zu bilden.

Luigi Carcano. Über das Verhalten der Ehrlichschen Reaktion gegenüber einigen im vergangenen Jahre in die geführten Morphinderivaten <sup>1)</sup>. — Das *Eroin* (*Morphindiol*) gibt mit dem Ehrlichschen Reagens bei Ggw. von  $\text{NH}_3$  eine schön werdende rote Azoverb. von der Formel  $\text{C}_6\text{H}_4(-\text{SO}_2-\text{C}_{21}\text{H}_{23}\text{NO}_6)$ . Auch *Morphin* gibt unter gleichen Verhältnissen eine weinrote, aber weniger intensive Färbung. Vor allem das Ehrlichsche Reagens zur Unterscheidung des *Codein* (Methyläthers) von dem *Dionin* (Morphin-Äthyläther) bzw. weis geringer Mengen von *Dionin* in *Codein* dienen. Zu dem Zweck gibt man zu einer Lsg. von 1 cg *Dionin* oder *Codein* in 1 Tropfen  $\text{NH}_3$  und dann tropfenweise von dem Ehrlichschen Reagens. *Codein* gibt dann eine prächtige Gelbfärbung, *Dionin* eine schwache. *Narcotin*, *Narcein*, *Papaverin*, *Thebain* reagieren entweder gar nicht oder geben nur eine leichte Gelbfärbung.

H. M. Gordin. Die Anwendung der modifizierten alkalimetrischen Methode auf die Wertbestimmung des Opiums und anderer alkaloidhaltiger pharmazeutischer Drogen und Präparate <sup>2)</sup>. — Bestimmung des Alkaloidgehalts des Opiums, der Chinarinde, der Brechnuß, des fluid. Cinchon. U. S. P., des Extr. fluid. Nucis vomica. U. S. P., des Extr. fluid. Hydrastis Canadensis U. S. P. mittels der modifizierten alkalimetrischen Methode für die Bestimmung der Alkaloide bestimmt und gefunden, daß diese Methode für die allgemeine Anwendung fähig ist.

G. Looft. Bestimmung des Morphins im Opium <sup>3)</sup>. — Mitteilungen zur Morphinbestimmung in Opiumsorten, die durch salicylsaures Natrium sich nicht klären läßt.

C. Reichard. Über die quantitative Bestimmung des Morphins durch Reduktion mittels Silbernitrat <sup>4)</sup>. — Vf. empfiehlt, für die quantitative Bestimmung des Morphins die Reduktion desselben mit Silbernitrat zu verwenden.

<sup>1)</sup> Boll. chim. farm. 39, 425—428; Ref. Chem. Centr. 7.

<sup>2)</sup> Arch. Pharm. 238, 335—341. — <sup>3)</sup> Ber. 32, 2871; JB. f. 1897.

<sup>4)</sup> Apoth.-Zeitg. 15, 722. — <sup>5)</sup> Chemikerzeit. 24, 1061—1062.

utzen. Die Einw. des  $\text{AgNO}_3$  erfolgt nach der Gleichung:  $\text{C}_{17}\text{H}_{17}\text{NO} + 2 \text{AgNO}_3 = \text{C}_{17}\text{H}_{17}\text{NO}_3 + 2 \text{Ag} + 2 \text{HNO}_3$ . Man hat nichts nötig, als das abgeschiedene metallische Ag abzufiltrieren, mit auszuwaschen, bei 130 bis 150° schnell zu trocknen und das bei Luftzutritt einzuäschern. Der aus dem Ag und etwas Filter bestehende Rückstand wird nach dem Glühen im Porzellantiegel n. Diese Methode ist aber bei allen Morphinsalzen, deren Säure unl. oder schwer l. Ag-Verb. bildet, nicht ohne weiteres anzuwenden. Man es z. B. mit dem HCl-Salz des Morphins zu tun, so besteht der Niederschlag aus einem Gemisch von AgCl mit metallischem Ag, welchem das AgCl erst mit  $\text{NH}_3$  auf dem Filter ausgewaschen werden. Bei dem HBr-Salz des Morphins kann man  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  zur Entg des AgBr und bei dem HJ-Salz JK zur Entfernung des AgJ verwenden. Im ganzen empfiehlt es sich, mit nicht zu verd. und nicht zu saag. zu arbeiten.

Wt.

B. Schryver und Frederic H. Lees. Untersuchungen über n. Teil 1<sup>1</sup>). — Vff. suchten die Konstitution des *Morphins* in der aufzuklären, daß sie das alkoh. Hydroxyl desselben durch Halogen en und die so erhaltenen Prodd. der Einw. verschiedener Reagenzien arfen, wobei sie eine neue Reihe von Phenanthrenderivaten zu n hofften. Im weiteren untersuchten sie noch den Einfluß solcher utionen auf den physiologischen Charakter des Morphins. Sie en durch Einw. von  $\text{PCl}_5$  auf das Morphin das *Chlormorphid*, in m die OH-Gruppe durch Cl ersetzt ist, in analoger Weise ferner rommorphid und durch Einw. von Sn und HCl auf das Chlor- d eine neue, *Desoxymorphin* genannte Base, in welcher das Cl im orphid durch H ersetzt ist. Alle diese Prodd. besitzen keine ische Wirkung. Wird das Brommorphid mit W. erhitzt, so erhält as HBr-Salz einer Base,  $\text{C}_{17}\text{H}_{19}\text{NO}_3$ , welche mit dem Morphin dentisch, sondern nur isomer ist und von den Vffn. *Isomorphin* t wird. Dasselbe besitzt ein stärkeres Linksdrehungsvermögen s Morphin und seine Salze eine größere Löslichkeit in W. Beim eln mit  $\text{PCl}_5$  liefert es ein mit dem Chlormorphid nicht identisches und red. zum Unterschied von dem Morphin  $\text{AuCl}_3$  nicht so leicht es. Es besitzt ebenfalls keine narkotische Wirkung und scheint em Morphotebain ähnliche Konstitution zu haben. *Chlormorphid*,  $\text{C}_{17}\text{H}_{17}\text{NO}_2$ , kristallinische Verb., ll. in Chlf., Methylalkohol, wl. in lkohol, unl. in Bzl., P. Ä., Smp. 190° unter Zers.,  $[\alpha]_D = -375,2^\circ$ . *Salz*, diamantähnliche, harte Kristallkrusten,  $[\alpha]_D^{20} = -315,3^\circ$ . *Salz*, gleicht in seinen Eigenschaften dem HCl-Salz. *Acetylverb.*,  $\text{C}_{17}\text{H}_{17}\text{NO}_2(\text{COCH}_3)$ , kleine, weiße, glänzende Nadeln, Smp. 174 bis 178°. *Morphid*,  $\text{C}_{17}\text{H}_{18}\text{NBrO}_2$ , intensiv bitter und widerlich schmeckendes, kristallinisches Pulver, ll. in A., Chlf., schwer l. in Ä., Smp. 169 °,  $[\alpha]_D^{25} = +65,9^\circ$ . *HCl-Salz*,  $\text{C}_{17}\text{H}_{18}\text{NBrO}_2 \cdot \text{HCl} \cdot \text{H}_2\text{O}$ , glänzende n,  $[\alpha]_D^{27} = +41,1^\circ$ . *HBr-Salz*, gleicht dem HCl-Salz. *HCl-Salz desoxymorphins*,  $\text{C}_{17}\text{H}_{19}\text{NO}_2 \cdot \text{HCl} \cdot 1\frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$ , glänzende Nadeln, l. in  $[\alpha]_D^{27} = +140,3^\circ$ . *Isomorphin*,  $\text{C}_{17}\text{H}_{19}\text{NO}_3$ , kleine, weiße, glänzende

Nadeln, l. in Methyl- und Äthylalkohol und sd. W., Smp. 246 bis 248°,  $[\alpha]_D^{25} = -164,3^\circ$ . *HBr-Salz*,  $C_{17}H_{19}NO_3 \cdot HBr \cdot H_2O$ , harte, dicke Prismen,  $[\alpha]_D^{15} = -100,4^\circ$ . *HCl-Salz*, schöne, durchsichtige, wasserfreie, regelmäßige Oktaëder, sl. in W.,  $[\alpha]_D^{30} = -150^\circ$ . *Sulfat*, sl. in W., unl. in A. *Jodmethylverb.*,  $C_{17}H_{19}NO_3 \cdot CH_3J$ , weiße, glänzende Nadeln, l. in sd. W., Smp. 276° unter Zers.,  $[\alpha]_D^{25} = -91,5^\circ$ . Beim Behandeln mit Essigsäureanhydrid und Silberacetat gibt es ein in kleinen, glänzenden Nadeln kristallisierendes Prod., welches denselben Smp. 158 bis 158,5° zeigt wie das von O. Fischer und Vongerichten<sup>1)</sup> aus dem Morphinjodmethylat auf gleichem Wege gewonnene Dioxyphenanthren. Beim Behandeln mit Silbersulfat und  $Ba(OH)_2$  liefert es ein Hydroxyd, das bei der Einw. von Jodmethyl in methylalkoh. Lsg. in der Wärme ein Jodmethylat gibt, das in seinen Eigenschaften mit dem Codeinjodmethylat nicht übereinstimmt,  $[\alpha]_D^{25} = -96,4^\circ$ . Wt.

A. Partheil und A. Gronover. Zur Kenntnis des Morphins<sup>2)</sup>. — Vf. wiesen nach, daß die Spaltungsbasis aus *Methylmorphimethinmethylhydroxyd*, wie schon Hesse<sup>3)</sup> und Knorr<sup>4)</sup> angegeben, identisch mit dem Trimethylamin ist. *Pt-Doppelsalz des salzsauren Trimethylamins*,  $[N(CH_3)_3] \cdot H_2PtCl_6$ , wohl ausgebildete, etwas hygroskopische Kristalle, Smp. bei ungefähr 220° unter Zers. *Au-Doppelsalz*, Smp. 231 bis 231,5°. Wt.

E. Vongerichten. Über die stickstofffreien Spaltungsprodukte des Morphins. [VI. Mitteilung]<sup>5)</sup>. — Im Verfolg seiner Untersuchungen über die N-freien Spaltungsprodd. des Morphins<sup>6)</sup> fand Vf., daß das bei der Oxydation des Acetylmorphenols entstehende *Chinin* vom Morpholchinon verschieden ist. Es ist ein o-Diketon und enthält eine acetylierte OH-Gruppe. Mit o-Diaminen gibt es leicht Phenazine, welche mit Mineralsäuren die gleichen Farbenercheinungen zeigen wie die Phenanthrophenazine des Thebaol- und Morphol-Chinons. Das *Phenanthrophenazin* aus dem neuen Chinon und o-Toluylendiamin besitzt die Formel  $CH_3CO-O-C_{14}H_6O=N_2=C_6H_3-CH_3$ . Hiermit ist bewiesen, daß das ringförmig gebundene O-At. im Morphenol bei der Oxydation des Körpers unverändert bleibt, der O-haltige Ring wird nicht gesprengt, während die mittelständigen CH-Gruppen im Phenanthrenkern des Morphenols zu einer o-Diketongruppe oxydiert werden. Es kann daher der ringförmig gebundene O in keiner Weise an die mittelständigen C-Att. im Morphenol gebunden sein, wodurch die bisher für *Morphenol* und *Morphol* angenommenen Formeln unhaltbar geworden sind. *Chinin*, durch Oxydation des Acetylmorphenols mit  $CrO_3$  in Eisessigsiglg., orangefarbene Warzen aus Eisessig, löst sich in konz.  $H_2SO_4$  mit brauner Farbe. *Phenanthrophenazin*,  $C_{23}H_{14}N_2O_3$ , aus dem Chinon mit o-Toluylendiamin, kleine, gelbe Nadeln aus Eisessig, Smp. 231 bis 232°, färbt sich beim Übergießen mit HCl zinnoberrot und löst sich in konz.  $H_2SO_4$  mit intensiver, prachtvoll blauer Färbung, die beim Verdünnen mit W. zuerst in Violett und dann in Rot übergeht. *Benzoylmorphenol*,  $C_{21}H_{12}O_3$ , aus Morphenol mit

<sup>1)</sup> Ber. 19, 792; JB. f. 1886, S. 1711. — <sup>2)</sup> Arch. Pharm. 238, 161—163. — <sup>3)</sup> Ann. Chem. 222, 232; JB. f. 1883, S. 1344. — <sup>4)</sup> Ber. 22, 181; JB. f. 1889, S. 1987. — <sup>5)</sup> Ber. 33, 352—359. — <sup>6)</sup> Ber. 30, 2439; 31, 51, 2924, 3198; 32, 1521; JB. f. 1897, S. 2362; f. 1898, S. 2250; f. 1899, S. 2158.



Benzoylchlorid in alkalischer Lsg., kleine, farblose Warzen aus Eisessig, schwer l. in Methylalkohol, ziemlich ll. in Ä., Chlf., Smp. 123°. *Bromacetylmorphin*,  $C_{16}H_{15}BrO_3$ , weiße Nadeln, Smp. 208°. Schließlich gibt Vf. noch genauere Angaben über die Darst. des Morphenols aus Morphin. Wt.

J. Schindelmeyer. Das Verhalten des Morphinchlorhydrats im Bittermandelwasser<sup>1)</sup>. — Um die sich widersprechenden Ansichten bezüglich der Prodd., die bei der Einw. von Bittermandelwasser auf Morphinchlorhydrat sich bilden können, zu klären, hat Vf. diese Frage experimentell geprüft und gefunden, daß die bei sechsstägigem Stehen einer Lsg. von Morphinchlorhydrat in Bittermandelwasser im zerstreuten Tageslicht ausgeschiedenen Kristalle aus Morphin bestehen. Bei älterem Bittermandelwasser erfolgt diese Abscheidung rascher als bei frisch destilliertem, sie scheint somit von den Kondensationsprodd. des Bittermandelwassers abhängig zu sein. Tr.

E. Merck in Darmstadt. Verfahren zur Darstellung von Methylmorphin (Codein) und Äthylmorphin. [D. R.-P. Nr. 107225]<sup>2)</sup>. — Im Verfahren des Patentes Nr. 102634<sup>3)</sup> werden die neutralen Schwefel-säureester durch die *neutralen Phosphorsäureester* ersetzt. Die sauren Ester der Phosphorsäure sind ebenso wie die sauren Ester der  $H_2SO_4$  unbrauchbar.

Nach einem weiteren Patent desselben unter demselben Titel, D. R.-P. Nr. 108075<sup>4)</sup>, verhalten sich die (neutralen) Ester der  $HNO_3$ , nämlich Methylnitrat und Äthylnitrat, gegen Morphin ebenso wie die neutralen Ester der  $H_2SO_4$  und Phosphorsäure. Oett.

E. Merck in Darmstadt. Verfahren zur Darstellung von Acidylmorphincarbonsäureestern. [D. R.-P. Nr. 106718]<sup>5)</sup>. — *Acidylmorphincarbonsäureester* werden erhalten durch Einw. von Chlorkohlensäureestern und Alkali auf die  $\alpha$ -Monoacidylverb. des Morphins, deren Acidyl der Fettsäurereihe angehört. Die Verb. sind viel haltbarer und kristallisationsfähiger als die nicht acidylierten Carbonsäureester des Morphins. Sie sollen medizinische Verwendung finden. Oett.

Leo Stuchlik. Über Papaverinol<sup>6)</sup>. — Vf. erhielt bei der Reduktion von *Papaveraldin* mit Zn und Eisessig einen von ihm *Papaverinol* genannten Körper von der Formel  $C_{20}H_{21}NO_5$ , kleine, nadelförmige, prismatische, nach Messungen von Pelikan dem monoklinen Kristallsystem angehörende Kristalle, ll. in Methylalkohol, Äthylalkohol, Chlf., Bzl., Aceton, l. in Ä. und W., Smp. 137°. *HCl-Salz*,  $C_{20}H_{21}NO_5 \cdot HCl$ , schöne, gelbliche, zu morgensternförmigen Drusen vereinigte Kristallnadeln, Smp. 200 bis 202°. *Pt-Doppelsalz*,  $(C_{20}H_{21}NO_5 \cdot HCl)_2 \cdot PtCl_4$ , zu kugligen Aggregaten vereinigte, kleine, orangegelbe Nadeln, Smp. 168° unter Zers. *Pikrinsäureverb.*,  $C_{20}H_{21}NO_5 \cdot C_6H_3N_3O_7$ , gelbe, einen Stich ins Grünliche zeigende, prismatische Kristalle, Smp. 168 bis 171°. *Acetylverb.*, mit Essigsäureanhydrid und frisch geschmolzenem Natriumacetat, konnte nicht in Kristallform erhalten werden. *Benzoylverb.* wurde nicht kristallisiert erhalten. *Pikrinsäureverb.* derselben,  $C_{38}H_{28}N_4O_{13}$ , feine, gelbe Nadeln aus Ä., Smp. 118 bis 126°. *p-Brombenzoylverb.*,  $C_{27}H_{21}NBrO_6$ , mit p-Brom-

<sup>1)</sup> Pharm. Centr.-H. 41, 507–509. — <sup>2)</sup> Patentbl. 21, 216. — <sup>3)</sup> Daselbst 20, 371; vgl. JB. f. 1899, S. 2159. — <sup>4)</sup> Patentbl. 21, 271. — <sup>5)</sup> Daselbst, S. 216. — <sup>6)</sup> Wien. Akad. Ber. 109, IIb, 633–650.

benzoylchlorid und KOH, gelblich weißer Kristallsand, Smp. 194°. *Phenylcarbaminsäureester des Papaverinols*,  $C_{27}H_{28}N_2O_6$ , aus Papaverinol mit Phenylisocyanat, kleine, harte, durchsichtige, prismatische Kristalle, Smp. 180° unter Gasentw. *Papaverinolmethyljodid*,  $C_{20}H_{21}NO_5 \cdot CH_3J$ , feine, mikroskopisch kleine Nadeln aus Methylalkohol, lange, dünne, zu Drusen vereinigte Nadeln aus Äthylalkohol durch Fällung mit Ä., Smp. 185 bis 188°, zers. sich bei 190°. *Papaverinolmethylchlorid*, aus dem Jodid mit AgCl, weißes, aus mikroskopischen Nadeln bestehendes Kristallmehl, Smp. 178 bis 182° unter Gasentw. *Papaverinoläthylbromid*,  $C_{20}H_{21}NO_5 \cdot C_2H_5Br$ , hübsche, kleine, prismatische, einen Stich ins Gelbliche zeigende Kristalle aus A. durch Fällen mit Ä., Smp. 167 bis 172° unter Gasentw. *Papaverinolbenzylchlorid*,  $C_{20}H_{21}NO_5 \cdot C_7H_7Cl$ , feine, nadelförmige, zu büscheligen Aggregaten vereinigte Kristalle aus A. durch Fällen mit Ä., Smp. 170 bis 178°, zers. sich bei 180°. Das Papaverinol zu alkylieren gelang nicht, ebenso auch nicht, dasselbe in seine beiden aktiven Komponenten zu spalten. Beim Erwärmen in alkoh. Lsg. in Ggw. von KOH wird es teilweise zu *Papaveraldin* oxydiert. Wt.

J. Schindelmeiser. Zum Nachweis des Nicotins<sup>1)</sup>. — Vf. hat für Nicotin folgende Rk. aufgefunden, die Coniin nicht gibt und die noch bei 0,0005 g Alkaloid eintritt. Gibt man zu unverharztem Nicotin einen Tropfen 30%iges, ameisenäurefreies Formaldehyd und einen Tropfen konz.  $HNO_3$ , so färbt sich die Lsg. intensiv rosarot. Besser noch ist es, wenn man das Gemisch von Nicotin und HCOH einige Stunden erst stehen läßt und dann  $HNO_3$  zufügt. Bei 0,005 bis 0,01 g Nicotin ist die Lsg. dunkelrot, verharztes Nicotin gibt blutrote Färbung. Ameisensäure, Essigsäure, sowie  $CH_3COH$  verhalten sich ähnlich wie HCOH. Pyridinbasen, sowie Fäulnisbasen von Fleisch geben die obige Rk. nicht. Tr.

Amé Pictet und A. Rotschy. Über inaktives Nicotin<sup>2)</sup>. — Vf. führten das Nicotin durch Erhitzen von wäss. Lsgg. seines Monochlorhydrats bzw. Sulfats im geschlossenen Rohre bei zwischen 200 und 210° liegenden Temperaturen in die inaktive Form über. *i-Nicotin*, farblose Fl., Sdp. 242° (unkorr.). *Dijodhydrat*, lange Nadeln aus A., Smp. 195°. *Pikrat*, lange, gelbe Nadeln aus W., Smp. 218° unter Zers. *Pt-Doppelsalz*, rotgelbe, kleine Nadeln, zers. sich bei 250 bis 255°. *Dijodmethylat*, große, farblose Kristalle, Smp. 220°. Aus der Identität, welche das *i-Nicotin* in all seinen Eigenschaften mit dem natürlichen *l-Nicotin* zeigt, folgt, daß ersteres als ein bloßes Gemenge der beiden aktiven Antipoden und nicht als eine racemische Verb. aufzufassen ist. Wt.

H. Thoms. Über die Rauchprodukte des Tabaks<sup>3)</sup>. — Nach Vf. gelangen in den Tabakrauch an gesundheitsschädlichen Basen Nicotin, Pyridin und dessen Homologe, sowie ein eigentümliches äth. Brenzol, das sich erst beim Rauchen bildet. Die Menge des gebildeten CO ist so gering, daß von einer schädigenden Einw. auf den Organismus nicht die Rede sein kann. Beim Verrauchen von Zigarren sammelt sich, je mehr man sich dem Ende der Zigarre nähert, das Nicotin und ist die dann gefundene Menge drei- bis viermal so groß als im ursprünglichen Tabak. Die Pyridinbasen entstehen durch Zers. des Nicotins. Von dem

<sup>1)</sup> Pharm. Centr.-H. 40, 703—704. — <sup>2)</sup> Ber. 33, 2353—2355. — <sup>3)</sup> Ber. deutsch. pharm. Ges. 10, 19—31.

in den Tabakrauch gelangenden Nicotin bleiben etwa 75 Proz. als solches erhalten, 25 Proz. werden zers. Vf. hat nun bei seinem zu den Versuchen dienenden App. die Aufeinanderfolge der Absorptionsflüssigkeiten verändert und ist es ihm jetzt auch gelungen, *Blausäure* neben *Buttersäure* und  $\text{CO}_2$  nachzuweisen. In der Arbeit werden die Einzelheiten, welche bei der Bestimmung und Trennung der verschiedenen Prodd. zu beachten sind, genau beschrieben und wird ferner gezeigt, daß die Wendtschen Patentzigarren fast ebenso viel unzers. Nicotin in den Rauch gelangen lassen wie andere, nicht besonders konservierte Zigarrensorten. Tr.

Amé Pictet. Über die Reduktion des Nicotyris zu inaktivem Nicotin. [Vorläufige Mitteilung]<sup>1)</sup>. — Bei der Einw. von Br auf das von Amé Pictet und P. Crépieux<sup>2)</sup> beschriebene Dihydronicotyrin in Eisessigsäure entsteht ein kristallinischer, hellgelber Körper, welcher wahrscheinlich das *Perbromid eines Monobromdihydronicotyris* darstellt, bei dem 1 At. Br den H in der CH-Gruppe des Pyrrolkerns ersetzt hat. Bei der Reduktion dieses Körpers mit Sn und HCl erhält man eine Base, welche alle Eigenschaften des *i-Nicotins* besitzt. Wt.

H. Thoms. Chemische Untersuchung des Pfeilgiftes der Kamerunneger Enae<sup>3)</sup>. — Der dem Vf. durch E. Gilg übermittelte Strophanthusamen, aus dem die Kamerunneger das genannte Pfeilgift bereiten, lieferte bei der chemischen Untersuchung ein Strophantin, das mit dem von Arnaud aus Strophanthus glaber isolierten *Ouabain*,  $\text{C}_{30}\text{H}_{46}\text{O}_{12}$ , identisch ist. Tr.

Hooper Albert Dickinson Jowett. Pilocarpin und die Alkaloide der Jaborandiblätter<sup>4)</sup>. — Vf. berichtete über eine Untersuchung der in den Jaborandiblättern vorkommenden Alkaloide, besonders des *Pilocarpins*, *Isopilocarpins*, *Pilocarpidins* und *Jaborins*. Er bestätigte im allgemeinen die Angaben von Petit und Polonowski<sup>5)</sup> über die Salze des *Pilocarpins*, sowie auch den Säurecharakter des *Pilocarpins*. Die bei der Einw. von Hitze oder von Alkali auf das Pilocarpin entstehende isomere Base wurde *Isopilocarpin* genannt und die Existenz desselben in den Jaborandiblättern und in dem Pilocarpinnitrat des Handels nachgewiesen, während das *Pilocarpidin* von Harnack<sup>6)</sup> und Merck<sup>7)</sup> darin fehlt. Schließlich zeigte Vf., daß das *Jaborin* von Harnack ein Gemisch von Pilocarpidin, Isopilocarpin, wenig Pilocarpin und Farbstanz darstellt. Für die Existenz eines Alkaloids mit den Eigenschaften des Jaborins wurde kein Anhalt gefunden. *Salze des Pilocarpins*: Nitrat,  $\text{C}_{11}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_2 \cdot \text{HNO}_3$ , gut ausgebildete Kristalle, Smp.  $178^\circ$  (korr.),  $[\alpha]_D = +82,90^\circ$ . *HCl-Salz*, große Kristalle aus A., Smp. 204 bis  $205^\circ$ ,  $[\alpha]_D = +91,74^\circ$ . *HBr-Salz*, schöne Kristalle, Smp.  $185^\circ$  (korr.),  $[\alpha]_D = +77,05^\circ$ . *Sulfat*, Smp.  $132^\circ$ ,  $[\alpha]_D = +84,72^\circ$ . *Pikrat*, Smp.  $147^\circ$  (korr.). *Au-Doppelsalz*,  $\text{C}_{11}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_2 \cdot \text{HAuCl}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , Smp. 117 bis  $130^\circ$ , geht beim Kochen mit W. oder A. in das Salz  $\text{C}_{11}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_2 \cdot \text{AuCl}_3$  über, Smp.  $163^\circ$  (korr.). *Pt-Doppelsalz*,  $(\text{C}_{11}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_2)_2 \cdot \text{H}_2\text{PtCl}_6$ , seide-

<sup>1)</sup> Ber. 33, 2355—2356. — <sup>2)</sup> Ber. 31, 2018; JB. f. 1898, S. 2422. —

<sup>3)</sup> Apoth.-Zeig. 15, 753—754. — <sup>4)</sup> Chem. Soc. J. 77, 473—498. — <sup>5)</sup> JB. f. 1897, S. 2369. — <sup>6)</sup> JB. f. 1885, S. 1810; siehe auch JB. f. 1886, S. 1749. —

<sup>7)</sup> Mercks Ber. 1896, S. 11; JB. f. 1896, S. 217.

glänzende Tafeln, Smp. 218° (korr.) unter Zers. *Jodmethylverb.* wurde nicht kristallisiert erhalten. *Jodäthylverb.*,  $C_{11}H_{16}N_2O_2 \cdot C_2H_5J$ , würfelförmige Kristalle, sl. in W. und A., Smp. 114° (korr.). Von Metallverb. des Pilocarpins wurden das Na-, Ba-, Ag-Salz und die Silbernitratverb. dargestellt. Das *Pilocarpin* selbst zeigte ein spez. Drehungsvermögen von  $[\alpha]_D = +77,53^\circ$ . *Salze des Isopilocarpins*: *Nitrat*, sehr lange Prismen aus W. oder kurze Prismen aus A., unl. in Ä., Chlf., Smp. 159° (korr.),  $[\alpha]_D = +35,68^\circ$ . *HCl-Salz*,  $(C_{11}H_{16}N_2O_2 \cdot HCl)_2 \cdot H_2O$ , Smp. 127° (korr.),  $[\alpha]_D = +38,8^\circ$ . *HBr-Salz*, Smp. 147° (korr.),  $[\alpha]_D = +32,8^\circ$ . *Pikrat*, lange, glänzende, gelbe Nadeln, Smp. 161° (korr.). *Au-Doppelsalz*, Smp. 158 bis 159° (korr.), geht beim Kochen mit W. in das Salz  $C_{11}H_{16}N_2O_2 \cdot AuCl_3$  über, Smp. 185 bis 186° (korr.). *Pt-Doppelsalz*,  $(C_{11}H_{16}N_2O_2) \cdot H_2PtCl_6$ , orangefarbene Schuppen, Smp. 226 bis 227° (korr.). *Jodmethylverb.*, Smp. 114° (korr.),  $[\alpha]_D = +30,4^\circ$ . *Salze des Pilocarpidins*: *Nitrat*,  $C_{10}H_{14}N_2O_2 \cdot HNO_3$ , große, prismatische Kristalle, Smp. 137° (korr.),  $[\alpha]_D = +73,2^\circ$ . *Au-Doppelsalz*, Smp. 124 bis 125° (korr.). *Pt-Doppelsalz*,  $(C_{10}H_{14}N_2O_2) \cdot H_2PtCl_6 \cdot 4H_2O$ , gelbe Nadeln, Smp. 187° (korr.). *Pikrat* wurde nicht kristallisiert erhalten. Das *Pilocarpidin* selbst zeigte ein spez. Drehungsvermögen von  $[\alpha]_D = +81,3^\circ$  und bei Ggw. von überschüssigem Alkali von  $[\alpha]_D = +35,2^\circ$ . Wt.

Hooper Albert Dickinson Jowett. Die Konstitution des Pilocarpins. Teil I<sup>1)</sup>. — Die Untersuchung des Vfs. über die Konstitution des *Pilocarpins* ergab das Vorhandensein folgender drei Gruppen in dem

*Pilocarpin* und *Isopilocarpin*: 
$$\begin{array}{c} (CH_3)_2CH-CH-CH-C- \\ | \quad \quad | \\ O-CO \end{array}, =NCH_3 \text{ und } =NH.$$

Bei der Dest. von *Isopilocarpin* mit Natronkalk wurden als Prodd.  $NH_3$ , Methylamin und wahrscheinlich 3-Methylpyridin erhalten. Die Methylierung des *Isopilocarpins* ergab, daß dasselbe die Gruppe  $=NH$  enthält, welche mit Jodmethyl reagiert unter Bildung der Verb.  $R=NH \cdot CH_3J$ . Diese liefert beim Behandeln mit  $AgOH$  die Verb.  $R=NN \cdot CH_3OH$ , die beim Kochen mit verd. Säuren unter Verlust von W. in die Verb.  $R=N-CH_3$  übergeht. Diese methylierte Base reagiert wieder mit Jodmethyl unter Bildung der Verb.  $R=N-CH_3 \cdot CH_3J$ , aber bei der weiteren Einw. von Jodmethyl wird dasselbe wieder eliminiert und die Verb.  $R=N-CH_3$  zurückgebildet. *Methylisopilocarpinpikrat*, schöne, orangefarbene Nadeln aus W. und A., Smp. 136° (korr.). *Pt-Doppelsalz des Methylisopilocarpins*,  $[C_{11}H_{16}(CH_3)N_2O_2]_2 \cdot H_2PtCl_6$ , gut ausgebildete, orangefarbene Würfel. Smp. 218° (korr.). Bei der Oxydation des *Isopilocarpins* mit  $KMnO_4$  wurde eine *Lactonsäure* von der Formel  $C_7H_{10}O_4$  erhalten, dickes, hellgelbes Öl, Sdp.<sub>10</sub> 210 bis 220°. *Äthylester*,  $C_9H_{14}O_4$ , Sdp. 299°,  $[\alpha]_D = +39,8^\circ$ .  $D_{15}^{15} = 1,1053$ , gibt mit  $PBr_5$  den *Bromäthylester*,  $C_9H_9Br(COOC_2H_5)_2$ , Sdp. 165 bis 170°, und daneben noch den *ungesättigten Äthylester*.  $C_{11}H_{19}BrO_4$ , Sdp. 195 bis 200°. Beim Behandeln des Gesamtbromierungsprod. mit Diäthylanilin wurde ein ungesättigter Ester vom Sdp.<sub>10</sub> 155° erhalten. Derselbe lieferte bei der Verseifung eine *Säure* vom Sdp.<sub>10</sub> 180 bis 200°, welche bei der Oxydation zuerst mit  $KMnO_4$  und dann mit  $CrO_3$  *Isobuttersäure* lieferte. Die *Lactonsäure*,  $C_7H_{10}O_4$ , hat demnach

<sup>1)</sup> Chem. Soc. J. 77, 851—860.

die Konstitutionsformel  $(\text{CH}_3)_2\text{—CH—CH—CH—COOH}$   
 $\begin{array}{c} \text{O} \quad \text{CO} \\ | \quad | \\ \text{O} \text{—} \text{CO} \end{array}$  . Beim Schmelzen

mit KOH gab Isopilocarpin ebenfalls *Isobuttersäure*.

Wt.

A. Pinner und E. Kohlhammer. Über Pilocarpin<sup>1)</sup>. — Vff. versuchten vergeblich, das *Pilocarpin* gemäß den Angaben von Hardy und Calmels<sup>2)</sup> in Pilocarpidin und in Pyridinmilchsäure und Trimethylamin überzuführen und von dem *Pilocarpin* durch Oxydation zu der Pyridintartronsäure und zur Nicotinsäure zu gelangen. Durch Einw. von Br auf Pilocarpin in essigsaurer Lsg. erhielten sie das schon von Chastaing<sup>3)</sup> beschriebene *Dibrompilocarpinperbromid*, aus welchem beim Kochen mit W. oder auch mit SO<sub>2</sub> *Dibrompilocarpin* erhalten wird. Erhitzt man aber *Pilocarpin* mit Br und W. im geschlossenen Rohre auf 100°, so entstehen zwei Säuren, von denen bis jetzt nur die eine, die *Bromcarpinsäure*, näher untersucht ist. Beim Erhitzen mit Barytwasser spaltet dieselbe NH<sub>3</sub> und Methylamin ab. *Dibrompilocarpinperbromid*, C<sub>11</sub>H<sub>14</sub>Br<sub>2</sub>N<sub>2</sub>O<sub>5</sub>·HBr<sub>3</sub>, gelbrote Nadeln, ll. in A., Bzl., Aceton und sd. Eisessig, schwer l. in Ä., Chlf., unl. in kaltem W., Smp. 106°. *Dibrompilocarpin*, C<sub>11</sub>H<sub>14</sub>Br<sub>2</sub>N<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, lange, dicke, farblose, glänzende Prismen, sl. in A., Chlf., Bzl., ziemlich ll. in Ä., schwer l. in W., Smp. 79°. *Bromcarpinsäure*, C<sub>10</sub>H<sub>15</sub>BrN<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, derbe, farblose Prismen, sl. in A., Aceton, Eisessig, schwer l. in Ä., Chlf., Bzl. und sd. W., sehr schwer l. in kaltem W., Smp. 194°. *Ba-Salz*, C<sub>10</sub>H<sub>15</sub>BrN<sub>2</sub>O<sub>4</sub>·Ba·5H<sub>2</sub>O, mikrokristallinischer Niederschlag, sl. in W., unl. in A.

Wt.

A. Pinner und E. Kohlhammer. Über Pilocarpin. [II. Mitteilung]<sup>4)</sup>. — Vff. haben das *Pilocarpin* sowohl mit KMnO<sub>4</sub> als auch mit H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> und mit CrO<sub>3</sub> oxydiert. Bei der Oxydation mit KMnO<sub>4</sub> und mit H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> wird aller N zur Hälfte als NH<sub>3</sub>, zur Hälfte als Methylamin abgespalten und es entsteht eine von den Vffn. vorläufig als *Piluvinssäure* bezeichnete Säure von der Formel C<sub>8</sub>H<sub>14</sub>O<sub>6</sub>, deren Salze in der Wärme, ohne die zweibasische Natur einzubüßen, 1 Mol. W. abgeben und in Verbb. der Säure C<sub>8</sub>H<sub>12</sub>O<sub>5</sub> übergehen. Bei der Oxydation des Pilocarpins mit CrO<sub>3</sub> dagegen findet keine CO<sub>2</sub>-Entw. und keine Abspaltung von NH<sub>3</sub> und Methylamin statt; vielmehr entsteht hier eine zweibasische Säure von der Formel C<sub>11</sub>H<sub>16</sub>N<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, welche *Pilocarpoessäure* benannt wird. *Salze der Piluvinssäure*: *K-Salz*, C<sub>8</sub>H<sub>12</sub>K<sub>2</sub>O<sub>6</sub>, ist sehr leicht zerfließlich, schwer l. in absolutem A. *Ag-Salz*, C<sub>8</sub>H<sub>12</sub>Ag<sub>2</sub>O<sub>6</sub>, gegen Licht und Wärme sehr empfindlicher weißer Niederschlag. *Diäthylester*, C<sub>8</sub>H<sub>10</sub>O<sub>5</sub>(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>, Sdp.<sub>26</sub> 181 bis 183°, Sdp.<sub>755</sub> 293°. *Pilocarpoessäure*, C<sub>11</sub>H<sub>16</sub>N<sub>2</sub>O<sub>5</sub>·H<sub>2</sub>O, farbloses Gummi, sl. in W., schwer l. in A., kaum l. in Ä., schm. schon unter 100°. *Ba-Salz*, C<sub>11</sub>H<sub>14</sub>N<sub>2</sub>O<sub>6</sub>·Ba, amorpher, kaum hygroskopischer Niederschlag.

Wt.

H. A. D. Jowett. Über die Konstitution des Pilocarpins<sup>5)</sup>. — Vff. suchte die von Pinner und Kohlhammer<sup>6)</sup> gegen seine Arbeit über das *Pilocarpin* erhobenen Einwände zu widerlegen.

Wt.

<sup>1)</sup> Ber. 33, 1424—1431. — <sup>2)</sup> Compt. rend. 102, 1117 u. 1562; 105, 68; Bull. soc. chim. [2] 47, 219; JB. f. 1886, S. 1749; f. 1887, S. 2221. — <sup>3)</sup> Compt. rend. 97, 1435; JB. f. 1883, S. 1355. — <sup>4)</sup> Ber. 33, 2357—2363. — <sup>5)</sup> Daselbst, S. 2892—2895. — <sup>6)</sup> Daselbst, S. 1424 u. 2357; vgl. vorangehende Referate.

Thomas Evans. Vorläufige Mitteilung über Ricinin<sup>1)</sup>. — Vf. hat gefunden, daß das durch Ausziehen der Samen von *Ricinus communis* von Tuson<sup>2)</sup> erhaltene *Ricinin* identisch ist mit dem von Schulze<sup>3)</sup> dargestellten *Ricidin* aus keimenden Samen von *Ricinus communis*. Das nach diesen beiden, vom Vf. modifizierten Verfahren gewonnene *Ricinin*,  $C_{16}H_{16}N_4O_4$  oder  $C_{16}H_{18}N_4O_4$ , schm. bei  $193^\circ$ , kleine Tafeln (aus A.). Beide Prodd. geben keine Fällungen mit  $AgNO_3$ ,  $Hg(NO_3)_2$ ;  $HgCl_2$  gibt nach langem Stehen federartige Kristalle. *Bromderivat*,  $C_{16}H_{14}Br_2N_4O_4$  oder  $C_{16}H_{16}Br_2N_4O_4$ , Smp.  $230^\circ$ , lange, zerbrechliche, büschelförmig geordnete Nadeln, l. in viel A. und viel W. Darst. aus Ricinin und Br in wäss. oder Chlf.-Lsg. — Oxydation von Ricinin mit alkalischem  $KMnO_4$  liefert eine *Säure*, Smp. 279 bis  $290^\circ$ , weiße Nadeln, die Alkali- und Ag-Salze bildet. *Schm.*

E. H. Farr und R. Wright. Die Bestimmung von Strychnin<sup>4)</sup>. — Nach den Vfn. gibt die Vorschrift der Britischen Pharmakopoe, wenn auch nicht absolut richtige, so doch für die Praxis genügend genaue Resultate, wenn man sich genau an die Vorschrift hält. *Tr.*

G. Minunni und G. Ortoleva. Untersuchungen über die Chlor-derivate der sauerstoffhaltigen Alkaloide. I. Einwirkung von Chlor auf Strychnin in Eisessiglösung<sup>5)</sup>. — Vff. suchten die von Zincke und seinen Schülern ausgearbeitete Methode der Umwandlung der Chlorierungsprodd. der Phenole in sogenannte Ketochloride zur Erforschung der Konstitution der sauerstoffhaltigen Alkaloide zu benutzen. Bei der Einw. von trockenem Cl-Gas auf Strychnin in Eisessiglsg. erhielten sie in der Hauptsache ein *Tetrachlorstrychnin* und daneben noch ein *Hexachlorstrychnin*. Aus der Tatsache, daß im Gegensatz zu dem Strychnin das Tetrachlorstrychnin ein Oxim bildet, schließen Vff., daß das Strychnin einen aromatischen Kern mit der Phenolgruppe  $-C(OH)=CH-$  besitzt, welche bei der Einw. des Cl in die für die Ketochloride charakteristische Gruppe  $-CO-CCl_2-$  übergeht. *Tetrachlorstrychnin*,  $C_{21}H_{18}N_2Cl_4O_2 \cdot H_2O$ , weiße, prismatische Kristalle, sehr wl. in A. *Oxim*,  $C_{21}H_{18}N_2Cl_4O(NOH) \cdot 2H_2O$ , weißer Niederschlag, zers. sich oberhalb  $160^\circ$ . *HCl-Salz*,  $C_{21}H_{18}N_2Cl_4O(NOH) \cdot HCl \cdot 2\frac{1}{2}H_2O$ , weiße, kristallinische Verb., so gut wie unl. in W., A., HCl, Eisessig, zers. sich gegen  $120^\circ$ . *Hexachlorstrychnin*,  $C_{21}H_{16}N_2Cl_6O_2$ , weißes Pulver, wl. in W. *Wf.*

C. Kippenberger. Beiträge zur analytischen Chemie der Alkaloide. IV. Einwirkung von Brom auf Strychnin und Brucin<sup>6)</sup>. — Vf. fand, daß bei der Einw. von Lsgg. von Br in reinem W. auf *Strychnin* je nach der Menge des Br nach und nach H-Att. des *Strychnins* durch Br substituiert werden, wobei gleichzeitig eine äquivalente Menge HBr entsteht. Das *Monobromstrychnin*,  $C_{21}H_{21}BrN_2O_2$ , entsteht bei Anwendung eines Überschusses von Br sofort. *Di-* und *Tribromstrychnin*,  $C_{21}H_{20}Br_2N_2O_2$  und  $C_{21}H_{19}Br_3N_2O_2$ , entstehen auch verhältnismäßig leicht, während die Substitution von weiteren H-Att. erst nach mehrstündiger Einw. des Br erfolgt. Ggw. von NaCl beschleunigt die Wirkung

<sup>1)</sup> Amer. Chem. Soc. J. 22, 39—46. — <sup>2)</sup> Chem. Soc. J. 17, 195; JB. f. 1864, S. 454. — <sup>3)</sup> Ber. 30, 2197; JB. f. 1897, S. 2850. — <sup>4)</sup> Pharm. J. [4] 11, 82—85; Ref. Chem. Centr. 71, I, 545. — <sup>5)</sup> Gazz. chim. ital. 30, I, 39—54. — <sup>6)</sup> Zeitschr. anal. Chem. 39, 609—627.



des Br außerordentlich. Die Löslichkeit der Br-Verbb. in W. nimmt mit der Menge des aufgenommenen Br ab. Auch im Mol. des *Brucins* werden durch Br der Reihe nach und bis zu einer noch unbekannten Grenze die H-Att. im Kern substituiert. Die so erhaltenen Br-Verbb. zeigen in wäss. Lsg. eine Rosafärbung, welche mit der Menge des aufgenommenen Br abzunehmen scheint. Beim Vermischen einer Strichninsalzlsg. mit Br-W., welches mäßig starke Mengen an Br-Salz enthält, ist das Bestreben vorhanden, das schwer l., gelbe, bromwasserstoffsäure *Monobromstrychninsuperbromid*,  $C_{21}H_{21}BrN_2O_2 \cdot HBr \cdot Br_2$ , zu bilden. Bei Anwendung von Br in großem Überschuß entsteht neben demselben aber in geringer Menge bromwasserstoffsäures *Dibromstrychninsuperbromid*,  $C_{21}H_{20}Br_2N_2O_2 \cdot HBr \cdot Br_2$ . Treten gleichzeitig große Mengen an Br-Salz mit der etwas freie Säure enthaltenden Strychninlsg. in Wirkung, so wird die Substitution von H-Att. im Kern des Alkaloidmol. gehemmt und es entsteht bromwasserstoffsäures *Strychninsuperbromid*,  $C_{21}H_{22}N_2O_2 \cdot HBr \cdot Br_2$ , neben bromwasserstoffsäurem *Monobromstrychninsuperbromid*,  $C_{21}H_{21}BrN_2O_2 \cdot HBr \cdot Br_2$ . Zusatz von NaCl drängt die Bildung von *Monobromstrychninsuperbromid* zugunsten von *Strychninsuperbromid* wesentlich zurück, begünstigt also die Bildung von bromwasserstoffsäurem *Strychninsuperbromid*. Bei dem *Brucin* zeigte sich unter analogen Versuchsbedingungen das Bestreben der Bildung analoger Verbb. wie bei dem Strychnin, jedoch lösen sich die bromwasserstoffsäuren *Superbromide* des *Brucins*, sowohl diejenigen, welche im Kern des Mol. Br substituiert enthalten, als auch solche, die hiervon frei sind, in W., namentlich säurehaltigem W., viel leichter auf als die analogen Strychninverbb. *Wt.*

P. J. Trowbridge. Über einige Abkömmlinge des Strychnins<sup>1)</sup>. — Vf. untersuchte die Einw. von Äthylenbromid, Propylenbromid und Trimethylenbromid auf Strychnin. *Strychninbromäthylbromid*,  $C_{21}H_{22}NO_2 \cdot N(-C_2H_4Br, -Br)$ , aus Strychnin mit Äthylenbromid in Chlf.-Lsg. bei gewöhnlicher Temperatur, ist schon von Ménétrière<sup>2)</sup> dargestellt, schm. noch nicht bei 270°, gibt in wäss. Lsg. mit  $HgCl_2$ , KJ, Bleiacetat weiße Niederschläge. *Strychninbromäthylchlorid*,  $C_{21}H_{22}NO_2N(-C_2H_4Br, -Cl)$ , aus dem Bromid mit  $AgCl$ , weiße, kristallwasserfreie Nadeln. *Au-Doppelsalz*,  $C_{21}H_{22}N_2O_2 \cdot C_2H_4BrCl \cdot AuCl_3$ , gelber Niederschlag. *HgCl<sub>2</sub>-Doppelsalz*,  $C_{21}H_{22}N_2O_2 \cdot C_2H_4BrCl \cdot HgCl_2$ , weißer, kristallinischer Niederschlag. *Strychninvinylhydrozyd*, aus dem Bromid mit frisch gefälltem  $AgOH$ , harzartige Masse, ll. in W. *Pt-Doppelsalz*,  $[C_{21}H_{22}N_2O_2 \cdot C_2H_3Cl]_2 \cdot PtCl_4$ , gelber Niederschlag. *Au-Doppelsalz*,  $C_{21}H_{22}N_2O_2 \cdot C_2H_3Cl \cdot AuCl_3$ , schön gelber, in W. fast unl. Niederschlag. *HgCl<sub>2</sub>-Doppelsalz*,  $C_{21}H_{22}N_2O_2 \cdot C_2H_3Cl \cdot HgCl_2$ , weißer, kristallinischer Niederschlag. *Strychninvinylnitrat*,  $C_{21}H_{22}N_2O_2 \cdot C_2H_3 \cdot NO_3$ , gelblich weiße, seidenglänzende Nadeln, wl. in kaltem W., ll. in sd. W. Bei der Einw. von Cl auf Strychninvinylchlorid scheinen kaum einheitliche Verbb. zu entstehen. Bei der Anwendung von Chlorwasser scheinen zunächst 2 Att. Cl an der Vinylgruppe addiert zu werden unter Bildung des Körpers  $C_{21}H_{22}N_2O_2 \cdot C_2H_3Cl_2 \cdot Cl$ . Leitet man dagegen Cl-Gas in die Lsg. des Strychninvinylchlorids, so findet jedenfalls gleichzeitig eine Addition von Cl an die Vinylgruppe und eine Sub-

<sup>1)</sup> Arch. Pharm. 238, 241—253. — <sup>2)</sup> J. pr. Chem. 85, 231; vgl. JB. f. 1861, S. 542.

stitution im Strychninkern statt, wobei das *Chlorid* eines *Monochlorstrychninvinylchlorids*,  $C_{21}H_{21}ClN_2O_2 - C_2H_5Cl_2 - Cl$ , entsteht. Vinylstrychnin aus dem Strychninbromäthylbromid zu erhalten, gelang nicht. Bei der Einw. von Propylenbromid auf Strychnin wurde Strychninhydrobromid unter vermutlich gleichzeitiger Bildung von Monobrompropylen erhalten. *Distrychnintrimethylenbromid*,  $2C_{21}H_{22}N_2O_2 \cdot C_3H_5Br_2 \cdot 4H_2O$ , weiße Nadeln aus verd. A., ll. in sd. W., Smp.  $297^\circ$ . *Distrychnintrimethylenchlorid*,  $2C_{21}H_{22}N_2O_2 \cdot C_3H_5Cl_2$ , aus dem Bromid mit frisch gefälltem  $AgCl$ , weiße Nadeln, ziemlich ll. in W. *Pt-Doppelsalz*,  $2C_{21}H_{22}N_2O_2 \cdot C_3H_5Cl_2 \cdot PtCl_4$ , rotgelber Niederschlag. *Au-Doppelsalz*,  $2C_{21}H_{22}N_2O_2 \cdot C_3H_5Cl_2 \cdot 2AuCl_3$ , citronengelber Niederschlag. *Chromat*, gelber, kristallinischer Niederschlag. *Nitrat*,  $2C_{21}H_{22}N_2O_2 \cdot C_3H_5(NO_3)_2$ , aus dem Bromid mit  $AgNO_3$ , farblose, durchsichtige Nadeln. *Sulfat*,  $2C_{21}H_{22}N_2O_2 \cdot C_3H_5(SO_4)$ , aus dem Bromid mit  $Ag_2SO_4$ , weiße Blättchen. Hiernach reagiert das Strychnin in wesentlich anderer Weise mit dem Trimethylenbromid als wie mit dem Methylenjodid, Äthylenbromid und Propylenbromid, indem sich hier 2 Moll. Strychnin mit 1 Mol. Trimethylenbromid verbinden. W.

### Furfuran-, Cumarongruppe.

R. Marquis. Über das Benzoylfurfuran<sup>1)</sup>. — Ein Teil der Arbeit ist bereits früher veröffentlicht worden<sup>2)</sup>. Vf. hoffte, auf anderem Wege als Freundler<sup>3)</sup> zum Furfuranamid zu gelangen; er beabsichtigte, das Benzoylfurfuranoxim zum Benzoylfurfuranamid umzulagern. Allein obiges Oxim gibt bei der Beckmannschen Umlagerung mit  $PCl_5$  in Chlf. ausschließlich Brenzschleimsäureanilid. — *Benzoylfurfuran*,  $C_{11}H_8O_2$ , Sdp.<sub>46</sub>  $186^\circ$ , Sdp.<sub>48</sub>  $183^\circ$ , Sdp.<sub>19</sub>  $164^\circ$ , farblose Fl. D.<sup>19</sup> 1,183; gibt bei der Oxydation mit  $KMnO_4$  Benzoesäure und eine Säure vom Smp.  $52^\circ$ . *Phenylfurfurylamin*,  $C_{11}H_{11}ON$ , Sdp.<sub>17</sub>  $144$  bis  $145^\circ$ , farblose Fl., Chlorhydrat,  $C_{11}H_{12}ONCl$ , kleine sll. Prismen. *Pt-Salz*,  $C_{22}H_{24}Cl_4O_2N_2Pt + 2H_2O$ . *Acetylverb.*,  $C_{13}H_{13}O_2N$ , Smp.  $127^\circ$ . *Benzoylfurfuranoxim*,  $C_{11}H_8O_2N$ , Smp.  $132^\circ$ . *Acetylderivate*, Smp. 109 und  $68^\circ$ . Schm.

W. Windisch. Über Furfurolbildung mit besonderer Berücksichtigung der Bedingungen beim Maisch- und Würzekochprozeß<sup>4)</sup>. — Um die Frage zu entscheiden, ob bei dem Maisch- und Würzeprozess die Pentosen oder eventuell auch andere Stoffe, wie Stärke, Dextrin. Zucker, als Furfurolbildner anzusprechen sind, hat Vf. verschiedene Stoffe in dieser Hinsicht geprüft. Nach diesen Versuchen sind alle Kohlehydrate, besonders beim Kochen mit stärkeren Säuren, imstande, mehr oder weniger *Furfurol* zu bilden. Stärke gab stärkere Furfurolrk. als Traubenzucker. Ausgezeichnete Furfurolbildner sind ausgewaschene Treber. Ob Stärkecellulose oder eine Pentose bei der Furfurolbildung beteiligt ist, konnte experimentell nicht entschieden werden. Treber gaben mit ganz schwacher Mineralsäure, Milchsäure und ganz schwach saurer Lsg. von saurem phosphorsaurem Ca starke Furfurolrk., beim

<sup>1)</sup> Bull. soc. chim. [3] 23, 32—35. — <sup>2)</sup> Compt. rend. 129, 111; JB. f. 1899, S. 2176. — <sup>3)</sup> Bull. soc. chim. [3] 17, 419; vgl. JB. f. 1897, S. 2386. —

<sup>4)</sup> Wochenschr. Brauerei 16, 653—654; Ref. Chem. Centr. 71, I, 235—236.

Kochen mit W. allein trat diese Rk. nicht ein. Bei dem Maisch- und Würzekochen können Stärke, Dextrose, Maltose und Lävulose nicht in Betracht kommen, es wären daher als furfurolbildende Stoffe bei genanntem Prozesse nur die Bestandteile der Treber in Rücksicht zu ziehen.

Tr.

William Cormack. Bestimmung von Furfuraldehyd<sup>1)</sup>. — Es wird an Stelle der zeitraubenden, umständlichen Methode von Flint und Tollens<sup>2)</sup>, die auf der gewichtsanalytischen Bestimmung des *Phenylhydrazons* beruht, eine Bestimmung mittels *Silberoxyd* empfohlen, durch welches Oxydation zu *Brenzschleimsäure* nach der Gleichung:  $C_5H_4O_2 + Ag_2O = C_6H_4O_3 + 2 Ag$  eintritt. Man bereitet sich zu dem Zwecke eine ammoniakalische  $\frac{1}{10}$  n-Silberoxydlsg., die nach Volhard mit  $\frac{1}{10}$  n-Rhodanammونیumlg. eingestellt wird. Man versetzt zur Bestimmung die zu untersuchende Substanz mit überschüssiger Ag-Lsg., erwärmt einige Zeit, filtriert das gefällte Ag durch Asbest ab und titriert nach dem Ansäuern mit  $NO_3H$  mit  $\frac{1}{10}$  n-Rhodanammön zurück. — Die Methode hat vor der oben genannten bei gleicher Genauigkeit den großen Vorzug der schnelleren Ausführung und des geringeren Bedarfs an Substanz.

Schm.

C. F. Cross, E. J. Bevan und J. F. Briggs. Einwirkung des Caroschen Reagens auf Furfurol<sup>3)</sup>. — Während bei der Oxydation von Furfurol mit  $H_2O_2$  als Hauptprod.  $\alpha$ - $\beta$ -Oxyfurfurol erhalten wird<sup>4)</sup>, ergibt sich bei der Anwendung von Caroschem Reagens die Bildung eines  $\alpha$ - $\delta$ -Oxyfurfurols. Letzteres wird durch weitere Oxydation in  $\delta$ -Oxybrenzschleimsäure und diese durch gleichzeitige Hydrolyse in Ameisensäure und Bernsteinsäure übergeführt.  $\alpha$ - $\beta$ -Oxyfurfurol gibt mit Phenolen und Kondensationsmitteln Farbreaktionen, identisch mit denen der Lignocellulose, weshalb Vff. auf das Vorhandensein der Oxyfurfurole in der Holzsubstanz schließen. Lignocellulosen zeigen nach der Behandlung mit Caroschem Reagens keine charakteristische Rk. mit Phloroglucin mehr. Die Bildung von Bernsteinsäure aus Oxybrenzschleimsäure führen Vff. auf eine intermediäre Bildung eines instabilen

Peroxyds zurück:  $\begin{array}{c} CH=C(CHO)-O \\ | \\ CH=C(OH)-O \end{array}$ . Der Bildung der Bernsteinsäure

geht wahrscheinlich auch die Bildung einer zweibasischen Ketonsäure,  $C_5H_6O_5$ , voraus. Oxyfurfurolphenylhydrazon,  $C_{11}H_{10}O_2N_2$ , Smp. 155°. — Methylphenylhydrazon,  $C_{12}H_{12}O_2N_2$ , Smp. 143°.

Schm.

J. A. Widtsoe und B. Tollens. Über die Reaktionen des Methylfurfurols und der Methylpentosane<sup>5)</sup>. — Vff. haben sich bemüht, Methoden aufzufinden, um Methylfurfurol mit Sicherheit neben Furfurol nachzuweisen, um auf diese Weise zu erkennen, ob in den zur Untersuchung gebrachten Pflanzenstoffen Pentosane oder Methylpentosane oder beide vorhanden sind; denn diese liefern bei der Dest. mit verd. HCl Furfurol bzw. Methylfurfurol. — Vff. haben die Maquennesche Rk.<sup>6)</sup>

<sup>1)</sup> Chem. Soc. J. 77, 990—992. — <sup>2)</sup> Landw. Vers.-Stat. 42, 381; JB. f. 1893, S. 2221. — <sup>3)</sup> Ber. 33, 3132—3138. — <sup>4)</sup> Chem. Soc. J. 75, 747; JB. f. 1899, S. 2175. — <sup>5)</sup> Ber. 33, 143—148. — <sup>6)</sup> Compt. rend. 109, 573; JB. f. 1889, S. 2103.

modifiziert und empfehlen zum Nachweis des Furfurfurfurols die spektralanalytische Untersuchung ihrer l. erwärmten Lsgg. Methylpentosane sind nach den Unt. Vff. in der Natur annähernd so verbreitet wie die Pent

Henry J. Horstman Fenton und Mildred C. Fenton (Ber. d. chem. Ges. 1904, 37, 1207). — Das bei der Einw. von  $\text{H}_2\text{SO}_4$  auf Lävulose, Rohrzucker, Sorbose oder Inulin in ät. *Brommethylfurfurol* wird bei der Behandlung mit  $\text{SnCl}_4$  leicht durch  $\text{H}$  red. unter Bildung von  $\delta$ -*Methylfurfurol*. *Methylfurfurol* reagiert in geeigneten Lösungsmitteln mit verschiedenen Ag-Salzen; so sind die Acetoxy- und Benzoyl- Salze dargestellt worden. Letztere, wie auch die Muttersubstanz, werden mit  $\text{H}_2\text{SO}_4$  zur Verb.  $\text{C}_{11}\text{H}_8\text{O}_4$  kondensiert, die mit Alkalien schöne Färbungen gibt. Dieses Kondensationsprod. hat die Formel  $\text{C}_{11}\text{H}_8\text{O}_4$  und ist ein Dicarboxyl-Verb.

L. J. Simon. Über die Isobrenzschleimsäure<sup>2)</sup>. — Bereits von Limpricht 1873 als Nebenprod. erhalten, wurde Isobrenzschleimsäure mit besserem Erfolg dargestellt. Bei raschem Erhitzen eines Gemenges von Isobrenzschleimsäure mit  $\text{NaHSO}_4$  entsteht ein wäss. Destillat, das, unter Verdrängung auf  $\frac{3}{5}$  eingeengt, eine reichliche Kristallisation zeigt, aus der Isobrenzschleimsäure erhalten wird. — Gereinigt: weißer, kristallin. Pulver, Smp. 80 bis 85°; wasserfrei: Smp. 95°, unl. in kaltem W., A., Ä., l. in Chlf., w. Bzl., mit  $\text{FeCl}_3$  eine bläulichgrüne Färbung, noch sichtbar nach Verdünnung von 1:10000, verschwindet auf Zusatz von Säure. Die Färbung zeigt das Na-Salz und das Pb-Salz. Die Färbung zeigt das  $\beta$ -Furfurancarbonsäure ist, wird noch weiter ver

S. S. Sandelin. Über Furoylessigsäure und Furfur. Wird Brenzschleimsäureester mit Essigester bei Ggw. von  $\text{H}_2\text{SO}_4$  versetzt, so entsteht *Furoylessigsäureäthylester*,  $\text{C}_9\text{H}_{10}\text{O}_4$ , Smp. 175°. Der Ester gibt mit  $\text{Cu}$  ein Salz,  $(\text{C}_9\text{H}_9\text{O}_4)_2\text{Cu}$ , Smp. 175°. Der Ester gibt mit  $\text{N}_2$  eine Verbindung, *1-Phenyl-3-furylpyrazolon*,  $\text{C}_{13}\text{H}_{10}\text{O}_2\text{N}_2$ , Smp. 179°. Bei Einw. von verd.  $\text{SO}_4\text{H}_2$  entsteht aus dem Ester *Furfurmethyllketon*,  $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{O}_2$ , Sdp. 173°, *Furfurmethyllketonphenylhydrazon*,  $\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{ON}_2$ , Sdp. 173°,  $\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_2\text{N}$ , Smp. 92°. Aus dem Oxim entsteht durch Einw. von  $\text{H}_2\text{SO}_4$  eine mannliche Mischung ein bei 108° schm. N-haltiger Körper. Nach Behandeln mit Alkali und Benzoylchlorid eine bei 99° schm. Substanz liefert. Vff. beabsichtigt, von obigem Oxim zu Furanamin zu gelangen.

S. S. Sandelin. Über Furfurbernsteinsäure<sup>3)</sup>. — *Furfurbernsteinsäure* liefert, in A. gelöst und mit 1 Mol. in W. gelöster  $\text{NaOH}$  versetzt,  $\beta$ -Fur- $\beta$ -cyanpropionsäureester,  $\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{O}_3\text{N}$  =  $\text{CH}_2\text{COOC}_2\text{H}_5$ , Öl, Sdp.<sub>33</sub> 174,5°. Läßt man auf Furfur (1 Mol.) in A. 2 Moll. CNK in W. einwirken, so entsteht

<sup>1)</sup> Chem. News 82, 165. — <sup>2)</sup> Compt. rend. 130, 255—492—499. — <sup>3)</sup> Bull. soc. chim. [3] 23, 32; dieser JB., S. 1487—489.

*propionsäure*,  $C_3H_7O_3N$ , Nadeln aus Bzl., Smp.  $109^\circ$ , l. in kaltem W., wl. in Ligroin, gibt mit Alkalien, wie der Ester, Furbernsteinsäure, beim Kochen mit W. *Furbernsteinsäuremonamid*,  $C_8H_9O_4N$ , Nadeln, Smp.  $155^\circ$ . Furbernsteinsäure: Ag-Salz, weiß, gelatinös; K-Salz. *Furbernsteinsäurediamid*, aus dem Methylester mit konz.  $NH_3$ , dünne Blättchen (aus sd. W.), Smp. oberhalb  $220^\circ$  unter Zers. *Dihydrazid der Furbernsteinsäure*,  $C_8H_{12}O_3N_4$ , aus dem Ester durch  $NH_2NH_3OH$ , Smp.  $159$  bis  $161^\circ$ ; sl. in W., unl. in Ä. *Dibenzalverb. des Hydrazids*, aus dem Hydrazid (1 Mol.) und Benzaldehyd (2 Moll.),  $C_{22}H_{20}O_3N_4$ , Smp.  $199$  bis  $200^\circ$ ; Pulver aus A. Schm.

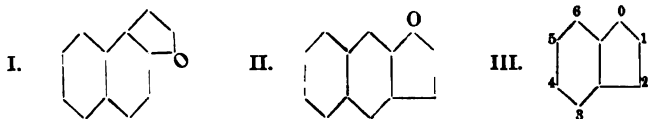
S. S. Sandelin. Über Furfurylbernsteinsäure<sup>1)</sup>. — Furalmalonsäure gibt bei der Reduktion mit  $NaHg$  Furfurylmalonsäure,  $C_4H_5O \cdot CH_2CH(COOH)_2$ <sup>2)</sup>. Diese gibt mit  $A. + SO_4H_2$  *Furalmalonsäurediäthylester*,  $C_{12}H_{16}O_6$ , Sdp.<sub>33</sub>  $171$  bis  $173^\circ$ , Sdp.<sub>760</sub>  $265$  bis  $267^\circ$ . Dieser Ester gibt mit  $Na +$  Chloressigester *Furfuryläthenyltricarbonsäuretriäthylester*,  $C_{16}H_{22}O_7$ , Sdp.<sub>25</sub>  $212$  bis  $213,5^\circ$ . *Furfuryläthenyltricarbonsäure*,  $C_{10}H_{10}O_7$ , Smp.  $155$  bis  $156^\circ$  unter Zers. *Furfurylbernsteinsäure*, aus vorstehender durch Erhitzen unter  $CO_2$ -Abspaltung erhalten,  $C_9H_{10}O_6$ , Smp.  $139,5$  bis  $140^\circ$ . *Furfurylbernsteinsäurediäthylester*,  $C_{13}H_{18}O_6$ , Sdp.<sub>67</sub>  $213,5$  bis  $215^\circ$ . Schm.

R. Stoermer und J. Boes. Über das Vorkommen homologer Cumarone im Teer<sup>3)</sup>. — Vf. haben unter Benutzung einer früheren Beobachtung<sup>4)</sup> die Cumarone in der Weise nachgewiesen, daß sie deren aus dem Teer erhaltene Polymerisationsprodd. der trockenen Dest. unterwarfen, wodurch ein Teil als Monomere wiedererhalten, ein anderer Teil unter Abspaltung von Kohlenstoff zu den Kresolen zers. wird. Während das o-Kresol durch Phenylcyanat als Urethan sich charakterisieren ließ, wurde die Identifizierung der drei Kresole dadurch herbeigeführt, daß sie methyliert und durch Oxydation in die entsprechenden Methoxybenzoesäuren übergeführt wurden, die bei der Verseifung alle drei Oxybenzoesäuren lieferten. Als Material diente Teer aus Erkner, Sdp.  $185$  bis  $195^\circ$ . In gleicher Weise wurde aus einer anderen Teerfraktion, Sdp.  $215$  bis  $225^\circ$ , aus Erkner ein *Dimethylcumarone* (4,6-Dimethylcumarone) nachgewiesen. Schm.

R. Stoermer. Synthesen und Abbaureaktionen in der Cumaroneihe<sup>5)</sup>. — Vf. gibt zunächst eine Übersicht der verschiedenen Cumarone-synthesen, von denen sich die aus Aryloxyacetonen zur Darst. methylierter Cumarone und die aus Aryloxyacetalen zur Darst. der Cumarone besonders eignen. Statt des Acetals kann auch der zugehörige Aldehyd verwendet werden. Dem durch Kondensation von  $\beta$ -Naphtoxylacetal mit  $ZnCl_2$  und Eisessig erhaltenen Furan kommt die Formel I, nicht die Formel II zu. Bei der Darst. der Cumarone aus Aryloxyacetalen durch Kondensationsmittel entstehen in reichlicher Menge Polymere, deren Molekulargröße etwa die 6fache des Monomeren ist. Polymere, die die 4- und 8fache Molekulargröße besitzen, entstehen aus Cumaronen

<sup>1)</sup> Ber. 33, 489—491. — <sup>2)</sup> Ber. 21, 1080 (Marekwald). — <sup>3)</sup> Ber. 33, 3013—3020. — <sup>4)</sup> K. v. Finckh, Dissert. Rostock, April 1899; Krämer, Spilker, Ber. 33, 2257; dieser JB., S. 949; Stoermer, Ann. Chem. 312, 237; 313, 79; dieser JB., S. 1443 u. 1447. — <sup>5)</sup> Ann. Chem. 312, 237—336.

durch Polymerisationsmittel. Alle Polymeren liefern bei der Dest. das Monomere teilweise zurück.



Das 3,4,6-Trimethylcumaron liefert ein kristallisiertes Polymeres, dem die 3fache Molekulargröße zukommt. Vf. gibt Strukturformeln für diese Polymere. Vf. bespricht ausführlich die Darst. von Cumaronen, die durch Halogen- oder Nitrogruppen substituiert sind. Halogencumarone werden nach der etwas modifizierten Rössingschen<sup>1)</sup> Methode, Nitroderivate durch Nitrierung erhalten. Bei der Nitrierung wird das Cumaron gleichzeitig zur Salicylsäure abgebaut, die in Form der m-Nitrosalicylsäure erhalten wird. Amine waren aus den Nitroverb. nicht darstellbar. Durch Erhitzen von Mono-(1)bromcumaron mit alkoh. KOH entsteht o-Oxyphenylessigsäure, bzw. deren Äther, aus 2-Chloreumaron Cumaranon; dieser Abbau ist ein endgültiger Beweis gegen die Dennstedtsche Cumaronformel<sup>2)</sup>. o-Oxymandelsäurealdehyd entsteht aus dem Dichloradditionsprod. des Cumarons mit Natriumacetat oder Borax. Cumaranon entsteht am bequemsten aus Phenoxyessigsäure mit P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> in Bzl. Vf. schlägt vor, die Kohlenstoffatome des Cumarons nach Schema III zu numerieren, und gibt eine Übersicht der verschiedenen Isomerie- und Substitutionsmöglichkeiten. — I. Cumaron, C<sub>8</sub>H<sub>6</sub>O. *Polymeres Cumaron*, (C<sub>8</sub>H<sub>6</sub>O)<sub>6</sub>, Smp. 80 bis 100°. α-Paracumaron, (C<sub>8</sub>H<sub>6</sub>O)<sub>4</sub>, Smp. 230 bis 240°. β-Paracumaron, (C<sub>8</sub>H<sub>6</sub>O)<sub>3</sub>, Smp. 130 bis 140° unter Zers. II. Methylcumaron, C<sub>9</sub>H<sub>8</sub>O. 1-Methylcumaron aus α-Phenoxypropionacetal, C<sub>9</sub>H<sub>8</sub>O, Sdp. 189 bis 191°. α-Phenoxypropionacetal, C<sub>13</sub>H<sub>20</sub>O<sub>3</sub>, Sdp.<sub>14</sub> 131 bis 132°. α-Phenoxypropionsäurealdehyd, C<sub>9</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub>, Sdp.<sub>11</sub> 99 bis 101°. Oxim, Smp. 110°. Semicarbazon, Smp. 161,5°. Phenacetoloxim, dickes Öl; Phenacetolsemicarbazon, C<sub>10</sub>H<sub>13</sub>O<sub>2</sub>N<sub>3</sub>, Smp. 173°. Amidoguanidinderivat des Phenacetols, C<sub>10</sub>H<sub>14</sub>ON<sub>4</sub>, Smp. 154°. Hydrazon, C<sub>13</sub>H<sub>20</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>, Smp. 100 bis 101°. 2-Methylcumaron, C<sub>9</sub>H<sub>8</sub>O, Sdp. 193 bis 194°. Pikrat, C<sub>15</sub>H<sub>11</sub>O<sub>8</sub>N<sub>3</sub>, Smp. 79 bis 80°. 2-Methylmetacumaron, (C<sub>9</sub>H<sub>8</sub>O)<sub>6</sub>. α-2-Methylparacumaron, (C<sub>9</sub>H<sub>8</sub>O)<sub>4</sub>, Smp. gegen 200°. p-Kresoxylacetal (aus p-Kresol, Natriumäthylat und Monochloracetal), C<sub>13</sub>H<sub>20</sub>O<sub>3</sub>, Sdp. 270°. m-Kresoxylacetal, C<sub>13</sub>H<sub>20</sub>O<sub>3</sub> (analog aus m-Kresol), Sdp. 267 bis 268°, o-Kresoxylacetal (analog aus o-Kresol) Sdp. 262°. Oxim des p-Kresoxylacetaldehyds, Smp. 99°. Semicarbazon, C<sub>10</sub>H<sub>13</sub>O<sub>2</sub>N<sub>3</sub>, Smp. 177°. Semicarbazon der o-Verb., C<sub>10</sub>H<sub>13</sub>O<sub>2</sub>N<sub>3</sub>, Smp. 151°. Thiosemicarbazon der m-Verb., C<sub>10</sub>H<sub>13</sub>ON<sub>3</sub>S, Smp. 107°. 4-Methylcumaron, C<sub>9</sub>H<sub>8</sub>O, Sdp. 197 bis 199°. Pikrat, C<sub>15</sub>H<sub>11</sub>O<sub>8</sub>N<sub>3</sub>, Smp. 73°. 4-Methylmetacumaron, (C<sub>9</sub>H<sub>8</sub>O)<sub>6</sub>, Smp. 120° unter Zers. 5-Methylcumaron (aus m-Kresoxylacetal mit ZnCl<sub>2</sub> und Eisessig), C<sub>9</sub>H<sub>8</sub>O, Sdp. 195 bis 196°. Pikrat, C<sub>15</sub>H<sub>11</sub>O<sub>8</sub>N<sub>3</sub>, Smp. 72°. 5-Methylcumarin aus m-Homosalicylaldehyd, C<sub>10</sub>H<sub>8</sub>O<sub>2</sub>, Smp. 90°. 5-Methyl-1-cumarilsäure, C<sub>10</sub>H<sub>8</sub>O<sub>3</sub>, Smp. 156°. 5-Methylmetacumaron, (C<sub>9</sub>H<sub>8</sub>O)<sub>6</sub>. 5-Methyl-β-paracumaron, (C<sub>9</sub>H<sub>8</sub>O)<sub>3</sub>.

<sup>1)</sup> Ber. 17, 3000; JB. f. 1884, S. 1041—1044. — <sup>2)</sup> Ber. 28, 1334; JB. f. 1895, S. 2226.



6-Methylcumaron,  $C_9H_8O$ , Sdp. 190 bis 191°. 6-Methylmetacumaron,  $(C_9H_8O)_6$ , Smp. etwa 100°. III. Cumarone,  $C_{10}H_{10}O$ . Kresozylpropionacetale,  $C_{14}H_{22}O_3$ : o-, Sdp.<sub>15</sub> 139 bis 140°, m-, Sdp. 271°, p-, Sdp. 272°. Kresozylpropionaldehyde,  $C_{10}H_{12}O_2$ : o-, Sdp.<sub>13</sub> 105 bis 107°, m-, Sdp.<sub>18</sub> 119 bis 120°, p-, Sdp.<sub>13</sub> 109 bis 111°. Oxime: o-, Smp. 113 bis 114°, m-, Smp. 103°, p-, Smp. 90 bis 91°. Semicarbazone: m-, Smp. 161°, p-, Smp. 152°. Kresozylpropionsäuren: o-, Smp. 93°, m-, Smp. 105°, p-, Smp. 97°. 1,4-Dimethylcumaron,  $C_{10}H_{10}O$ , Sdp. 211 bis 213°. 1,5-Dimethylcumaron,  $C_{10}H_{10}O$ , Sdp. (217 bis 218°). Pikrat 58 bis 59°. o-Aldehydo-m-kresozylpropionsäure, Smp. 114 bis 115°. 1,6-Dimethylcumaron,  $C_{10}H_{10}O$ , Sdp. 208 bis 209°. 2,4-; 2,5-; 2,6-Dimethylcumarone entstehen aus den entsprechenden Kresacetolen. Kresacetole: o-, Sdp. 240 bis 241°, m-, Sdp. 248°, p-, Sdp. 255°. Oxime: o-, m-, p- ölig; Phenylhydrazone: o- und m- ölig, p-, Smp. 90°. Semicarbazone: o-, Smp. 178°, m-, Smp. 147°, p-, Smp. 187°. 2,4-Dimethylcumaron,  $C_{10}H_{10}O$ , Sdp.<sub>747</sub> 218 bis 220°. Pikrat,  $C_{16}H_{13}O_8N_3$ , Smp. 108°. 2,5-Dimethylcumaron,  $C_{10}H_{10}O$ , Sdp. 222°. Pikrat,  $C_{16}H_{13}O_8N_3$ , Smp. 76°. 2,6-Dimethylcumaron,  $C_{10}H_{10}O$ , Sdp. 216 bis 217°. Pikrat, Smp. 68°. 4,6-Dimethylcumaron,  $C_{10}H_{10}O$ , Sdp. 221 bis 222°. Pikrat,  $C_{16}H_{13}O_8N_3$ , Smp. 78 bis 79°, zugeh. Metacumaron, Zersp. etwa 115°. 4,5-Dimethylcumaron,  $C_{10}H_{10}O$ , Sdp. 221°. Pikrat,  $C_{16}H_{13}O_8N_3$ , Smp. 65 bis 66°. 3,5-Dimethylcumaron,  $C_{10}H_{10}O$ , Sdp. 219°. Pikrat,  $C_{16}H_{13}O_8N_3$ , Smp. 61,5°. s-m-Xylenoxylacetal, Sdp. 287 bis 288°. Hieraus durch Kochen mit verd.  $SO_4H_2$  das Aldehydhydrat,  $(CH_3)_2C_6H_3O \cdot CH_2CH(OH)_2$ , Smp. 68°. 3,6-Dimethylcumaron,  $C_{10}H_{10}O$ , Sdp. 216°. Pikrat,  $C_{16}H_{13}O_8N_3$ , Smp. 101°. 5,6-Dimethylcumaron,  $C_{10}H_{10}O$ , Sdp. 218°. Pikrat, Smp. 63°. v-o-Xylenoxylacetal, Sdp.<sub>15</sub> 165°. 4-Äthylcumaron,  $C_{10}H_{10}O$ , Sdp. 217 bis 218°. p-Äthylphenoxylacetal, Sdp. 288 bis 289°. Zugeh. Oxim,  $C_{10}H_{13}O_2N$ , Smp. 100,5°. p-Äthylphenoxylacetaldehydhydrat,  $C_{10}H_{14}O_3$ , Smp. 49°. p-Äthylphenoxylacetaldoxim,  $C_{10}H_{13}O_2N$ , Smp. 104°. Semicarbazone, Smp. 173°. 6-Äthylcumaron,  $C_{10}H_{10}O$ , Sdp. 215°. o-Äthylphenoxylacetal, Sdp. 275°. IV. Cumarone,  $C_{11}H_{12}O$ . 2,4,5-Trimethylcumaron,  $C_{11}H_{12}O$ , Smp. 40,5°, Sdp. 249 bis 250°. Pikrat,  $C_{17}H_{15}O_8N_3$ . o-Xylenacetol, Sdp. 272 bis 273°. Semicarbazone, Smp. 164,5°. Oxim, Smp. 70°. 2,3,6-Trimethylcumaron,  $C_{11}H_{12}O$ , Smp. 55°, Sdp. 243°. Pikrat,  $C_{17}H_{15}O_8N_3$ , Smp. 98°. p-Xylenacetol,  $C_{11}H_{14}O_2$ , Sdp. 261°. Semicarbazone, Smp. 182°. Oxim, Smp. 132°. 2,4,6-Trimethylcumaron,  $C_{11}H_{12}O$ , Sdp. 232°. Pikrat, Smp. 66°. m-Xylenacetol,  $C_{11}H_{14}O_2$ , Smp. 140°, Sdp. 263°. Oxim, Smp. 133°. Semicarbazone, Smp. 145°. 3,4,6-Trimethylcumaron,  $C_{11}H_{12}O$ , Sdp. 236°. Pikrat,  $C_{17}H_{15}O_8N_3$ , Smp. 105°. Trimolekulares Polymerisationsprod.,  $(C_{11}H_{12}O)_3$ , Smp. 168°. 4-Isopropylcumaron,  $C_{11}H_{12}O$ , Sdp. 235°. p-i-Propylphenoxylacetal, Sdp. 287 bis 288°. p-i-Propylphenoxylaldehydhydrat, Öl. Semicarbazone,  $C_{12}H_{17}O_2N_3$ , Smp. 127 bis 128°. Thiosemicarbazone,  $C_{17}H_{17}ON_3S$ , Smp. 95°. V. Cumarone,  $C_{12}H_{14}O$ . 1,3,4,6-Tetramethylcumaron,  $C_{12}H_{14}O$ , Sdp. 241 bis 242°, Smp. + 18°. Pseudocumenoxylpropionacetal,  $C_{18}H_{26}O_3$ , Sdp.<sub>18</sub> 159 bis 160°. 3,6-Methylisopropylcumaron,  $C_{12}H_{14}O$ , Sdp. 241 bis 242°. Thymoxylacetal, Sdp. 280 bis 281°. 3,6-Isopropylmethylcumaron,  $C_{12}H_{14}O$ , Sdp. 238 bis 240°. Carvacrolylacetal; Semicarbazone,  $C_{13}H_{19}O_2N_3$ , Smp. 253°. 4-Tertiärbutylcumaron,  $C_{12}H_{14}O$ , Sdp. 238 bis 241°. VI. Cumarone,  $C_{12}H_8O$ . β-Naphtho-α-furan,  $C_{12}H_8O$ , aus β-Naphtoxylacetal, Smp. 60

bis 61°, Sdp. 284 bis 286° (unkorr.). *Pikrat*,  $C_{18}H_{11}O_8N_3$ , Smp. 141°. Entsteht auch aus  $\beta$ -Naphtho- $\alpha$ -furan-8-carbonsäure,  $C_{18}H_9O_8$ , Smp. 191 bis 192°.  $\alpha$ -Naphthofuran,  $C_{12}H_8O$ , Smp. — 7°, Sdp.<sub>755</sub> 282 bis 284°. *Pikrat*,  $C_{18}H_{11}O_8N_3$ , Smp. 113°. VII. *Cumarone*,  $C_{13}H_{10}O$ . 7-Methyl- $\beta$ -naphtho- $\alpha$ -furan,  $C_{13}H_{10}O$ , Smp. 59°, aus *Pikrat*,  $C_{18}H_{13}O_8N_3$ , Smp. 156°.  $\beta$ -Naphthacetol,  $C_{13}H_{12}O_2$ , Smp. 78°. *Oxim*, Smp. 123°. *Phenylhydrazon*, Smp. 154°, *Semicarbazon*, Smp. 203°. 2-Methyl- $\alpha$ -naphthofuran,  $C_{13}H_{10}O$ , Sdp. 296 bis 299°, aus  $\alpha$ -Naphthacetol, Sdp.<sub>14</sub> 205 bis 208°. *Semicarbazon* des letzteren, Smp. 103°. VIII. *Substitutionsprodd. der Cumarone*. A. Einw. von Halogenen auf Cumaron und Synthese halogenierter Cumarone (gemeinschaftlich mit O. Richter und K. P. Gräler). Bei der Einw. von Halogen auf die Monohalogenide des Cumarons wurden folgende Verb. erhalten: 1, 2-Dibromcumaron,  $C_8H_6OBr_2$ , Smp. 27°. Sdp. 269 bis 270°, gibt bei weiterer Behandlung mit Br 1, 2, 4(?)-Tribromcumaron,  $C_8H_4OBr_3$ , Smp. 85°, Sdp. 315 bis 320°. Aus dem Dibromid entsteht durch  $NO_2H$  ein Nitrokörper vom Smp. 188° neben Pikrinsäure. 1, 2-Trichlorhydrocumaron (oder 1, 2, 4(?) - Trichlorcumaron), ( $C_8H_5OCl_3$  oder  $C_8H_3OCl_3$ ), Smp. 78°, Sdp. 258 bis 260°. 1, 2-Dichlorcumaron,  $C_8H_4OCl_2$ , Smp. 25 bis 26°, Sdp. 226 bis 227°. Dichlorcumaron,  $C_8H_4OCl_2$ , Smp. 42 bis 43°, gibt mit Chlor Tetrachlorcumaron,  $C_8H_2OCl_4$ , oder  $C_8H_4OCl_4$ , Smp. 131°. Zur Darst. von Monochlorcumaron,  $C_8H_5OCl$  wird Cumaron in  $CS_2$  bei niedrigerer Temperatur mit Cl gesättigt, es entsteht ein Dichlorid, das bei der Dest. in ein Gemisch von 1- und 2-Chlorcumaron zerfällt; bei höherer Temperatur entsteht ein Dichlorcumaron, Smp. 72° (1, 4(?) - Dichlorcumaron). 4-Bromcumaron entsteht neben Bromaldehydphenoxyessigsäure,  $C_9H_7O_4Br$  (Smp. 163 bis 164°) beim Erhitzen von Bromsalicylaldehyd, Chloroessigsäure und KOH in A.-W. auf 180°, Sdp. 226°. Bromaldehydphenoxyessigsäure liefert nach Rössings Methode wenig Bromcumaron, aber viel Bromcumaroxyessigsäure,  $C_{11}H_9O_5Br$ , Smp. 255 bis 256°. Bromsalicylaldehyd liefert mit Chloroessigsäure und der berechneten Menge KOH auf 198 bis 200° erhitzt, neben Bromcumaron, Bromcumarilsäure,  $C_8H_3Br < \begin{smallmatrix} O \\ \diagup \diagdown \\ CH \end{smallmatrix} > CCOOH$ . Smp. 253° (O : Br = 1 : 4). 4-Chlorcumaron,  $C_8H_5OCl$ , Sdp. 215 bis 217°, entsteht analog der Br-Verb. als Chlorsalicylaldehyd. Chloraldehydphenoxyessigsäure,  $C_9H_7O_4Cl$ , Smp. 169 bis 170°. 4, 1-Chlorcumarilsäure,  $C_9H_5O_5Cl$ , Smp. 258°. 6-Chlorcumaron,  $C_8H_5OCl$ , entsteht aus o-Chlorphenoxyacetal. Sdp. 210 bis 212°. B. *Einwirkung von Halogenen auf die Naphthofurane*.  $\beta$ -Naphtho- $\alpha$ -furan liefert mit 1 Mol. Cl in Ä. 7, 8-Dichlor- $\beta$ -naphthohydrofuran,  $C_{12}H_8OCl_2$ , Smp. 74°, das mit alkoh. KOH Monochlornaphthofuran,  $C_{12}H_7OCl$ , Smp. 55°, liefert. Durch überschüssiges Cl im Sonnenlicht in  $CS_2$ -Lsg. entsteht Trichlornaphthofuran,  $C_{12}H_5OCl_3$ , Smp. 144°, durch Br 4 (bzw. 5), 8-Dibrom- $\beta$ -naphtho- $\alpha$ -furan,  $C_{12}H_6OBr_2$ , Smp. 82°.  $\alpha$ -Naphthofuran addiert in Ä. 2 Atome Cl; die entstandene Verb. spaltet mit sd.alkoh. KOH 1 Cl ab unter Bildung von 1 (bzw. 2)-Chlor- $\alpha$ -naphthofuran,  $C_{12}H_7OCl$ , Smp. 47°. In derselben Weise entsteht 1 (bzw. 2)-Monobrom- $\alpha$ -naphthofuran,  $C_{12}H_7OBr$ , Smp. 76°. 4 Atome Br erzeugen ein Bromid, das mit alkoh. KOH 1(?) - Dibrom- $\alpha$ -naphthofuran,  $C_{12}H_6OBr_2$ , Smp. 109°, liefert. C. *Einwirkung konz. Salpetersäure auf*

Cumaron<sup>1)</sup>. Die Synthese nitrierter Cumarone ist nicht gelungen. D. *Synthese von Ketonderivaten des Cumarons*. 1-Acetylcumaron (aus Natriumsalicylaldehyd und Monochloraceton) liefert mit  $\text{KMnO}_4$  Cumaroylameisensäure,  $\text{C}_{10}\text{H}_6\text{O}_4$ , Smp. 156°; hieraus entsteht durch Br das Bromid,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{OCOCH}_2\text{Br}$ , Smp. 89°, das mit Natriumsalicylaldehyd Dicumarylketon,  $\text{C}_6\text{H}_4\text{<CH>CH-CO-CH<CH>C}_6\text{H}_4$ , Smp. 154°, liefert. Aus halogenierten Salicylaldehyden entstehen 1-Acetyl-4-bromcumaron,  $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{O}_3\text{Br}$ , Smp. 109 bis 110°. Phenylhydrazon, Smp. 164°, Oxim, Smp. 160 bis 161°. Semicarbazon, Smp. 218°. 1-Acetyl-4-chlorcumaron,  $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{O}_3\text{Cl}$ , Smp. 104°. Phenylhydrazon, Smp. 90 bis 92°, Oxim, Smp. 162 bis 164°. E. *Synthese von Methoxycumaranen*. Kocht man die drei isomeren Methoxyphenoxylacetale mit gewöhnlicher verd.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , so liefert nur die m- und p-, nicht die o-Verb. Methoxycumarone. 4-Methoxycumaron (aus Methylacetalylhydrochinon,  $\text{CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4\text{OCH}_2\text{CH}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ , Sdp.<sub>38</sub> 192 bis 194°),  $\text{C}_9\text{H}_8\text{O}_3$ , Sdp. 230 bis 240°. Methylhydrochinonacetaldehydhydrat,  $\text{C}_9\text{H}_{12}\text{O}_4$ , Smp. 75 bis 76°. 5-Methoxycumaron,  $\text{C}_9\text{H}_8\text{O}_3$ , Sdp. 232 bis 233°. Pikrat,  $\text{C}_{15}\text{H}_{11}\text{O}_9\text{N}_3$ , Smp. 64 bis 65°, aus Methylacetylalresorcin, Sdp.<sub>15</sub> 170 bis 172°. Schm.

R. Stoermer und F. Bartsch. Synthesen des Cumarons (Keto-cumarans) und seiner Homologen aus Phenoxyessigsäuren<sup>2)</sup>. — Die Cumarone werden durch Einw. von  $\text{P}_2\text{O}_5$  auf Phenoxyessigsäure bzw. deren Homologen in Bzl.-Lsg. gewonnen, jedoch in geringer Ausbeute. Nebenbei entsteht ein rothrauner Farbstoff,  $\text{C}_{16}\text{H}_{10}\text{O}_3$ , vermutlich durch intramol. Kondensation zweier Moll. Cumaranon, vielleicht ähnlich wie Indigrot aus Indoxyl entsteht. Die Monoxybenzalcumaranone sind beizenfärbende Farbstoffe, die sich nicht zur Verwendung eignen. — Cumaranon,  $\text{C}_9\text{H}_6\text{O}_3$ , Smp. 101 bis 102°; Semicarbazon,  $\text{C}_9\text{H}_9\text{O}_2\text{N}_3$ , Smp. 231°; Oxim,  $\text{C}_9\text{H}_7\text{O}_2\text{N}$ , Smp. 159°; Cumaranon dichlorid,  $\text{C}_8\text{H}_6\text{OCl}_2$ , Sdp.<sub>30</sub> 115 bis 120°. Oxybenzalcumaranon,  $\text{C}_{16}\text{H}_{10}\text{O}_3$ , 1-o-Verb., Smp. 208°, 1-p-Verb., Smp. 242°, beide zers.; 6-Methylcumaranon,  $\text{C}_9\text{H}_8\text{O}_3$ , Smp. 102°; Semicarbazon,  $\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{O}_2\text{N}_3$ , Smp. 229°; Oxim,  $\text{C}_9\text{H}_9\text{O}_2\text{N}$ , Smp. 148°; Oxybenzal-6-methylcumaranon,  $\text{C}_{16}\text{H}_{12}\text{O}_3$ , 1-o-Verb. 196°, 1-p-Verb. 210 bis 215°, beide zers.; 5-Methylcumaranon,  $\text{C}_9\text{H}_8\text{O}_3$ , Sdp.<sub>15</sub> 106 bis 112°; Semicarbazon,  $\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{O}_2\text{N}_3$ , Smp. 208°; Oxim,  $\text{C}_9\text{H}_9\text{O}_2\text{N}$ , Smp. 151°; Oxybenzal-5-methylcumaranon,  $\text{C}_{16}\text{H}_{12}\text{O}_3$ , 1-o-Verb., Smp. 192°, 1-p-Verb. Subl. 212°, beide zers. 4-Methylcumaranon,  $\text{C}_9\text{H}_8\text{O}_3$ , sd. unzers. im Vakuum; Semicarbazon,  $\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{O}_2\text{N}_3$ , Smp. 181°; Oxim,  $\text{C}_9\text{H}_9\text{O}_2\text{N}$ , Smp. 144°; Oxybenzalverb.,  $\text{C}_{16}\text{H}_{12}\text{O}_3$ , 1-o-Verb., Sbl. 210° zers., 1-p-Verb., Zers. 163°; 4, 6-Dimethylcumaranonoxim,  $\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{O}_2\text{N}$ , Smp. 148°. Schm.

R. Stoermer. Synthesen und Abbaureaktionen in der Cumaronreihe. IX. Die Aufspaltung des Cumarons und Naphtofurans<sup>3)</sup>. — Vf. ließ KOH auf Chlorcumaron unter Druck bei 180 bis 190° einwirken und erhielt hierbei a) Säuren: o-Oxyphenylessigsäure, Äthylätheroxyphenylessigsäure; b) neutrale Körper: Cumaranon, Lacton der Oxyphenylessigsäure, 1- und 2-Äthoxycumaron, Phenol (?) und einen nicht flüchtigen Aldehyd. o-Oxyphenylessigsäure,  $\text{C}_8\text{H}_8\text{O}_3$ , Smp. 144 bis 145°. Na-Salz

<sup>1)</sup> Vgl. Stoermer und Richter, Ber. 30, 2094; JB. f. 1897, S. 2479. —

<sup>2)</sup> Ber. 33, 3175—3181. — <sup>3)</sup> Ann. Chem. 313, 79—97.

+  $\text{H}_2\text{O}$ , Ba-Salz + 4  $\text{H}_2\text{O}$ . *Äthylätheroxyphenylessigsäure*,  $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}_3$ , Smp. 103 bis 104°. *Lacton der o-Oxyphenylessigsäure*,  $\text{C}_8\text{H}_6\text{O}_2$ , 2 Isomere: a) Smp. 28 bis 28,5°, labil; b) Smp. 49°, stabil. *o-Oxyphenylacetamid*,  $\text{C}_8\text{H}_7\text{O}_2\text{N}$ , Smp. 116 bis 117°. *o-Oxyphenylacetanilid*,  $\text{C}_{14}\text{H}_{13}\text{O}_2\text{N}$ , Smp. 151 bis 152°. *o-Oxyphenylessigsäurephenylhydrazid*,  $\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{O}_2\text{N}_2$ , Smp. 180°. *o-Oxyphenylessigsäurehydrazid*,  $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{O}_2\text{N}_2$ , Smp. 153 bis 154°. *o-Oxyphenylessigsäurelacton* gibt mit  $\text{P}_2\text{Cl}_5$  das *Chlorid*,  $\text{C}_8\text{H}_6\text{OCl}_2$ , Sdp.<sub>30</sub> 115 bis 120°; unter Umständen *2-Chlorcumarone*, Sdp. 199 bis 201°. Sym. *m-Chloroxyphenylessigsäure* aus Dichlorcumarone, Smp. 72°,  $\text{C}_8\text{H}_7\text{O}_2\text{Cl}$ , Smp. 129,5°. *Lacton*,  $\text{C}_8\text{H}_5\text{O}_2\text{Cl}$ , Smp. 23°. *2-Äthoxycumaron*,  $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{O}_2$ , Sdp. 233 bis 240°. Weit leichter und einfacher als beim Chlorcumarone verläuft die Aufspaltung bei den gechlorten und gebromten Naphtofuranen; es werden Naphtylessigsäuren erhalten. So liefert *Chlor-β-naphto-α-furan*: *β-Oxy-α-naphtylessigsäure*,  $\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{O}_3$ , Smp. 147°, Cu-Salz. *Lacton*,  $\text{C}_{12}\text{H}_8\text{O}_2$ , Sdp.<sub>30</sub> 234, Smp. 104°. *Dibromnaphtofuran* liefert bei der Spaltung eine gebromte *2-Oxynaphtyl-1-essigsäure*, deren Br-Atom in 6 oder 7 steht,  $\text{C}_{12}\text{H}_7\text{O}_3\text{Br}$ , Smp. 166°, Ba-Salz. *Lacton*,  $\text{C}_{12}\text{H}_7\text{O}_3\text{Br}$ , Sdp.<sub>30</sub> 310°, Smp. 97°. Die gebromte *2-Oxynaphtyl-1-essigsäure* gibt bei der Oxydation mit  $\text{KMnO}_4$  eine Säure vom Smp. 165 bis 170°; diese liefert bei der Sublimation das *Anhydrid der β-Bromphtalsäure* von Nourisson<sup>1)</sup>,  $\text{C}_8\text{H}_5\text{O}_3\text{Br}$ , Smp. 113°. *Trichlor-β-naphtofuran*, Smp. 144°, gibt bei den Spaltungen mit alkoh. KOH eine *Dichloroxynaphtylessigsäure*,  $\text{C}_{12}\text{H}_5\text{O}_3\text{Cl}_2$ , Smp. 194°. *Cumarondichlorid*, mit Natriumacetatlg. geschüttelt, liefert *Monochlorcumarone* und *o-Oxymandelsäurealdehyd*. *o-Oxymandelsäurealdehyd*,  $\text{C}_8\text{H}_8\text{O}_3$ , Smp. 63 bis 64°. *Semicarbazone*, Smp. 189 bis 190°. *Osazon*,  $\text{C}_{20}\text{H}_{18}\text{ON}_4$ , Smp. 197°. Schm.

### Pyrrolgruppe.

O. Bocchi. Einwirkung von Bromoform und Chloroform auf einige Pyrrole.<sup>2)</sup> — Chlf. und Bromoform geben mit  $\alpha\alpha'$ -Dimethylpyrrol  $\beta$ -Chlor- $\alpha\alpha'$ -dimethylpyridin bzw.  $\beta$ -Brom- $\alpha\alpha'$ -dimethylpyridin. Gibt man zu einer Lsg. von  $\text{C}_2\text{H}_5\text{ONa}$   $\alpha\alpha'$ -Dimethylpyrrol und läßt dann Chlf. zufließen, so tritt anfangs heftige Rk. ein, so daß man abkühlen muß. Nachdem die Rk. nachgelassen, erhitzt man das Ganze noch 2 Stdn. verd. nach dem Erkalten mit W. und scheidet das  $\beta$ -Chlor- $\alpha\alpha'$ -dimethylpyridin,  $\text{C}_7\text{H}_8\text{NCl}$ , durch KOH (fest) ab. Durch Dest. mit Wasserdampf erhält man die neue Base, die durch etwas unverändertes Pyrrol sowie Chlf. verunreinigt ist. Dieses Gemisch erhitzt man mit HCl einige Stunden, dampft ab und destilliert nach Zusatz von KOH von neuem im Wasserdampfstrom. Die so gereinigte Base bildet eine farblose Fl. *Chlorhydrat*, farblose Nadeln. *Pikrat*,  $\text{C}_{13}\text{H}_{11}\text{O}_7\text{N}_4\text{Cl}$ , gelbe, bei 150 bis 151° schm. Nadeln; *Au-Salz*, feine, bei 131° schm. Nadeln; *Pt-Salz*, buttergelbe, bei 212° schm. Nadelchen. Durch Einw. von Bromoform auf  $\alpha\alpha'$ -Dimethylpyrrol erhält man  $\beta$ -Brom- $\alpha\alpha'$ -dimethylpyridin, dessen *Chlorhydrat* farblose Nadelchen bildet. *Pikrat*,  $\text{C}_{13}\text{H}_{11}\text{O}_7\text{N}_4\text{Br}$ , lange

<sup>1)</sup> Ber. 20, 1016; JB. f. 1887, S. 2016. — <sup>2)</sup> Gazz. chim. ital. 30, I, 89—96.

bei 148° schm. Nadeln. Red. man  $\alpha\alpha'$ -Dimethylbromlutidin, indem zu dessen HCl-Lsg. innerhalb einiger Tage Zn zugibt, so gelangt zum  $\alpha\alpha'$ -Dimethylpyridin, das durch sein Pikrat (Smp. 160 bis 166°, sowie das Au- und Pt-Salz identifiziert wurde. Hierdurch wird die Konstitution des aus Bromoform und  $\alpha\alpha'$ -Dimethylpyrrol erhaltenen Prods. erwiesen, da das von Conrad und Epstein dargestellte Dimethyl- $\gamma$ -pyridin (Pt-Salz, Zers.-Punkt 238 bis 239°, Pikrat, 166 bis 167°, Au-Salz, Smp. 154 bis 155°) sich in seinen Salzen von dem obigen Verb. unterscheidet, so daß man für das Halogen bei den genannten Pyridinbasen die  $\beta$ -Stellung annehmen muß. Die Einw. von Bromoform auf  $\alpha\beta$ -Dimethylpyrrol in Ggw. von  $C_2H_5ONa$  lieferte halogenhaltige Pyridinbasen, von denen die eine ein in Nadeln (Smp. 176°) kristallisierendes Pikrat, die andere ein bei 170° schm. Produkt gibt, deren Analyse aber wegen unzureichendem Material unternommen werden mußte.  $\alpha$ -Methyl- $\alpha'$ -phenylpyrrol reagiert mit Bromoform nur sehr schwierig und führt diese Rk. nur zu einer Spur Pyridinverb. Tr. A. Piccinini und L. Salmoni. Darstellung und Eigenschaften von  $\alpha$ -Pyrrolurethanen<sup>1)</sup>. — Beim Erhitzen des Methylesters der Pyrrol-carbonsäure mit der berechneten Menge Hydrazinhydrat (50%ig) in Benzol-Lsg. entsteht quantitativ das Hydrazid der Pyrrol- $\alpha$ -carbonsäure,  $NH_2CONHNH_2$ , farblose Kristalle (aus A.), die gegen 210° gelben und dann bei 231 bis 232° schm. Besitzt stark reduzierende Eigenschaften, bildet mit Benzaldehyd ein in farblosen Flittern kristallisierendes, bei 164 bis 165° schm. Pyrrolylhydrazon,  $C_4H_4N.CONH.NH_2$ . Salpetrige Säure führt das Hydrazid in  $\alpha$ -Pyrrolylazid,  $NH_2CO.N \begin{smallmatrix} N \\ \diagup \diagdown \\ | \end{smallmatrix}$ , über. Smp. 105° unter Gasentw., unl. in kaltem W., in A., ll. in Ä., verpufft schwach beim Erhitzen auf dem Platinblech. Erhitzender H in saurer Fl. führt es in Pyrrol- $\alpha$ -carbonamid über. Beim Erhitzen mit absolutem A. entsteht aus dem  $\alpha$ -Pyrrolylazid das  $\alpha$ -Pyrrolylan,  $(C_4H_4N)NH(COOC_2H_5)$ , lange Blättchen oder flache, farblose Nadeln, Smp. 55 bis 56°, verändert sich an der Luft, sowie durch Einw. von verd. Säuren. Eine Lsg. des Urethans in konz. HCl kann man einige Zeit erhitzen, ohne das Urethan zu zers., KOH fällt es dann unverändert wieder aus. Läßt man auf eine Lsg. des Urethans in HCl salpetrige Säure einwirken, so erhält man beim nachherigen Neutralisieren mit  $Na_2CO_3$  die Nitroverb.,  $(C_4H_4N)N(NO)COOC_2H_5$ , gelbliches Pulver (aus A.), das sich gegen 200° zers. In Essigsäureanhydrid überführt man das Urethan in der Kälte ohne Veränderung; erwärmt man auf dem Wasserbade auf 50 bis 60°, so beobachtet man die Bildung einer intensiv roten, dann violett werdenden Färbung, gleichzeitig entsteht ein kristallinisches Acetylderivat, das man nach dem Verdünnen mit W. durch Neutralisieren mit Alkali extrahieren kann. Beim Kochen mit wässriger wäss. KOH bleibt das Urethan einige Zeit unangegriffen, während es mit konz. KOH rasch unter Bildung eines harzigen Prods. gespalten wird. Analog wirken  $Ba(OH)_2$  bzw.  $Ca(OH)_2$ . Wäss.  $NH_3$  löst es beim Erhitzen, im Rohr tritt Zers. ein. Gleichfalls zersetzt wird das Urethan

<sup>1)</sup> Accad. dei Lincei Rend. 9, I, 359—361.

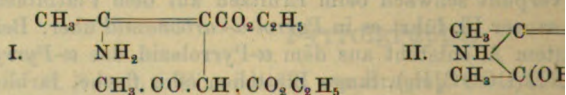


mit konz. HCl beim Erhitzen im Rohr in  $\text{NH}_3$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5$  feste, in Ä. l. Verb., die noch nicht näher untersucht

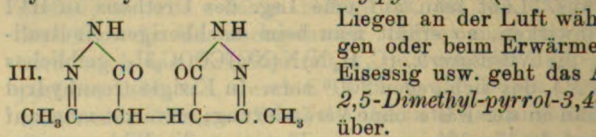
Eugen Bamberger u. G. Djierdjian. Über — Unter den Pyrrolderivaten fehlte bisher der P stellten ihn nach der Reimerschen Rk. her, um ihn mit vergleichen zu können und ev. die bekannte Synthese aus Pyrrolkalium und Chlf. aufzuklären. Der nach  $\text{C}_4\text{H}_5\text{N} + \text{CHCl}_3 + 3 \text{ KOH} = \text{C}_4\text{H}_4\text{N}(\text{CHO}) + 3 \text{ H}$  stehende *Pyrrolaldehyd*, Smp.  $45^\circ$ , ist ein  $\alpha$ -Aldehyd, in  $\alpha$ -Carbopyrrolsäure überführen. Es sind von i Derivate dargestellt worden: *Pyrrolaldehyd-Natrium*  $\cdot \text{CH} \begin{smallmatrix} \text{SO}_3\text{Na} \\ \text{OH} \end{smallmatrix}$ ; *Pyrrolaldehydphenylhydrazon*,  $\text{C}_4\text{H}_4\text{N}$

Smp. 139 bis  $139,5^\circ$ ; *Pyrrolaldehyd-p-Nitrophenylhydrazon*:  $\text{N}_2\text{H} \cdot \text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2$  (p), Smp. 182,5 bis  $183^\circ$ ; *Pyrrolaldehyd-Natrium*:  $\text{NOH}$ , Smp.  $164,5^\circ$ . Durch Oxydation mit  $\text{KMnO}_4$  aus dem Aldehyd die  $\alpha$ -Carbopyrrolsäure, Smp.  $20^\circ$  suchung soll fortgesetzt werden. In einer Anmerkung Vff. das bisher noch nicht bekannte *p-Nitrophenylhydrazon* Smp. 229,5 bis  $230,5^\circ$ .

Ludwig Knorr und Paul Rabe. Über — Zwischenprodukten bei der Synthese von Pyrrolen aus — Vff. stellen fest, daß analog den 1,3-Diketonen und 1,5-Diketonen auch die 1,4-Diketone mit  $\text{NH}_3$  zu liefern, aus denen erst später durch Verlust eines derivate entstehen. So entsteht beim Einleiten von t die absolut äth. Lsg. von  $\beta$ -Diacetylbernsteinsäureester b *hexen-(2)-on(5)-dicarbonsäureäthylester (3,4)* (Formel



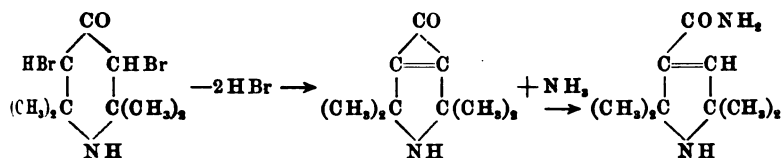
Daß dieser Verb. diese Formel und nicht die theoretische Formel II zukommt, folgt daraus, daß sie bei der Hydrazinhydrat das *Bis-3-methylpyrazolon* (Formel I



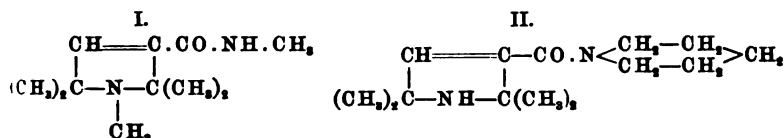
Hermann Pauly und Carl Boehm. Einwirk- auf Dibromtriacetonamin<sup>3)</sup>. — Die Vff. setzen die Pauly und Rossbach<sup>4)</sup> fort, nach welcher bei Ei Dibromtriacetonamin der Piperidonring des Triacetol Ausschaltung der CO-Gruppe in den Pyrrolinring ver dabei die folgende Rk. statt:

<sup>1)</sup> Ber. 33, 536—542. — <sup>2)</sup> Daselbst, S. 3801—38 S. 919—923. — <sup>4)</sup> Ber. 31, 2000.





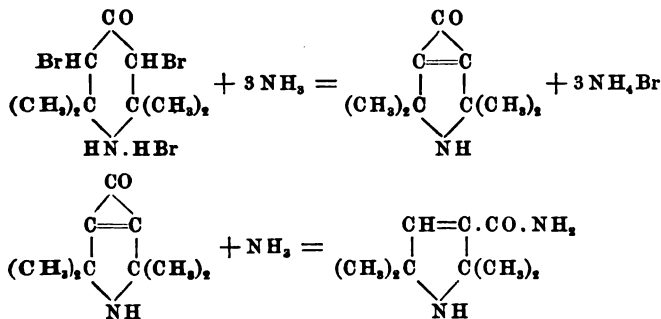
Ähnlich dem  $\text{NH}_3$  wirken Amine, z. B. Methyl- und Benzylamin. Rein aromatische Amine, z. B. Anilin, liefern nur bräunliche Schmierer. Sekundäre Amine reagieren im gleichen Sinne wie die primären. Die Vff. versuchten auch, ein tertiäres Amin, das Trimethylamin, mit Dibromacetamin in Rk. zu bringen, jedoch wurde nur ein Prod. erhalten, das sofort an der Luft verharzt. Es wurden folgende Verbb. erhalten. *Tetramethylpyrrolincarbonmethyramid*,  $\text{C}_8\text{H}_{14}\text{N} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}_3$ , Erstarrungsp.  $80^\circ$ , Sdp.<sub>10</sub>  $150^\circ$  (bereits von Pauly und Rossbach beschrieben). Durch Jodmethyl entsteht das HJ-Salz des *N-Methyltetramethylpyrrolincarbonmethyramid*s (Formel I), Smp. 108 bis  $109^\circ$ . Durch Verseifung des Methyramid's entsteht das HCl-Salz der Tetramethylpyrrolincarbon-säure,  $\text{C}_8\text{H}_{13}\text{NO}_2 \cdot \text{HCl}$ . *Tetramethylpyrrolincarbonbenzylamid*,  $\text{C}_8\text{H}_{14}\text{N} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ , Smp.  $71^\circ$ . *Tetramethylpyrrolincarbon-dimethyramid*,  $\text{C}_8\text{H}_{14}\text{N} \cdot \text{CO} \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_2$ , Sdp.<sub>16</sub>  $125^\circ$ , Erstarrungsp.  $45^\circ$ .



Es wurden sein *Chlorhydrat* und *Chloroplatinat* analysiert. *Tetramethylpyrrolincarbonpiperidid* (Formel II), Sdp.<sub>19</sub>  $170^\circ$ , Erstarrungsp.  $74^\circ$ . Diese Verb. ist als Kombination eines Pyrrolin- und Piperidinringes interessant.

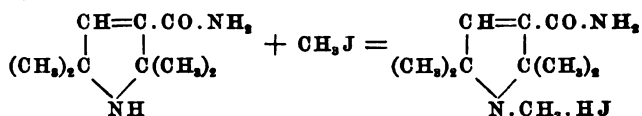
Lw.

Hermann Pauly in M.-Gladbach. Verfahren zur Darstellung von n-Alkylderivaten des  $\alpha$ -Tetramethylpyrrolin- $\beta$ -carbonsäureamids. [D. R.-P. Nr. 109 345]<sup>1)</sup>. — Durch Einw. von Br auf Triacetamin in stark bromwasserstoffsaurer Lsg. erhält man das *Bromderivat* des *Dibrom-triacetonamins*. Das hieraus durch  $\text{NH}_3$  entstehende *Iminotriacetamin* ist das Amin einer *Pyrrolincarbon-säure*:



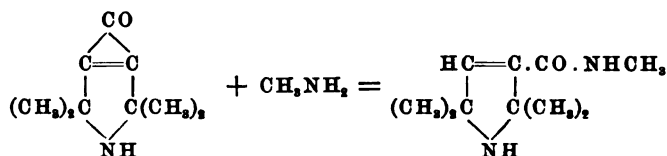
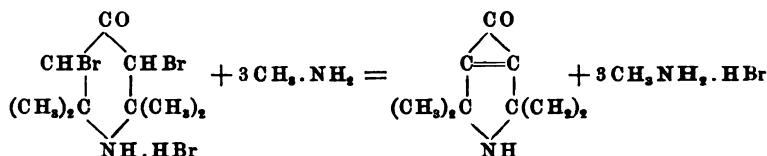
<sup>1)</sup> Patentbl. 21, 662.

$\alpha$ -Tetramethylpyrrolin- $\beta$ -carbonsäureamid. Dieses gibt nun mit Halogenalkylen *n*-Alkylderivate, z. B. mit Jodmethyl *n*-Methyl- $\alpha$ -tetramethylpyrrolin- $\beta$ -carbonsäureamid:



Die neu erhaltenen Prodd. sollen zu pharmazeutischen Zwecken Verwendung finden, da sie mit Harnsäure ll. Salze geben. Oett.

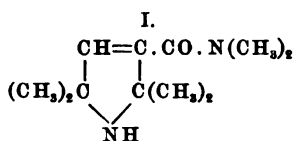
Hermann Pauly in M.-Gladbach. Verfahren zur Darstellung von  $\alpha$ -Tetramethylpyrrolin- $\beta$ -carbonsäurealkylamiden. [D. R.-P. Nr. 109347]<sup>1)</sup>. — Durch Einw. primärer aliphatischer Amine auf Dibromtriäcetonamin erhält man  $\alpha$ -Tetramethylpyrrolin- $\beta$ -carbonsäurealkylamide. Infolge der Eigenschaft, mit Harnsäure ll. Salze zu geben, sollen sie zu pharmazeutischen Zwecken Verwendung finden.



Oett.

Hermann Pauly in M.-Gladbach. Verfahren zur Darstellung von *n*-Alkylderivaten der  $\alpha$ -Tetramethylpyrrolin- $\beta$ -carbonsäurealkylamide. [D. R.-P. Nr. 109348]<sup>2)</sup>. — Läßt man auf die nach dem vorstehenden Patent erhaltenen Prodd. Halogenalkyle oder analoge Alkylierungsmittel einwirken, so erhält man *n*-Alkylderivate der  $\alpha$ -Tetramethylpyrrolin- $\beta$ -carbonsäurealkylamide, welche ebenfalls pharmazeutischen Zwecken dienen sollen. Oett.

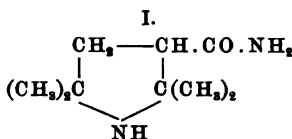
Hermann Pauly in M.-Gladbach. Verfahren zur Darstellung von Dialkylamiden der  $\alpha$ -Tetramethylpyrrolin- $\beta$ -carbonsäure. [D. R.-P. Nr. 109350]<sup>3)</sup>. — Analog dem voranstehendem Patente treten gleich den



primären aliphatischen Aminen auch die sekundären Amine der Fettreihe mit Dibromtriäcetonamin oder dessen Salzen in Rk. Man erhält so durch Einw. von Dimethylamin das  $\alpha$ -Tetramethylpyrrolin- $\beta$ -carbonsäuredimethylamid (I). Die Dialkylamide können am Stickstoff alkyliert werden; durch Reduktion gehen sie in Pyrrolidinderivate über. Sie sollen gleichfalls zu pharmazeutischen Zwecken verwendet werden. Oett.

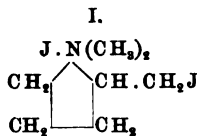
<sup>1)</sup> Patentbl. 21, 663. — <sup>2)</sup> Daselbst. — <sup>3)</sup> Daselbst, S. 664.

Hermann Pauly in M.-Gladbach. Verfahren zur Darstellung von  $\alpha$ -Tetramethylpyrrolidin- $\beta$ -carbonsäureamiden und deren  $n$ -Alkylderivaten. [D. R.-P. Nr. 109 346] <sup>1)</sup>. — Durch Einw. red. Agenzien auf das  $\alpha$ -Tetramethylpyrrolidin- $\beta$ -carbonsäureamid erhält man das Dihydroderivat  $\alpha$ -Tetramethylpyrrolidin- $\beta$ -carbonsäureamid (I). Ebenso werden aus den entsprechenden Alkylderivaten die betr. Pyrrolidinderivate erhalten. Zur Verwendung gelangen: 1. Die im Patente Nr. 109 345 <sup>2)</sup> erwähnten  $n$ -Alkylderivate des  $\alpha$ -Tetramethylpyrrolidin- $\beta$ -carbonsäureamids. 2. Die  $\alpha$ -Tetramethylpyrrolidin- $\beta$ -carbonsäurealkylamide des Patentes Nr. 109 347 <sup>3)</sup>. 3. Die  $n$ -Alkylderivate der  $\alpha$ -Tetramethylpyrrolidin- $\beta$ -carbonsäurealkylamide des Patentes Nr. 109 348 <sup>2)</sup>. Durch die Eigenschaft der neuen Basen, mit Harnsäure sehr ll. Salze zu liefern, bilden sie eine wertvolle Bereicherung des Arzneischatzes. Oett.



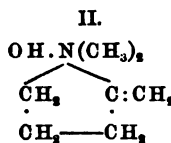
Hermann Pauly in M.-Gladbach. Verfahren zur Darstellung von  $n$ -Alkylderivaten der  $\alpha$ -Tetramethylpyrrolidin- $\beta$ -carbonsäureamide. [D. R.-P. Nr. 109 346] <sup>4)</sup>. — Die nach dem Verfahren des voranstehenden Patentes sub 1 und 2 erhaltenen  $n$ -Alkylderivate der  $\alpha$ -Tetramethylpyrrolidin- $\beta$ -carbonsäureamide können auch durch Einw. von Jodalkylen auf  $\alpha$ -Tetramethylpyrrolidin- $\beta$ -carbonsäureamide und auf  $\alpha$ -Tetramethylpyrrolidin- $\beta$ -carbonsäurealkylamide gewonnen werden. Oett.

Richard Willstätter. Über die Reaktion des Dimethylpiperidins mit Halogenen <sup>5)</sup>. — Von Merling <sup>6)</sup> ist nachgewiesen worden, daß die bei Einw. von Halogenwasserstoff auf Dimethylpiperidin und verwandte Basen gebildeten Additionsprodd. leicht in Pyrrolidinderivate übergehen. Unentschieden ließ genannter Forscher jedoch die Frage, ob bei Addition von Halogen Abkömmlinge des Pyrrolidins oder, der älteren Annahme gemäß, Piperidinderivate entstehen. Da bei solchen Additionsprodd., die mit Halogen entstehen, Halogen am 4ten und 5ten C steht, so war die Möglichkeit ebenso für die Schließung eines fünf- wie eines sechsgliedrigen Ringes vorhanden. Es zeigte sich jedoch, daß die Bildung der Pyrrolidinderivate bevorzugt wird. Als Vf. behufs Darst. des Jodids auf in A. gelöstes Dimethylpiperidin unter Eiskühlung alkoh. Jodlsg. einwirken ließ, erhielt er  $\alpha$ -Jodmethyldimethylpyrrolidinammoniumjodid,  $\text{C}_7\text{H}_{15}\text{NJ}_2$  (Form. I), schneeweiße, lange, bei 211 bis 212° schm. Prismen, ll. in heißem W., wäss. Lsg. reagiert neutral, unl. in Ä., wird aus wäss. Lsg. durch konz. KOH unverändert abgeschieden. Läßt man behufs Darst. des Bromids von Dimethylpiperidin zu der Lsg. des bromwasserstoffsäuren Salzes mit Eisessig verd. Br unter Kühlung fließen und alkalisiert dann mit NaOH unter Vermeidung von Erwärmung, so fällt das wahre Bromid des Dimethylpiperidins als farbloses, basisch reagierendes Öl aus, das in äth. oder alkoh. Lsg. Umwandlung in das entsprechende Ammoniumbromid erfährt. Zwischenprod. ist also  $\text{CH}_2\text{Br} \cdot \text{CHBr} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_2$ . In dem oben genannten



<sup>1)</sup> Patentbl. 21, 663. — <sup>2)</sup> Daselbst, S. 662. — <sup>3)</sup> Daselbst, S. 663. — <sup>4)</sup> Daselbst, S. 664. — <sup>5)</sup> Ber. 33, 365—379. — <sup>6)</sup> Ann. Chem. 264, 310; vgl. JB. f. 1891, S. 857.

aus Dimethylpyridin entstehenden Ammoniumbromid sind die beiden Br-Atome ungleichartig gebunden, Einw. von AgCl führt zu  $\alpha$ -Brommethyl-N-dimethylpyrrolidinammoniumchlorid,  $C_7H_{15}NClBr$ , farblose Prismen oder sechseckige Täfelchen, Smp. 224 bis 225° unter Zers. Aus der konz. Lsg. des Bromids erhält man mit JK das  $\alpha$ -Brommethyl-N-dimethylpyrrolidinammoniumjodid,  $C_7H_{15}NBrJ$ , viereckige Tafeln (aus W.), Smp. 218 bis 219° unter Aufschäumen. Salze des  $\alpha$ -Methylen-N-dimethylpyrrolidinammoniumhydroxyds. Erwärmt man Bromid oder Jodid des Dimethylpiperidins mit Alkalilauge, so resultieren Salze des ungesättigten Ammoniumhydroxyds (Formel II).

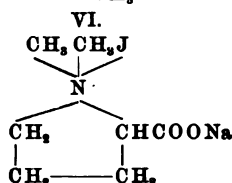
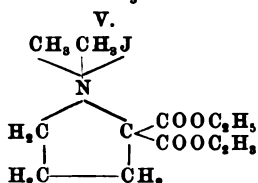
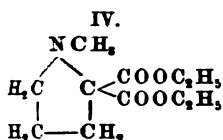
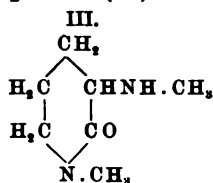
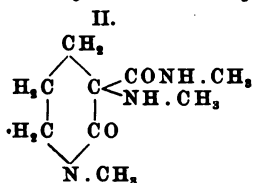
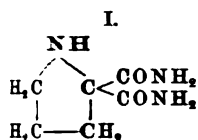


durchsichtige Prismen (aus A.), Smp. 196° unter Zers. Bromid,  $C_7H_{14}NBr$ , hygroskopische Nadelchen, Chlorid, sehr zerfließlich. Pt-Salz,  $(C_7H_{14}NCl)_2PtCl_4$ , orangefarbene tafelförmige Kristalle, zers. sich bei 210°, Au-Salz,  $C_7H_{14}NAuCl_4$ , goldgelbe Prismen oder Blättchen (aus W.). Es handelt sich nicht, wie Ladenburg annimmt, in den letzten beiden Salzen um Salze des Dimethylpiperideins, da letztere Base erst unter Sprengung des Pyrrolidinringes entsteht, in analoger Weise wie Dimethylpiperidin durch Aufspaltung des Pyridinkerns sich bildet. Im Jodid des Dimethylpiperidins läßt sich das an C gebundene J durch Behandlung mit Zn-Staub und konz. HJ durch H ersetzen, und man kommt zum Dimethyl- $\alpha$ -methylpyrrolidinammoniumjodid,  $C_7H_{14}NJ$ , kleine, farblose reguläre Kristalle. Dimethyl- $\alpha$ -methylpyrrolidinammoniumplatinchlorid,  $(C_7H_{14}N)_2PtCl_6$ , über das Chlorid bereitet, orangefarbene Oktaeder, Smp. 254° unter Zers. Dimethyl- $\alpha$ -methylpyrrolidinammoniumgoldchlorid,  $C_7H_{14}N \cdot AuCl_4$ , mikroskopische, bei 288 bis 289° unter Aufschäumen schm. Nadelchen. Um endgültig festzustellen, daß die Halogenadditionsprodd. des Dimethylpiperidins Pyrrolidinderivate sind, hat Vf. das N-Methyl- $\alpha$ -methylpyrrolidin aus dem Chlormethylat durch Dest. bereitet und mit Methylpiperidin verglichen. Bei der Reduktion mit Zn-Staub und Alkali bzw. W. werden die oben genannten Halogenadditionsprodd. unter Aufspaltung wieder in Dimethylpiperidin übergeführt. Das ungesättigte  $\alpha$ -Methylen-N-dimethylpyrrolidinammoniumjodid,  $C_7H_{14}NJ$ , bleibt jedoch bei der Reduktion mit Sn und HCl intakt. Tr.

Richard Willstätter. Synthese der Hygrinsäure<sup>1)</sup>. — Um zu bestätigen, daß die Hygrine in der Tat nahe Verwandte des Tropinons sind, hat der Vf. die  $\alpha$ -Carbonsäure des N-Methylpyrrolidins auf synthetischem Wege dargestellt und ihre vollkommene Übereinstimmung mit der Hygrinsäure, welche durch Liebermanns Untersuchungen vortrefflich charakterisiert ist, konstatiert. Er ging hierzu von der  $\alpha\delta$ -Dibromvaleriansäure oder vom  $\alpha\delta$ -Dibrompropylmalonester aus. Letzteren stellte er aus dem nach der Rk.  $CHNa(COOC_2H_5)_2 + CH_2Br \cdot CH_2 \cdot Br = NaBr + CH_2Br \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(COOC_2H_5)_2$  erhaltenen Brompropylmalonsäureester, Sdp.<sub>14</sub> 158 bis 160°, durch Bromierung dar, wobei sich der  $\alpha\delta$ -Dibrompropylmalonsäureester,  $CH_2Br \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CBr(COOC_2H_5)_2$ , Sdp.<sub>11</sub> 177°, bildet. (Durch Erhitzen des Esters mit konz. HBr im Einschlußrohr entsteht die  $\alpha\delta$ -Dibromvaleriansäure.) Bei der Einw. von  $NH_3$  auf den Dibrompropylmalonester entsteht das Diamid

<sup>1)</sup> Ber. 33, 1160—1166.

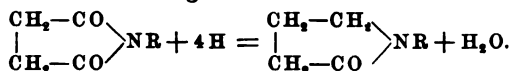
der  $\alpha, \alpha_1$ -Pyrrolidindicarbonsäure (I), Smp. 163°, aus dem durch Verseifung leicht  $\text{CO}_2$  abgespalten wird und *Pyrrolidincarbonsäure*, Smp. wasserfrei 198°, gebildet wird, die der Hygrinsäure sehr ähnlich ist und durch das *Cu-Salz*,  $(\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_2\text{N})_2\text{Cu} + 2\text{H}_2\text{O}$ , und ihren *Äthylester*, Sdp.<sub>11</sub> 75 bis 76°, charakterisiert wurde. Als Nebenprod. bildet sich wahrscheinlich die  $\alpha\delta$ -Diamidovaleriansäure. Bei der Einw. von Methylamin auf den Dibrompropylmalonsäureester bildet sich dagegen in der Hauptsache ein *Methylamid*,  $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_2(\text{N} \cdot \text{CH}_3)_2$ , Smp. 124°, das kein Pyrrolinderivat, sondern wahrscheinlich ein Derivat der Dimethyldiamidovaleriansäure der Formel II ist, das beim Verseifen des Lactons der  $\alpha\delta$ -Dimethyldiamidovaleriansäure ein *Methylamido-N-methyl- $\alpha$ -piperidon* (III) liefert.



Daneben bildet sich aber in geringer Menge auch der *N-Methylpyrrolidin- $\alpha, \alpha_1$ -dicarbonsäureester* (IV), Sdp.<sub>16</sub> 133 bis 135°. Direkt aus dem Reaktionsprod. ließ sich auch der *Methylpyrrolidimonocarbonsäureester*, Sdp.<sub>13</sub> 77 bis 78°, erhalten, aus dem durch Verseifung die *N-Methylpyrrolidincarbonsäure* erhalten wurde, die in allen Eigenschaften mit der *Hygrinsäure* übereinstimmte. — Es zeigte sich ferner, daß das *Hygrinsäureesterjodmethylat* (V), analog den Esterjodmethylaten der Piperidinmonocarbonsäuren, selbst beim starken Kochen mit  $\text{NaOH}$  nicht aufgespalten, sondern verseift wird, so daß das Na-Salz des entsprechenden Carbonsäurejodmethylats (VI) entsteht.

Lw.

Julius Tafel und Max Stern. Reduktion von Succinimiden zu Pyrrolidonen<sup>1)</sup>. — Tafel und Thomas B. Baillie<sup>2)</sup> zeigten, daß sich Succinimid in  $\text{H}_2\text{SO}_4$ -Lsg. elektrolytisch leicht zu Phenylpyrrolidon reduzieren lasse. Vff. dehnen jetzt dieses Verfahren aus und finden, daß, wenn man mit Pb-Elektroden nach der in der Abhandlung von Tafel<sup>3)</sup> beschriebenen Vorschrift arbeitet, die Rk. einen allgemeinen Charakter trägt und nach der Gleichung stattfindet:



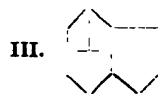
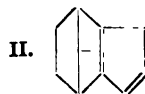
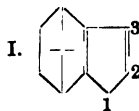
Es bilden sich bei dieser Rk. nur in sehr untergeordneter Menge Pyrrolidine, und es gelang nicht bis jetzt, die Pyrrolidone glatt zu den Pyrrolidinen zu reduzieren. Es werden folgende Versuche beschrieben: Aus

<sup>1)</sup> Ber. 33, 2224—2236. — <sup>2)</sup> Ber. 32, 74; JB. f. 1899, S. 1567. — <sup>3)</sup> Ber. 33, 2209; dieser JB., S. 532.

Succinimid wurde in 60%iger Ausbeute der Theorie *Pyrrolidon*,  $\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{CH}_2 \\ | \\ \text{CH}_2-\text{CO} \end{array} \text{NH}$ , Smp. 24,65°, Sdp.<sub>743</sub> 250,5° (Gabriel<sup>1)</sup>) gibt Smp. 25 bis 28°, Sdp. 245° an),  $D_4^{30} = 1,12$ ,  $D_4^{25} = 1,116$ ,  $D_4^{30} = 1,11$ ,  $D_4^{40} = 1,097$  erhalten. Es zieht H<sub>2</sub>O an und gibt die Verb. C<sub>4</sub>H<sub>7</sub>NO · H<sub>2</sub>O, Smp. 29,3 bis 30,6°, Erstarrungsp. 29,7 bis 29,9° (Gabriel 35°). Neben dem Pyrrolidon bilden sich noch reichliche Mengen höher und nicht unzers. sd. Substanzen, die nicht untersucht wurden. Das Pyrrolidon gibt eine sehr charakteristische Phosphorwolframsäureverb. Mit gelbem HgO gibt es das *Quecksilberpyrrolidon*, (C<sub>4</sub>H<sub>5</sub>NO)<sub>2</sub>Hg · H<sub>2</sub>O, bräunt sich im Kapillarrohr bei 180° und schm. unter Zers. gegen 218°. Durch Einw. von Br entsteht das *Brompyrrolidon*, C<sub>4</sub>H<sub>5</sub>NOBr, Smp. 95°, mit Essigsäureanhydrid liefert das Pyrrolidon das *Acetylpyrrolidon*, C<sub>6</sub>H<sub>7</sub>NO<sub>2</sub>, Sdp. 229 bis 233°, der größte Teil geht bei 757 mm Druck bei 231° über. Säuren oder Alkalien führen das Pyrrolidon in  $\gamma$ -Aminobuttersäure über, Smp. 186° (Gabriel 184°) im rohen Zustande, im reinen 202°. Sie gibt mit Wismutkaliumjodid einen ziegelroten Niederschlag. Es wurden von ihr dargestellt: das *HCl-Salz*, *Ag-Salz* und der *HCl- $\gamma$ -Aminobuttersäureester*, C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>NO<sub>2</sub>Cl, Smp. 65 bis 72°. — Das *Isopropylsuccinimid*, C<sub>7</sub>H<sub>11</sub>NO<sub>2</sub>, Sdp.<sub>743</sub> 225°, Smp. 60°, läßt sich am besten durch Erhitzen von bernsteinsaurem Isopropylamin im Einschlußrohr auf 200° erhalten. Bei der elektrolytischen Reduktion gibt es das *Isopropylpyrrolidon*, C<sub>7</sub>H<sub>13</sub>NO, Sdp.<sub>738</sub> 221 bis 222°. Es gibt eine Verb. mit Phosphormolybdän- und eine charakteristischere mit Phosphorwolframsäure. Es gelang nicht, es durch Kochen mit Ba(OH)<sub>2</sub> in die entsprechende Aminosäure aufzuspalten. Durch Reduktion des Acetylpyrrolidons wurde das *Äthylpyrrolidon*, C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>NO, Sdp.<sub>751</sub> 218°, erhalten. Das *p-Tolylsuccinimid* ist erst in 95%iger H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> l., daher bildet sich bei der Reduktion auch viel S aus der H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> selbst, neben dem *p-Tolylpyrrolidon*, C<sub>11</sub>H<sub>13</sub>NO, Smp. 88,5°. Als erste Kristallisation erhält man ein Gemenge von Tolylypyrrolidon und unverändertem Tolylsuccinimid, Smp. 109 bis 112°.

Lw.

P. Duden. Über synthetische Basen der Terpen- und Camphergruppe. 2. Abhandlung: Über Pyrrolverbindungen der Camphergruppe von P. Duden und W. Treff<sup>2)</sup>. — Vff. haben den Amidocampher mit  $\beta$ -Ketonverb. kondensiert und so Anhydroverb. der allgemeinen Formel C<sub>10</sub>H<sub>15</sub>ON : C(R)CH<sub>2</sub>COR erhalten. Diese verwandeln sich beim Behandeln mit C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>ONa in isomere, bicyklische aldolartige Verb., die unter W.-Abspaltung leicht in echte Pyrrolverb. übergeführt werden können. Das diesen Körpern zugrunde liegende Ringsystem wird als *Camphenpyrrol* bezeichnet:



<sup>1)</sup> Ber. 22, 3338; JB. f. 1889, S. 2601. — <sup>2)</sup> Ann. Chem. 313, 25—58.



Es wurden die Camphenpyrrolabkömmlinge aus *Acetessigester*, *Acetylaceton*, *Benzoylaceton* in befriedigenden Ausbeuten erhalten; die Kondensationsprodd. sind gut kristallisierende, hochschmelzende Substanzen von kaum basischem Charakter, der spezifische Pyrrolcharakter tritt zurück; sie sind nitrosierbar und acetylierbar; sie enthalten eine Imidogruppe. Durch Mineralsäuren werden sie in niedriger schmelzende, isomere Verbb. verwandelt, die keine eigentlichen Pyrrolabkömmlinge mehr sind; diese letzteren Verbb. enthalten wahrscheinlich ein tertiäres N-Atom, da sie nicht acetylierbar sind. Diese Verbb. werden als  $\beta$ -Verbb. bezeichnet gegenüber den wahren Pyrrolabkömmlingen, die  $\alpha$ -Verbb. genannt werden. Die  $\beta$ -Verbb. sind im Gegensatz zu den  $\alpha$ -Verbb. nicht oder nur schwer reduzierbar. Den  $\beta$ -Verbb. kommt wahrscheinlich die Formulierung II zu. Durch Reduktion der Camphenpyrrole entstehen Camphenpyrrolidine (III), dickliche, wasserhelle, stark basische Öle, die durch NaHg in schwach saurer Lsg. in schön kristallisierende Basen, Camphenpyrrolidine, verwandelt werden. Red. man in dieser Weise 2-Methyl-3-acetylcamphenpyrrolidin, so wird gleichzeitig die CO-Gruppe in die CH(OH)-Gruppe verwandelt, und man erhält 2 isomere (raumisomere?) Verbb. Experimenteller Teil. *Anhydroacetylacetamidocampher* aus Amidocampher und Acetylaceton,  $C_{15}H_{23}O_3N$ , Smp. 88°. Hieraus durch Natriumäthylat: 2-Methyl-3-acetylcamphenpyrrol. a) Aldolartiges Zwischenprodukt,  $C_{15}H_{23}O_2N$ , Smp. etwa 150°. b) Wasserfreie Verb. ( $\alpha$ -Verb.)  $C_{15}H_{21}ON$ , Smp. 231°, Sdp. etwa 325°. *n-Acetylverb. des Methylacetylcamphenpyrrols*,  $C_{17}H_{25}O_2N$ , Smp. 88°. *Methylcinnamylcamphenpyrrol*, aus obiger Pyrrolverb. durch Benzaldehyd,  $C_{22}H_{25}ON$ , Smp. 180°. 2-Methyl-3-acetylcamphenpyrrol ( $\beta$ -Verb.),  $C_{15}H_{21}ON$ , Smp. 135°. 2-Methyl-3-acetylcamphenpyrrolin,  $C_{15}H_{23}ON$ , Sdp.<sub>130</sub> 226 bis 228°. *Pikrat*,  $C_{31}H_{26}O_8N_4$ , Smp. 133 bis 134°. 2-Methylcamphenpyrrolin,  $C_{15}H_{21}N$ (?), Sdp.<sub>130</sub> 210 bis 221°. *Pikrat*, Smp. 213°. Das 2-Methyl-3-acetylcamphenpyrrolin geht durch Oxydation in das zugehörige Pyrrol über. 2-Methyl-3-oxäthylcamphenpyrrolidin Base A,  $C_{15}H_{27}ON$ , Smp. 130 bis 131°. *Pikrat*, Smp. 220 bis 221°, *Platinat*, Smp. 183 bis 185°. Base B,  $C_{15}H_{27}ON$ , Smp. 222°; *Pikrat*, Smp. 187°, *Platinat*, Smp. 129 bis 130°. *Anhydroacetessigesteramidocampher*,  $C_{16}H_{25}O_3N$ , Smp. 58°. 2-Methylcamphenpyrrol-3-carbonsäureester ( $\alpha$ -Verb.),  $C_{16}H_{28}O_3N$ , Smp. 198°, Sdp. 330°. *Acetylverb.*,  $C_{18}H_{25}O_3N$ , Smp. 63 bis 64°. *Nitrosamin*,  $C_{16}H_{23}O_3N_2$ , Smp. 126 bis 127°.  $\beta$ -Verb.,  $C_{16}H_{23}O_3N$ , Smp. 124 bis 125°. Base,  $C_{15}H_{21}ON$ , Smp. 136° (*Pikrat*, Smp. 141 bis 142°).  $\beta$ -Methylcamphenpyrrolcarbon-säure,  $C_{14}H_{19}O_3N$ , Smp. 210° unter Zers. 2-Methylcamphenpyrrol,  $C_{13}H_{19}N$ , Sdp.<sub>310</sub> 220 bis 224°. ( $\alpha$ -Verb.) 2-Methylcamphenpyrrolin-3-carbonsäureester,  $C_{16}H_{25}O_3N$ , Sdp.<sub>307</sub> 245 bis 246°; Sdp.<sub>760</sub> 293 bis 295°. 2-Methylcamphenpyrrolidincarbon-säureester, Smp. 121°. *Anhydrobenzoylacetonamidocampher* aus Amidocampher und Benzoylaceton,  $C_{20}H_{25}O_3N$ , Smp. 111°. 2-Methyl-3-benzoylcamphenpyrrol: 1. Zwischenprod.,  $C_{20}H_{25}O_3N$ , Smp. unter W.-Verlust. 2. Wasserfreie Verb.,  $C_{20}H_{23}ON$ , Smp. 256°. ( $\alpha$ -Verb.) *Acetylverb.*,  $C_{22}H_{25}O_3N$ , Smp. 104 bis 105°. *Phenylhydrazon*,  $C_{26}H_{30}N_2$ , Smp. 132°. Schm.

## Indolgruppe.

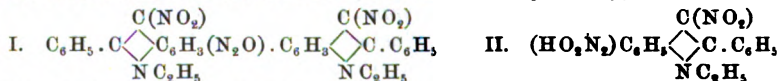
Angelo Angeli und Francesco Angelico. Über die  $\beta$ -Nitroindole<sup>1)</sup>. — Vff. nehmen auf Grund ihrer Versuche für *Nitrosoindole*, die große Analogie mit Nitrosophenolen besitzen, die  $\beta$ -Stellung für die

(NOH)-Gruppe an,  $C_6H_4 \begin{array}{c} \text{C(NO H)} \\ \diagup \\ \text{N} \end{array} \text{CR}$ , da  $\beta$ -Nitrosophenylindol in alkali-

scher Fl. mit  $KMnO_4$  *Benzoylanthranilsäure* gibt, die durch ihr *Anhydrid*,

$C_6H_4 \begin{array}{c} \text{CO} \\ | \\ \text{N} \cdot \text{COC}_6H_5 \end{array}$ , identifiziert wurde. Die Nitrosoindole lassen sich

analog wie die Nitrosophenole leicht zu Nitroverb. oxydieren. Ist das Radikal in den Nitrosoindolen ein aliphatisches, so führt man die Oxydation am besten in alkalischer Fl. aus, bei aromatischen Radikalen kann man sowohl in alkalischer als auch in saurer Lsg. oxydieren. Es lassen sich so Nitroindole bereiten. Direkte Einw. von  $HNO_3$  auf Indole führt zu Polynitroverb. Einw. von Alkyljodiden auf Nitroindole in Ggw. von  $C_2H_5ONa$  gibt Monoäther. Der Äthyläther des Mononitrophenylindols widersteht der Einw. von Alkali, während der Äthyläther der Dinitroverb. beim Kochen mit alkoh. KOH eine Azooxyverb. (I) liefert.



Mit Hydroxylamin gibt der Äthyläther der Dinitroverb. eine Nitrosophenylhydroxylaminverb. (II), während der Äthyläther der Mononitroverb. nicht reagiert.  $\beta$ -Nitromethylindol,  $C_9H_8O_2N_2$ , entsteht, wenn man zur Natriumsalzlsg. des  $\beta$ -Nitrosomethylindols nach und nach eine kalt gesättigte  $KMnO_4$ -Lsg. gibt, den Überschuß von  $KMnO_4$  mit Kaliumsulfid entfernt und in das Filtrat  $CO_2$  einleitet. Das ausgeschiedene Nitroprod. enthält noch etwas Nitrosoverb., wird von diesem durch Behandeln mit verd.  $H_2SO_4$  befreit und aus verd. A. in glänzenden, gelblichen Schuppen erhalten, die metallischen Reflex zeigen und bei  $237^\circ$  schm. Nitrophenylindol,  $C_{14}H_{10}O_2N_2$ , entsteht am besten, wenn man  $CrO_3$  auf die Lsg. des Nitrosophenylindols in Eisessig einwirken läßt. Bildet sich auch bei Einw. von  $HNO_3$  (1,4) auf die Eisessiglsg. der Nitrosoverb. neben etwas Dinitroverb. Auch durch  $KMnO_4$  läßt sich die als Na-Salz angewandte Nitrosoverb. zur Nitroverb. oxydieren. Das Nitrophenylindol erhält man aus Eisessig in gelben, glänzenden Kristallen, die bei  $239$  bis  $241^\circ$  unter Zers. schm. Die oben erwähnte *Benzoylanthranilsäure*,  $C_{14}H_{11}NO_3$ , bildet aus Bzl. bei  $179$  bis  $181^\circ$  schm. Kristalle und gibt beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid das *Anhydrid der Benzoylanthranilsäure*,  $C_{14}H_9NO_2$ , kleine, weiße Kristalle (aus P. Ä.), Smp.  $122$  bis  $123^\circ$ . Äthyläther des Mononitrophenylindols,  $C_{16}H_{14}O_2N_2$ , gelbe Nadeln (aus A.), Smp.  $175^\circ$ . Dinitrophenylindol,  $C_{14}H_9N_2O_4$ , wird als Nebenprod. bei der Einw. von  $HNO_3$  auf die Eisessiglsg. des Nitrosophenylindols bei der Darst. von Mononitrophenylindol erhalten. Entsteht auch, wenn man auf die essigsäure Lsg. des Phenylindols die berechnete Menge  $NO_2Na$  und einen starken Überschuß von  $HNO_3$  (1,4) einwirken läßt. Gelbe

<sup>1)</sup> Gazz. chim. ital. 30, II, 268—283.

Schuppen (aus viel A.), die bei 280° noch nicht schm. *Äthyläther des Dinitrophenylindols*,  $C_{16}H_{13}O_4N_2$ , goldgelbe, bei 221° schm. Nadeln. Aus diesem Äther entsteht durch Einw. von  $NH_2OH \cdot HCl$  und  $C_2H_5ONa$  ein sehr wenig beständiges Nitrosohydroxylamin (Oxim der Dinitroverb.). Da der Äther der Mononitroverb. nicht mit Hydroxylamin reagiert, so nehmen Vf. an, daß die in o-Stellung zu  $NO_2$  befindlichen Radikale dies bedingen. Auch *Dinitromesitylen* reagiert nicht mit  $NH_2OH$ . Das oben genannte *Asooxyderivat*,  $C_{22}H_{20}O_5N_6$ , welches bei Einw. von alkoh. KOH auf den Äther des Dinitrophenylindols entsteht, bildet ein braunes, kristallinisches, bei 285° nicht schm. Pulver. Tr.

Kurt Fränkel. Zur Kenntnis des Dihydroisindols (o-Xylylenimins<sup>1)</sup>). — Um das noch wenig bekannte *Dihydroisindol* zu charakterisieren, stellte Vf. einige Derivate desselben dar. Das zur Darst. dieser

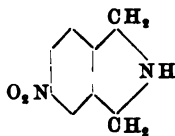
Base notwendige Phthalazon,  $C_6H_4 \begin{matrix} \text{CH:N} \\ \text{C:NH} \end{matrix}$ , gewann der Vf. nach Rothenburg<sup>2)</sup> aus der Phthalazoncarbonsäure,  $C_6H_4 \begin{matrix} \text{C(COOH):N} \\ \text{CO} \end{matrix}$ , deren Be-

reitung er etwas modifizierte. Er beschreibt von ihr ein  $NH_4$ -Salz,  $C_6H_2N_2O_5 \cdot NH_4 + H_2O$ , Smp. 237°, das *Phthalazoncarbonsäurechlorid*,  $C_6H_2O_5N_2Cl$ , Smp. 186°, den *Phthalazoncarbonsäureäthylester*,  $C_8H_{10}O_5N_2 \cdot C_2H_5$ , Smp. 169°, und den entsprechenden *Methylester*, Smp. 211°. Erhitzt man die Phthalazonsäure vorsichtig zum Schmelzen, so liefert sie

Phthalazon, aus dem sich, über das Chlorphthalazin,  $C_6H_4 \begin{matrix} \text{CH=N} \\ \text{C:Cl=N} \end{matrix}$ , das

*Dihydroisindol*,  $C_6H_4 \begin{matrix} \text{CH}_2 \\ \text{CH}_2 \end{matrix} \text{NH}$ , erhalten läßt. — Beim Nitrieren der

Base entsteht das *Nitrodihydroisindol* (I), Öl, von welchem folgende Salze erhalten wurden: *HCl-Salz*,  $C_8H_7(NO_2)NH \cdot HCl$ , Smp. unscharf über 250°; *Sulfat*,  $C_8H_7(NO_2)NH \cdot H_2SO_4$ , Smp. 240 bis 260°; *Nitrat*,  $C_8H_7(NO_2)NH \cdot HNO_3$ , Smp. 158° unter Zers. Die Stellung der Nitrogruppe wurde durch Oxydation zum 4-Nitrophthalimid,  $NO_2 \cdot C_6H_3(CO)_2NH$ , Smp. 193 bis 195°, bewiesen. *Nitrosamin des 4-Nitro-*



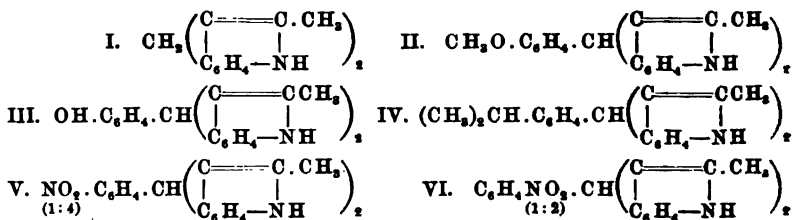
*dihydroisindols*,  $NO_2 \cdot C_8H_7N \cdot NO$ , Smp. 168 bis 169°; 4-Amidodihydroisindol,  $NH_2 \cdot C_8H_7 : NH$ , dessen *Pikrat*,  $C_8H_{10}N_3 \cdot C_6H_5N_3O_7$ , sich bei 185° bräunt, bei 200° sintert und bei 203 bis 204° schm. *Substitutionen aus Benzoyldihydroisindol*,  $C_8H_8N \cdot COC_6H_5$ , Smp. 100°; o-Xylylenhydrazin,  $C_6H_4(CH_2)_2 : N \cdot NH_2$ , Öl, von welchem folgende Derivate erhalten wurden: *Hydrochlorat*,  $C_8H_8N_2H_2 \cdot HCl$ , Smp. 190 bis 194°; *Pikrat*,  $C_8H_8N_2H_2 \cdot C_6H_5N_3O_7 + \frac{1}{2} H_2O$ , Smp. 96 bis 97°; *Benzal-o-xylylenhydrazin*,  $C_8H_8N_2 : CH \cdot C_6H_5$ , Smp. 127 bis 129°; o-Oxybenzal-o-xylylenhydrazin,  $C_8H_8N_2 : CH \cdot C_6H_4 \cdot OH$ , Smp. 165 bis 166°. *Dihydroisindylphenylthioharnstoff*,  $C_6H_5NH \cdot CS \cdot N \cdot C_6H_5$ , Smp. 226 bis 227°. *Dihydroisindylallylthioharnstoff*,  $C_3H_5 \cdot NH \cdot CS \cdot N \cdot C_6H_5$ , Smp. 138

bis 139°. *Propyldihydroisindylpseudothioharnstoff*,  $C_6H_4 \begin{matrix} \text{CH}_2 \\ \text{CH}_2 \end{matrix} N \begin{matrix} \text{S-CH-CH}_3 \\ \text{C=N-CH}_3 \end{matrix}$ , Smp. 78 bis 80°. — Aus Dihydroisindol und Methyl-

<sup>1)</sup> Ber. 33, 2808—2818. — <sup>2)</sup> J. pr. Chem. 51, 410; JB. f. 1895, S. 2264.

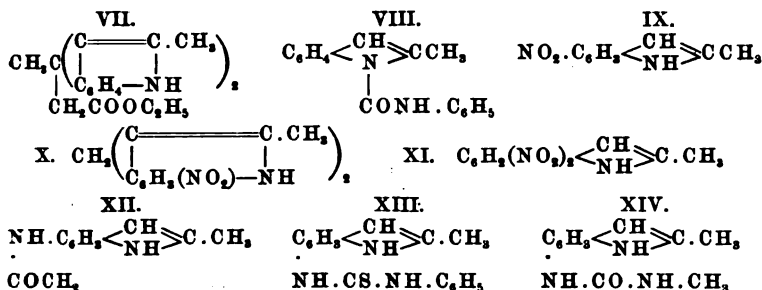
jodid entsteht das *Dimethyldihydroisindylumjodid*,  $C_8H_4(CH_2)_2N(CH_3)_2J$ , Smp. 244 bis 245° unter Dunkelfärbung. Durch Umsetzung mit  $AgCl$  entsteht aus diesem Jodid das *Dimethyldihydroisindylumchlorid*, aus dem folgende Salze erhalten wurden: *Chloroplatinat*,  $(C_{10}H_{11}NCl)_2PtCl_4$ , Smp. 225°; *Pikrat*,  $C_{10}H_{14}N \cdot C_6H_2N_3O_7$ , Smp. 145°; *Goldsalz*,  $C_{10}H_{14}NCl \cdot AuCl_3$ , Smp. 178°. Durch Schütteln der wäss. Lsg. des Jodids mit  $Ag_2O$  bildet sich die dem Dimethyldihydroisindylumjodid entsprechende Ammoniumbase, welche beim Destillieren das *N-Methyldihydroisindol*,  $C_8H_4(CH_2)_2NCH_3$ , das im Destillat zwischen 205 bis 215° enthalten ist, liefert. Letztere Base gibt ein *Chloroplatinat*,  $(C_9H_{11}N)_2H_2PtCl_4$ , Smp. 200 bis 201°. *N- $\gamma$ -Methoxypropyldihydroisindol*,  $C_8H_8N \cdot (CH_2)_3OCH_3$ , Smp. 269 bis 273°, dessen *Goldsalz*,  $C_{13}H_{17}NO \cdot HAuCl_4$ , analysiert wurde. *N- $\gamma$ -Phenoxypopyldihydroisindol*,  $C_8H_8N \cdot (CH_2)_3 \cdot OC_6H_5$ , Smp. 57 bis 58°. Mit  $HBr$  erhitzt, gibt diese Verb. das *Bromhydrat*,  $C_8H_8N \cdot C_6H_5Br \cdot HBr$ , Smp. 155 bis 156°.  $KOH$  scheidet aus diesem  $HBr$ -Salz die Brombase,  $C_8H_8N(CH_2)_3Br$ , als gelbes Öl ab. Der Versuch, bei dieser Base eine Umlagerung, ähnlich der von Gabriel und Stelzner<sup>1)</sup> beim *N- $\gamma$ -Brompropylpiperidin* beobachteten, herbeizuführen, verlief resultatlos. Das *Pikrat der Brombase*,  $C_8H_8N(CH_2)_3Br \cdot C_6H_2N_3O_7$ , sintert bei 125°, Smp. 129 bis 131°. *o-Nitrobenzylidihydroisindol*,  $C_8H_8N \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$ , Smp. 80 bis 81°. Durch Reduktion geht sie in *o-Amidobenzylidihydroisindol*,  $C_8H_8N \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot NH_2$ , sintert bei 98°, Smp. 99 bis 100°, über. *p-Nitrobenzylidihydroisindol*,  $C_8H_8N \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$ , Smp. 78 bis 80°. Lac.

R. von Walther und J. Clemen. Beiträge zur Kenntnis des  $\alpha$ -Methylketols<sup>2)</sup>. — Nach einer historischen Übersicht der älteren Arbeiten auf diesem Gebiete mit dem Hinweis darauf, daß es sehr merkwürdig sei, daß im Indolkern gerade die  $CH$ -Gruppe so reaktionsfähig ist, während die  $NH$ -Gruppe und das  $CH_3$  im Methylketol sich indifferent verhalten, beschreibt Vf. folgende Versuche: In alkoh. Lsg. ohne Kondensationsmittel wurde aus Formaldehyd und  $\alpha$ -Methylketol das *Methylen-di- $\alpha$ -methylketol* (I), Smp. 230 bis 231°, erhalten, ebenso aus Anisaldehyd und Methylketol das *p-Methoxybenzyliden-di- $\alpha$ -methylketol* (II), Smp. 206°; aus Salicylaldehyd und Methylketol das *o-Oxybenzyliden-di- $\alpha$ -methylketol* (III), Smp. 224°; aus Isopropylbenzaldehyd und Methylketol das *Isopropyliden-di- $\alpha$ -methylketol* (es müßte heißen *Isopropylbenzyliden-di- $\alpha$ -methylketol*. Der Ref.) (IV), Smp. 220°; aus p-Nitrobenzaldehyd und Methylketol das *p-Nitrobenzyliden-di- $\alpha$ -methylketol* (V), Smp. 236°; aus o-Nitrobenzaldehyd und Methylketol das *o-Nitrobenzyliden-di- $\alpha$ -methylketol* (VI), Smp. 229°.



<sup>1)</sup> Ber. 29, 2390; JB. f. 1896, S. 1836. — <sup>2)</sup> J. pr. Chem. [2] 61, 249—289.

Mit Chloralhydrat konnte, trotz mannigfaltiger Variierung der Versuche, ein Kondensationsprod. nicht erhalten werden. Durch Kochen mit Acetessigester gibt das Methylketol das *Acetessigester-di- $\alpha$ -methylketol* (VII), Smp. 158°. Mit Phenylisocyanat liefert das Methylketol das *Anilidokohlensäurederivat des  $\alpha$ -Methylketols* (VIII), Smp. 170°, wobei sich als Nebenprod. eine Verb. vom Smp. 235° abscheidet.



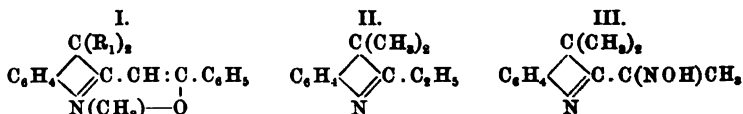
Oxydationsversuche des Methylketols mit  $\text{HNO}_3$  und Kaliumferricyanid führten nicht zum erwünschten Resultat. — Nach einer Zusammenstellung der Literatur über die Nitrierungsversuche in der Indolreihe beschreiben die Vff. ihre sehr mannigfaltigen Versuche, das Methylketol zu nitrieren. Nur unter Innehaltung ganz bestimmter Bedingungen gelang es ihnen, das *Mononitro- $\alpha$ -methylketol* (IX), Smp. 170°, zu erhalten, welches mit Formaldehyd und Benzaldehyd kondensiert wurde, wobei *Methylen-di-mononitro- $\alpha$ -methylketol* (X), Smp. 131°, und *Benzyliden-di-mononitro- $\alpha$ -methylketol*,  $\text{C}_{25}\text{H}_{20}\text{N}_4\text{O}_4$ , Smp. 290°, gebildet wurden. Durch Erwärmen von Methylketol mit einem großen Überschuß von  $\text{HNO}_3$ ,  $D. = 1,38$ , bis zur beginnenden Rk. wurde das *Dinitro- $\alpha$ -methylketol* (XI), Smp. 268°, erhalten. Als Nebenprod. bildete sich ein amorpher Körper, Smp. 277 bis 278°. Es wurden von den Vffn. sehr mannigfache Versuche angestellt, um das Nitromethylketol zu reduzieren und so ein Azooxy-, Azo- usw.-Derivat zu erhalten. Alle diese Versuche führten aber nicht zum Ziel, nur durch Sn und HCl wurde aus dem Nitromethylketol in keiner guten Ausbeute das *Amidomethylketol*,  $\text{C}_9\text{H}_{10}\text{N}_2$ , Smp. 137°, dargestellt. Zur Charakterisierung dieser Amidoverb. wurden aus ihr das *Acetylamido- $\alpha$ -methylketol* (XII), Smp. 188°, durch Einw. von Phenylsenföf der  *$\alpha$ -Methylketylphenylthioharnstoff* (XIII), Smp. 162°, und von Phenylisocyanat der  *$\alpha$ -Methylketylphenylthioharnstoff* (XIV), Smp. 174°, dargestellt.

Lw.

G. Plancher. Neue Untersuchung über die Einwirkung von Alkyljodiden auf Indole<sup>1)</sup>. — Einw. von  $\text{CH}_3\text{J}$  auf  *$\alpha$ -Äthyl- $\beta$ -methylindol* führt zu derselben Base, welche bei der Methylierung von  *$\alpha$ -Methyl- $\beta$ -äthylindol* und bei der Äthylierung von  *$\alpha\beta$ -N-Trimethylindol* entsteht. Bei der Oxydation erhält man dann das  *$\beta$ -Äthyl- $\beta$ -N-dimethylindolinon*, es muß also bei der Darst., von  *$\alpha$ -Äthyl- $\beta$ -methylindol* ausgehend, die  $\text{C}_2\text{H}_5$ -Gruppe von der  $\alpha$ - in die  $\beta$ -Stellung gewandert sein. Eine analoge Erscheinung beobachtet man bei der Einw. von  $\text{CH}_3\text{J}$  auf  *$\alpha$ -Phenylindol*.

<sup>1)</sup> Gazz. chim. ital. 30, II, 548—557; Accad. dei Lincei Rend. [5] 9, I, 115—122.

Vf. hat nun das  $\beta$ -Äthyl- $\beta$ -N-dimethyl- $\alpha$ -methylenindolin in reinem Zustande dargestellt, indem er das Phenylhydrazon von Methyläthylaceton kondensierte und das Kondensationsprod. methylierte. Das *Phenylhydrazon vom Methyläthylaceton* (3-Methylpentan-2-on) sd. bei 183 bis 185° bei 30 mm, Sdp.<sub>76</sub> 198 bis 200°. Bei der Kondensation mit ZnCl<sub>2</sub> in A. erhält man die *Chlorzinkverb.* (C<sub>12</sub>H<sub>15</sub>N)<sub>2</sub>ZnCl<sub>2</sub>, Nadeln (aus A.), Smp. 200 bis 202°. Das mit Alkali frei gemachte  $\beta$ -Äthyl- $\beta$ - $\alpha$ -dimethylindolenin, C<sub>12</sub>H<sub>15</sub>N, sd. bei 242 bis 244°. *Pikrat*, Smp. 152 bis 153°, N<sub>2</sub>O<sub>5</sub> gibt ein bei 158 bis 159° schm. *Oxim*. Beim Digerieren mit CH<sub>3</sub>J erhält man das  $\beta$ -Äthyl- $\beta$ -N-dimethylmethylenindolinjodhydrat, C<sub>13</sub>H<sub>17</sub>N.HJ, Nadelchen, die bei 244° unter Zers. schm. Die freie Base wurde in das bei 119 bis 120° schm. *Benzoylderivat* übergeführt. Das *Pikrat* schm. bei 123 bis 124°. Bei der Hydrolyse der Benzoylverb. resultierte außer einem unreinen basischen Prod. Benzoësäure und Acetophenon. Dieses Verhalten erklärt die vom Vf. früher für die Benzoylverb. angenommene Konstitutionsformel. Um das Verhalten dieser Verb. gegen KMnO<sub>4</sub> zu erklären, nimmt Vf. eine tautomere Formel (I) an. Das aus der Indolbase bereitete *Acetylderivat* schm. bei 86 bis 86°. Die Hydrolyse dieser Verb. mit verd. HCl gab kein gutes Resultat. Das *Methylphenylhydrazon* des Äthylmethylacetons sd. bei 154 bis 157° bei 33 mm. Mit alkoh. ZnCl<sub>2</sub> kondensiert, entsteht  $\beta$ -Äthyl- $\beta$ -N-dimethylmethylenindolin, dessen *Jodhydrat* bei 244° und dessen *Pikrat* bei 123 bis 124° schm. Das Äthylisopropylketon bildet ein *Phenylhydrazon* (Sdp.<sub>30</sub> 172 bis 174°). Wird dieses Hydrazon mit alkoh. ZnCl<sub>2</sub> kondensiert, so entstehen  $\alpha$ -Äthyl- $\beta$ - $\beta$ -dimethylindolenin und  $\alpha$ -Isopropyl- $\beta$ -methylindol (Sdp.<sub>30</sub> 175 bis 177°, Sdp.<sub>765</sub> 288 bis 290°, *Pikrat*, Smp. 165 bis 166°).



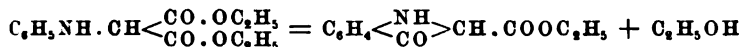
Das genannte *Indolenin*, C<sub>12</sub>H<sub>15</sub>N (II), kristallisiert aus Ligroin in Prismen oder Schuppen, Smp. 52 bis 53°, Sdp.<sub>26</sub> 129 bis 130°, *Pikrat*, Smp. 137 bis 138°, *Jodhydrat*, Smp. 186°. Die Base gibt mit NOOH ein *Oxim* (III), Smp. 175°. (Dies ist der erste Fall der Umwandlung der C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>-Gruppe in eine Ketoximgruppe bei einem aromatischen Derivate.) Mit CH<sub>3</sub>J gibt das  $\alpha$ -Äthyl- $\beta$ - $\beta$ -dimethylindolenin ein bei 185 bis 186° schm. *Jodmethylat*, C<sub>13</sub>H<sub>17</sub>N.HJ (*Jodhydrat* des  $\beta$ -N-Trimethyläthylidenindolins). Die freie Base besitzt den Charakter eines Äthylidenindolins und gibt ein bei 107 bis 108° schm. *Pikrat*, C<sub>13</sub>H<sub>17</sub>N(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>N<sub>3</sub>O<sub>7</sub>). Obiges Jodhydrat bildet sich auch, wenn man das *Methylphenylhydrazon* des Äthylisopropylketons in alkoh. Lsg. mit HJ kondensiert. Läßt man das bei 186° schm. Jodhydrat des  $\beta$ -N-Trimethyl- $\alpha$ -äthylidenindolins rasch erkalten, so schm. es dann bei 220°. Kristallisiert man die Schmelze aus absolutem A., so erhält man bei 244° unter Zers. schm. Nadeln des  $\beta$ -Äthyl- $\beta$ -N-dimethyl- $\alpha$ -methylenindolinjodhydrats, C<sub>13</sub>H<sub>17</sub>N.HJ. In derselben Weise erklärt sich auch die Umwandlung des  $\beta$ -Äthyl- $\beta$ -N-dimethyl- $\alpha$ -methylenindolins aus  $\alpha$ -Äthyl- $\beta$ -methylindol.  $\alpha$ -Isopropyl- $\beta$ -methylindol mit CH<sub>3</sub>J mißte  $\beta$ -N-Trimethylisopropylidenindolin geben, gibt aber ein *Isomeres*, dessen *Jodhydrat*, C<sub>14</sub>H<sub>19</sub>N.HJ, bei 232° schm. Bei



niederer Temperatur geben  $\alpha\beta$ -disubstituierte Indole mit Alkyljodiden Jodhydrate der Indolenine. So gibt  $\alpha\beta$ -Dimethylindol beim sechsständigen Erhitzen mit  $C_2H_5J$  auf 60 bis  $85^\circ$  das  $\beta$ -Äthyl- $\beta$ - $\alpha$ -dimethylindolenin, während  $\beta$ -Äthyl- $\alpha$ -methylindol mit  $CH_3J$  das  $\beta$ -Äthyl- $\beta$ - $\alpha$ -methylindolenin liefert.  $\alpha$ -Äthyl- $\beta$ -methylindol gibt mit  $CH_3J$  das  $\beta\beta$ -Dimethyl- $\alpha$ -äthylindolenin.

Tr.

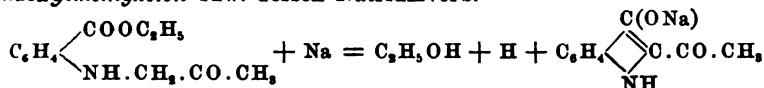
Leopold Cassella u. Co. in Frankfurt a. M. Verfahren zur Darstellung von Indoxylsäureester und seinen Analogen aus den entsprechenden alphylierten Amidomalonsäureestern. [D. R.-P. Nr. 109416]<sup>1)</sup>. — Durch Erhitzen der im Verfahren des Patents Nr. 95268<sup>2)</sup> beschriebenen alphylierten Amidomalonsäureester auf 200 bis  $260^\circ$  erhält man unter Abspaltung von A. die entsprechenden Indoxylsäureester:



Aus den Indoxylsäureestern sollen Indigofarbstoffe hergestellt werden. Die bisher schwierig oder gar nicht darstellbaren Homologen oder Analogen des Indigos sind sowohl in der Benzol- wie in der Naphtalinreihe nach der neuen Methode leicht erhältlich.

Oett.

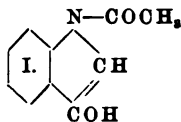
Farbwerke vorm. Meister, Lucius u. Brüning in Höchst a. M. Verfahren zur Darstellung von Indoxylmethylketon. [D. R.-P. Nr. 111890]<sup>3)</sup>. — Die aus Anthranilsäureestern und Halogenaceton erhaltenen Acetonanthranilsäureester geben mit Natriumalkoholat oder metallischem Na Indoxylmethylketon bzw. dessen Natriumverb.



Das Indoxylmethylketon ist wichtig wegen seiner leichten Überführbarkeit in Indigo.

Oett.

Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer u. Co. in Elberfeld. Verfahren zur Darstellung von Monacetylindoxyl. [D. R.-P. Nr. 108761]<sup>4)</sup>. — In dem im Verfahren des Patents Nr. 113240<sup>5)</sup> beschriebenen Diacetylindoxyl wird die am O gebundene Acetylgruppe durch verseifende Mittel leichter abgespalten als die an dem N gebundene. So gelingt es, durch Anwendung sehr blinde wirkender Verseifungsmittel (z. B.  $Na_2SO_3$ ,  $NaHSO_3$ , phosphorsaures Natrium) das Monacetylindoxyl (I), Smp.  $135^\circ$ , zu erhalten. Dasselbe eignet sich vorzüglich für Zwecke der Färberei und Druckerei zur Erzeugung von Indigo auf der Faser.



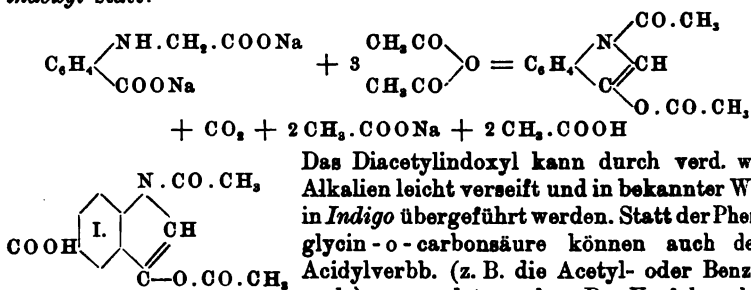
Oett.

Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer u. Co. in Elberfeld. Verfahren zur Darstellung von Diacetylindoxyl und Derivaten. [D. R.-P. Nr. 113240]<sup>6)</sup>. — Durch Einw. von Essigsäureanhydrid auf die Salze von Phenylglycin-o-carbonsäure oder auf ein Gemenge dieser Säure mit Estern oder anderen die Salzbildung ermöglichenden Mitteln bei  $137^\circ$

<sup>1)</sup> Patentbl. 21, 567. — <sup>2)</sup> Daselbst 19, 26 (1898). — <sup>3)</sup> Daselbst 21, 927.

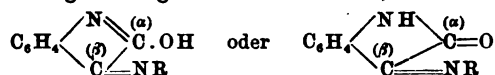
<sup>4)</sup> Daselbst, 8, 1280. — <sup>5)</sup> Daselbst; vgl. nachstehendes Referat. — <sup>6)</sup> Patentbl. 21, 1280.

findet unter Abspaltung von W. und CO<sub>2</sub> die Bildung von *Diacetylindoxyl* statt:



Das *Diacetylindoxyl* kann durch verd. wäss. Alkalien leicht verseift und in bekannter Weise in *Indigo* übergeführt werden. Statt der Phenylglycin-o-carbonsäure können auch deren Acidylverb. (z. B. die Acetyl- oder Benzoylverb.) verwendet werden. Das Verfahren kann auch angewendet werden für solche Substitutionsprodd. der Phenylglycin-o-carbonsäure, welche den Substituenten im Benzolkern enthalten, so z. B. zur Darst. der *Diacetylindoxyl-p-carbonsäure* (I).

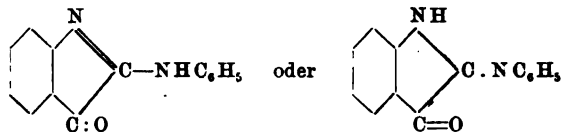
Joh. Rud. Geigy u. Co. in Basel. Verfahren zur Darstellung von Isatin. [D. R.-P. Nr. 113979]<sup>1)</sup>. — Während bei der Einw. von NH<sub>3</sub> oder primären Aminen auf Isatin stets nur die β-Ketongruppe in Rk. tritt unter Bildung der sogenannten Imesatine,



zeigt sich die α-Gruppe in dem α-Isatinanilid ebenso reaktionsfähig wie die β-Gruppe. Beim Erhitzen mit verd. Mineralsäuren entsteht *Isatin*. Oett.

Badische Anilin- und Sodafabrik in Ludwigshafen a. Rh. Verfahren zur Darstellung von Isatinen der Benzol- und Naphtalinreihe. [D. R.-P. Nr. 107719]<sup>2)</sup>. — Durch Oxydation von Indoxyl, Indoxylsäure, ihrer Alkylderivate, der Homologen, sowie auch der in der α-Stellung des Indol-(Pyrrol)kerns nicht amidierten Analogen dieser Verb. in saurer, neutraler oder alkalischer Lsg. erhält man direkt *Isatin*, Homologe und Analoge ohne vorherige Darst. oder sichtbare intermediäre Bildung von Indigo. Oett.

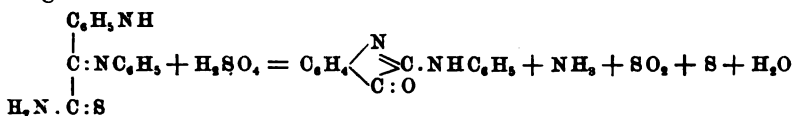
Joh. Rud. Geigy u. Co. in Basel. Verfahren zur Darstellung von α-Isatinanilid. [D. R.-P. Nr. 113981]<sup>3)</sup>. — Das nach dem Verfahren des Patents Nr. 113848<sup>4)</sup> dargestellte Isonitrosoäthyldiphenylamidin geht beim Eintragen in erwärmte konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> in α-Isatinanilid über. Nach erfolgtem Farbumschlag in Gelbrot wird die erkaltete schwefelsaure Lsg. in überschüssige, mit Eis versetzte Sodalg. eingegossen.



Durch Erhitzen der Lsg. des α-Isatinanilids erhält man *Isatin* und Anilin. Mit Phenylhydrazin liefert das Anilid ein zinnoberrotes Hydrazon. α-Isatinanilid findet Verwendung zur Herstellung von Isatin und Indigo. Oett.

<sup>1)</sup> Patentbl. 21, 1381. — <sup>2)</sup> Dasselbst, S. 218. — <sup>3)</sup> Dasselbst, S. 1381. — <sup>4)</sup> Dasselbst, S. 1380.

Joh. Rud. Geigy in Basel. Verfahren zur Darstellung von  $\alpha$ -Isatinanilid. [D. R.-P. Nr. 113980]<sup>1)</sup>. — Das nach dem Verfahren des Patents Nr. 113978<sup>2)</sup> erhaltene Thioamid geht beim Eintragen in erwärmte konz.  $H_2SO_4$  fast quantitativ in  $\alpha$ -Isatinanilid über. Unter Abspaltung von  $NH_3$  und  $H_2S$  (welcher sofort mit  $H_2SO_4$  in S und  $SO_2$  zerfällt) tritt Ringschluß ein:



Nach erfolgtem Farbenumschlag in Gelbrot wird das entstandene  $\alpha$ -Isatinanilid durch Einfließenlassen der erkalteten schwefelsauren Lsg. in überschüssige, mit Eis versetzte Sodasalzg. ausgefällt. *Oett.*

Badische Anilin- und Sodafabrik in Ludwigshafen a. Rh. Verfahren zur Darstellung von Indigo. [D. R.-P. Nr. 109319]<sup>3)</sup>. — Man läßt Anthranilsäure, Polyhydroxyverbb. der Fettreihe und Alkalien bei Temperaturen aufeinander einwirken, bei welchen bereits unter Gasentw. eine chemische Rk. eintritt, aber noch keine Indigoleukokörper gebildet werden. Die erhaltenen Zwischenprodd. haben den Charakter von Amidosäuren, sind l. in Alkalien und Säuren und werden aus der alkalischen Lsg. durch vorsichtige Neutralisation und eventuelles Eindampfen gewonnen. Bei Verwendung von Glycerin oder Mannit besteht das Rk-Prod. wesentlich aus *Phenylglycin-o-carbonsäure*. Ihre Umwandlung durch W. abspaltende Mittel erfolgt durch Alkalien oder durch Erhitzen des trockenen Alkalisalzes mit Essigsäureanhydrid. *Oett.*

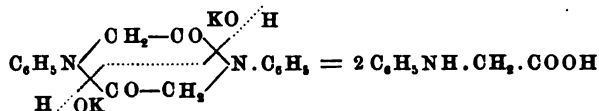
D. Vorländer und C. Koettnitz. Bildung von Indigo aus Anthranilsäuremalonester<sup>4)</sup>. — Die Kondensation mit Hilfe von Alkali gelingt bei denjenigen Derivaten der Anthranilsäure, welche ein  $CH_2$  enthalten oder welche in solche  $CH_2$ -Derivate übergehen können; konz.  $H_2SO_4$  ist aber nicht imstande, die  $H_2O$ -Abspaltung aus dem Methylen zu vermitteln. Dagegen erleichtert, wie jetzt die Vff. fanden, die konz.  $H_2SO_4$  im Gegensatz zu alkalischen Kondensationsmitteln die  $H_2O$ -Abspaltung aus einer  $CH$ -Gruppe. So verwandelt sich der *Anthranilsäuremalonester*,  $C_6H_5 \begin{array}{c} \diagup NH.CH(COOR)_2 \\ \diagdown COOH \end{array}$ , beim Erwärmen mit konz.  $H_2SO_4$  in *Indigosulfosäure*. Der *Diäthylester* dieser dreibasischen Säure,  $C_{14}H_{17}NO_8$ , Smp. 127°, wurde aus Anthranilsäure und Monobrommalonsäurediäthylester durch Kochen mit W. dargestellt. Durch Erhitzen mit konz.  $H_2SO_4$  wurde aus ihm die Indigosulfosäure erhalten. Durch Verseifen des Anthranilsäuremalonesters erhielten die Vff. eine Säure, Smp. 185°, welche sich gegen Alkalien und  $H_2SO_4$  wie der Diäthylester verhält. Der *neutrale Ester*, Smp. 122 bis 124°, welcher aus Brommalonester und Anthranilsäurediäthylester erhalten wurde, verwandelt sich nicht so leicht in Indigo wie die soeben beschriebenen Verbb. *Lw.*

M. Kuhara und M. Chikashigé. Bildung von Indigo aus Diphenyldiketopiperazin<sup>5)</sup>. — Vff. stellten das schon von Abenius erhaltene

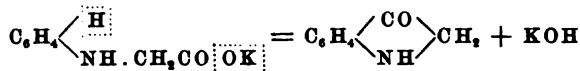
<sup>1)</sup> Patentbl. 21, 1381. — <sup>2)</sup> Daselbst, S. 1380. — <sup>3)</sup> Daselbst, S. 1190. —

<sup>4)</sup> Ber. 33, 2466—2467. — <sup>5)</sup> Amer. Chem. J. 24, 167—170.

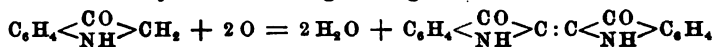
*Diphenyldiketopiperazin*,  $C_6H_5N \begin{smallmatrix} \text{CO-CH}_2 \\ \text{CH}_2\text{-CO} \end{smallmatrix} N.C_6H_5$ , durch Kochen von Monochloracetanilid mit absolut alkoh. NaOH dar. Sie stellten daraus durch Schmelzen mit trockenem KOH *Indigoblau* dar, wobei folgende Reaktionsphasen angenommen werden. Das Diphenyldiketopiperazin verwandelt sich beim Schmelzen mit KOH zuerst in Phenylglycocoll:



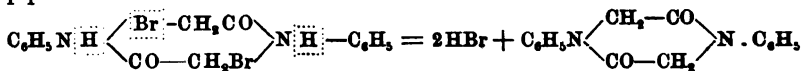
Dieses verliert KOH und gibt Pseudoindoxyl:



welches durch Oxydation in Indigo übergeht:



Vf. glauben daher, daß bei der Flimmschen Indigosynthese aus Monobromacetanilid,  $CH_2Br.CONH.C_6H_5$ , sich zuerst das Diphenyldiketopiperazin bildet nach der Rk.



welches dann die oben dargelegten Stadien durchläuft.

*Lw.*

J. J. Hazewinkel. Ein neuer Indigo, dessen Analyse und die des Indigo rein B. A. S. F.<sup>1)</sup>. — Vf. gibt an, daß es ihm gelungen sei, nachzuweisen, daß eine rationellere Gewinnung des Indigos aus den Pflanzen der Indigofera-Arten wohl möglich sei. Bei seinem Verfahren, das er aber nicht beschreibt, sollen mindestens 50 bis 80 Proz. mehr reines *Indigotin* erhalten werden können als nach dem alten Verfahren. Vf. beschreibt nun genau die Methode, welche er zur Analyse des *Indigos* anwandte, wobei er u. a. fand, daß das Indigo rein B. A. S. F. nicht 98½ Proz. Indigotin, sondern erheblich weniger enthält. In dem Rückstand, welcher beim Auskochen des nach dem Verfahren des Vfs. erhaltenen Indigos erhalten wird, fand er 97½ bis 100 Proz. Indigotin.

*Lw.*

P. Kley. Die Kristallform des Indigos<sup>2)</sup>. — Vf. hat an Indigokristallen, welche er sowohl durch Sublimation, deren Ausführung er genau schildert, als durch Kristallisation aus einer kochenden Lsg. von *Indigo* in Anilin erhielt, die Flächen und Winkel gemessen und fand, daß die Kristalle dem rhombischen System angehören. Sie sind stark dichroitisch.

*Lw.*

F. H. van Leent. Eine Methode zur Unterscheidung des Indigos von anderen blauen Farbstoffen auf Gespinnstfasern<sup>3)</sup>. — Es ist nicht leicht, auf den Gespinnstfasern den *Indigo* zu erkennen. Die Untersuchung der Farbe des Fleckes, welcher durch Betupfen mit konz. HNO<sub>3</sub> erhalten wird, oder das Ausziehen mit Eisessig, Chlf. usw. sind nicht gut anwendbar, weil dabei entweder die Faser geschädigt wird

<sup>1)</sup> Chemikerzeit. 24, 339—340. — <sup>2)</sup> Rec. trav. chim. Pays-Bas [2] 19, 12—16. — <sup>3)</sup> Zeitschr. anal. Chem. 39, 92—95.

oder auch andere Farbstoffe mit ausgezogen werden können. Einige Lösungsmittel sind wiederum nicht imstande, allen Indigo zu entfernen. Vf. fand, daß das Phenol sehr geeignet zum Nachweis ist, ob Wolle mit reinem Indigo gefärbt ist oder nicht. Ein Bausch der Wolle wird in einem Reagenzröhrchen mit geschmolzenem reinen Phenol übergossen und das Reagenzröhrchen in ein stark sd. Wasserbad gesetzt. Die blaue Lsg. wird von den Fasern abgegossen und dieselben, wenn nötig, noch einmal mit neuem Phenol gekocht und zwei- und dreimal mit starkem A. ausgewaschen. Das Indigorot wird zwar ebenfalls durch Phenol gelöst, versetzt man aber die Phenollsg. mit viel A., so wird das Indigoblau zum größten Teil ausgefällt, und die Fl. ist dann durch das Indigorot rot gefärbt. Bei höherer als Wasserbadtemperatur greift das Phenol die Wolle an. Anilin und Nitrobenzol entzogen im Wasserbade der Wolle nur wenig Farbstoff und waren daher zu dem vorliegenden Zwecke ungeeignet. Nur Indigo und Indophenol werden vom Phenol bei Wasserbadtemperatur gelöst. Für Baumwolle ist diese Methode nicht gut geeignet, weil Indoin auch gelöst wird. Eine quantitative Methode ließ sich auf dieses Verfahren nicht gründen, weil das Gewicht von einem Gramm Wolle schon einen großen Bausch darstellt und sich die Phenollsg. ohne Verlust von Fasern nicht entfernen läßt. Für eine qualitative Methode hält aber der Vf. sein Verfahren für empfehlenswert.

Lw.

G. von Georgievics und L. Springer. Beiträge zur Kenntnis des Oxydationsprozesses<sup>1)</sup>. — I. Über die Oxydation von Indigo durch  $\text{CrO}_3$  bei Ggw. von Oxalsäure. Beim Ätzen von Indigoblau auf Baumwollstücken verfährt man in der Praxis so, daß man ein Chromat — entweder  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  oder  $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  — aufdruckt und hierauf durch eine Lsg. von  $\text{H}_2\text{SO}_4$  und Oxalsäure zieht. Die Oxydation des Indigoblaus durch  $\text{CrO}_3$  allein oder mittels  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  und  $\text{H}_2\text{SO}_4$  erfolgt sehr langsam. Sie erfährt erst durch die Ggw. von Oxalsäure jene Beschleunigung, welche für die praktische Ausführung im großen erforderlich ist. Vf. untersuchen nun die Rolle der Oxalsäure bei diesem Prozeß, welche bis jetzt unaufgeklärt ist. Mullerus und Margulies<sup>2)</sup> machen die Annahme, daß durch die Einw. von Oxalsäure auf Chromsäure ein wenig beständiges Oxyd,  $\text{CrO}_2$ , entsteht, welches den Indigo energisch oxydiert. Diese Annahme ist aber nicht stichhaltig. Vf. stellten nun ihre Versuche mit Indigo sowohl in fester Form als auch mit sehr verd. Lsgg. der Indigosulfosäure an. Indigolsgg., welche sich nach Zugabe einer  $\text{CrO}_3$ -Lsg. erst nach 20 bis 24 Stdn. entfärben, konnten durch Hinzufügen von einigen Zehntelgrammen Oxalsäure in wenigen Minuten oxydiert werden. Ebenso ist die Temperatur von großem Einfluß. Indigolsgg., welche bei Raumtemperatur durch  $\text{CrO}_3$  erst nach mehrstündigem Stehen entfärbt werden, entfärben sich bei Kochtemperatur in 15 bis 20 Min. Aus ihren Versuchen folgt, daß die Oxydationsbeschleunigung, welche die Oxalsäure hervorruft, ihrer Menge proportional ist. Ihre Wirkung ist daher katalytische. Auch andere organische Substanzen beschleunigen die Oxydation von Indigolsgg. durch  $\text{CrO}_3$ , z. B. Citronensäure, Weinsäure, Picylsäure usw., aber viel schwächer als die Oxalsäure. Setzt man der

<sup>1)</sup> Wien. Akad. Ber. 109, IIb, 307—315. — <sup>2)</sup> Dr. Lehn's Färberzeitung 2 93, S. 284.

Oxalsäure Weinsäure oder Citronensäure hinzu, so findet anfangs zwar eine Beschleunigung, proportional der hinzugesetzten Menge, statt, dann aber wird der Prozeß verlangsamt, so daß schließlich eine Hemmung der Wirkung der Oxalsäure durch Wein- oder Citronensäure zu konstatieren war. II. Über die Oxydation von Oxalsäure durch  $\text{KMnO}_4$ . Bekanntlich werden die ersten Tropfen einer  $\text{KMnO}_4$ -Lsg., die man zu einer mit  $\text{H}_2\text{SO}_4$  versetzten Oxalsäurelsg. hinzufügt, auffallend langsam zers., während später eine rasche bzw. augenblickliche Oxydation zur  $\text{CO}_2$  erfolgt. Vff. erklären dieses dadurch, daß Oxalsäure durch  $\text{KMnO}_4$  nur langsam oxydiert wird und daß die Beschleunigung durch das durch Zers. des  $\text{KMnO}_4$  entstehende  $\text{MnSO}_4$  hervorgerufen wird. In der Tat wirkt eine Oxalsäurelsg., der man eine Spur  $\text{MnSO}_4$  zugesetzt hat, sofort entfärbend auf  $\text{KMnO}_4$  ein. Man hat sich also den Prozeß folgendermaßen vorzustellen: Zunächst wird ein Teil des  $\text{KMnO}_4$  durch Oxalsäure red. Dann wirkt das  $\text{KMnO}_4$  nicht mehr auf die Oxalsäure, sondern auf das  $\text{MnSO}_4$ , wobei sich  $\text{MnO}_2$  bildet, das durch die Oxalsäure immer wieder red. wird. Dabei bildet sich aber ein superoxydartiger Körper, dessen Ggw. durch Abscheidung von J aus KJ und durch Gelbfärbung der Titansäurelsgg. in jedem Stadium des Prozesses nachgewiesen werden kann, dessen Natur aber nicht aufgeklärt werden konnte.  $\text{H}_2\text{O}_2$  kann diese Verb. nicht sein.

Lw.

A. Binz und F. Rung. Über die Wirkungsweise des Alkalis in der Indigoküpe<sup>1)</sup>. — Vff. untersuchten die Frage, inwieweit durch Alkali das Zustandekommen der Küpenfärbung beeinflusst wird, um eventuell dadurch zur Klärung der Ansichten der verschiedenen Forscher über die Küpenfärbung beizutragen. Die Resultate der Arbeit zeigen, daß die Intensität der mit einer Kalkküpe erzielten Färbung abnimmt, wenn in der Küpe der Kalk durch  $\text{NaOH}$  ersetzt wird. Die Faser zieht, wie ferner aus den Analysen hervorgeht, auch Alkali aus der Küpe aus. Die Vff. fanden nebenbei, daß bei Innehaltung der von ihnen angegebenen Vorschrift sich aus Indigo durch  $\text{NaHSO}_3$  bisher noch nicht bekanntes kristallisiertes *Indigoweiß* erhalten läßt. Dieselben Kristalle wurden auch erhalten, wenn man eine aus Indigotin, Zn-Staub und  $\text{NaOH}$  bestehende Küpe in eine sd. Lsg. von Eisessig in A. in einen mit  $\text{CO}_2$  gefüllten Kolben hineinpipettiert. Ebenso lassen sie sich durch Kochen von Indigo mit Zn-Staub in wäss. A. unter Zusatz von  $\text{CaCl}_2$  gewinnen. Neutrales Indigoweiß hat zur Wollfaser keine Affinität.

Lw.

Jacob Großmann in Manchester. Verfahren zur Herstellung einer Indigohydrosulfitküpe. [D. R.-P. Nr. 112774]<sup>2)</sup>. — Zur Reduktion von *Indigo* oder ähnlichen Farbstoffen wird normales, schwer l. Calciumhydrosulfit oder andere schwer l. oder unl. Hydrosulfite eventuell zusammen mit Alkali oder  $\text{NH}_3$ -Salzen verwendet. Die schwer l. Hydrosulfite sind ebenso wie auch die betreffenden Körper haltbarer als die ll. Hydrosulfite.

Oett.

Badische Anilin- und Sodafabrik in Ludwigshafen a. Rh. Verfahren zur Herstellung von Indigofärbungen auf vegetabilischer Faser. [D. R.-P. Nr. 112942]<sup>3)</sup>. — Durch Zusatz gewisser Proteinkörper (Albumin.

<sup>1)</sup> Zeitschr. angew. Chem. 1900, S. 412–418. — <sup>2)</sup> Patentbl. 21, 1278. — <sup>3)</sup> Daselbst.



Kasein, Pflanzenkleber, Gelatine, Knochenleim, Hautleim, Fischleim oder Seidenleim) zur *Indigoküpe* werden dunklere Färbungen von viel reinerer und rotstichigerer Nuance erhalten. Man kann auch die zu färbende Faser vorher mit diesen Stoffen imprägnieren: Eventuell kann man auch die Faser vorher mit Gerbstoff oder Tannin imprägnieren und dann auf der Küpe unter Zusatz des Proteinstoffes ausfärben. *Oett.*

Badische Anilin- und Sodafabrik in Ludwigshafen a. Rh. Verfahren zur Erzeugung echter Druck- und Färbetöne mit Hilfe von Indigo. [D. R.-P. Nr. 106708]<sup>1)</sup>. — Das nach dem Patent Nr. 101190<sup>2)</sup> behandelte Gewebe wird zur Erhöhung der erhaltenen grauen Indigodruck- und Färbetöne nochmals durch 1 bis 2 Stdn. bei 0,7 bis 1 atm. gedämpft. Bei Seide und Wolle muß ohne Überdruck gedämpft werden. *Oett.*

Kalle u. Co. in Biebrich a. Rh. Verfahren zur Verwendung des Indigosalzes im Zeugdruck. [D. R.-P. Nr. 108722]<sup>3)</sup>. — Mit einem der üblichen Verdickungsmittel angerührtes *Indigosalz* (die Bisulfitverb. des o-Nitrophenylmilchsäureketons) wird allmählich mit NaOH stark alkalisch gemacht, worauf man die so erhaltene Druckfarbe mit oder ohne Zusatz eines weiteren Reduktionsmittels auf das Gewebe druckt, dasselbe trocknet, bei Luftausschluß dämpft und auswäscht. Durch das neue Verfahren wird eine bessere Ausnutzung des Indigosalzes und die Möglichkeit der Kombination mit anderen Dampffarben erreicht. Nach einem weiteren Patent derselben unter demselben Titel, D. R.-P. Nr. 109800<sup>4)</sup>, ist es vorteilhaft, die Kondensation des Dampfes auf den Geweben vor Eintritt in den Dampfapparat zu verhüten. Der Druck wird dann schärfer, reiner und bedeutend tiefer. *Oett.*

Badische Anilin- und Sodafabrik in Ludwigshafen a. Rh. Verfahren zur Darstellung von einfachen und gemischten Indigorotfarbstoffen. [D. R.-P. Nr. 108128]<sup>5)</sup>. — Die vom Indigo abgeschiedene Lauge einer nach Patent Nr. 54626, Nr. 56273, Nr. 85071<sup>6)</sup> unter Beobachtung der im Patent Nr. 105102<sup>7)</sup> beschriebenen Abänderung wird nach dem Neutralisieren mit ungefähr 3 Proz. frischer Indigoschmelze versetzt, wiederum neutralisiert, mit Soda alkalisch gemacht und so lange gekocht, bis alles sich bildende *Indigorot* ausgefallen ist. *Oett.*

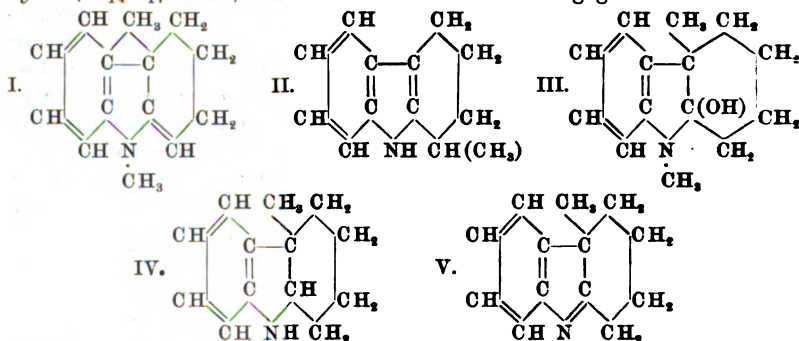
Alfred von Janson auf Schloß Gerdauen, O.-Pr. Verfahren zur Darstellung von Chlorindigo. [D. R.-P. Nr. 112400]<sup>8)</sup>. — Durch Behandeln von o-Chlor-o-nitrobenzaldehyd mit Aceton oder dessen Ersatzmitteln (wie Brenztraubensäure und Acetaldehyd) und Alkalien, Erdalkalien oder deren Carbonaten erhält man Chlorindigo, welche Wolle und Baumwolle viel reiner und voller anfärbt als der natürliche oder synthetische gewöhnliche Indigo. Der o-Chlor-o-nitrobenzaldehyd wird aus dem o-Chlor-o-nitrobenzylbromid des Patents Nr. 107501<sup>9)</sup> erhalten, entweder indem man dasselbe durch Kochen mit W. und Kreide zunächst in o-Chlor-o-nitrobenzylalkohol (Smp. 59°) überführt und diesen dann zu Aldehyd oxydiert oder nach dem Verfahren des Patents Nr. 109608<sup>10)</sup>, indem man statt des Nitrobenzylchlorids die äquivalente Menge o-Chlor-o-nitrobenzylbromid verwendet. Der o-Chlor-o-nitrobenzylaldehyd, Smp.

<sup>1)</sup> Patentbl. 21, 54. — <sup>2)</sup> Daselbst 20, 111. — <sup>3)</sup> Daselbst 21, 431. — <sup>4)</sup> Daselbst, S. 277. — <sup>5)</sup> Daselbst 17, 139; vgl. JB. f. 1896, S. 1742. — <sup>6)</sup> Patentbl. 20, 849; vgl. JB. f. 1899, S. 2197. — <sup>7)</sup> Patentbl. 21, 992. — <sup>8)</sup> Daselbst, S. 185; vgl. diesen JB., S. 975. — <sup>9)</sup> Patentbl. 21, 664.

70 bis 71°, ist in W. sehr wl., ll. in den meisten organischen Lösungsmitteln, weniger in Ligroin. 1 kg o-Chlor-o-nitrobenzaldehyd, in 6 kg Aceton gelöst, wird in der Kälte unter Umrühren nach und nach mit 1%iger NaOH versetzt, bis sich Indigobildung zeigt. Nun wird ohne Zusatz von NaOH 10 Stdn. weiter gerührt. Das Kondensationsprod. des Chlornitroaldehyds mit Aceton hat sich in durch etwas Indigo bläulich gefärbten Kristallen (Smp. 134°) ausgeschieden. Durch Filtrieren getrennt, in möglichst wenig reinem Aceton gelöst, läßt man nun unter fortwährendem Rühren langsam eine sehr verd. Lsg. von NaOH in W. zufließen. Die Indigobildung beginnt sofort; der abgeschiedene Indigo wird auf einem Filter gesammelt. In der Hydrosulfitskuppe verküpft sich der *Chlorindigo* leichter als gewöhnlicher Indigo. Das *Chlorindigoweiß* scheint auch eine größere Affinität zur Faser zu haben als gewöhnlicher Indigo.

Oett.

G. Plancher. Über einige Umwandlungen des Tetrahydrocarbazols<sup>1)</sup>. — Zanetti und Levi<sup>2)</sup> haben durch Einw. von  $\text{CH}_3\text{J}$  auf *Tetrahydrocarbazol* eine Base von der Zus.  $\text{C}_{14}\text{H}_{17}\text{N}$  erhalten, für welche die Konstitutionsformel I gilt. Diese Verb. verliert beim Erhitzen mit P und HJ auf 230° die an N gebundene  $\text{CH}_3$ -Gruppe und liefert die Base  $\text{C}_{13}\text{H}_{16}\text{N}$ . Letztere verliert bei der Oxydation mit  $\text{KMnO}_4$  zwei H und gibt ein Alkaloid von der Zus.  $\text{C}_{13}\text{H}_{16}\text{N}$ . Kondensiert man das Phenylhydrazon des  $\alpha$ -Methylketohexamethylens, so bildet sich neben der genannten Base ein nicht basisches Prod., das Methyltetrahydrocarbazol (II). Die Base,  $\text{C}_{14}\text{H}_{17}\text{N}$ , wird aus der Rohbase mit Hilfe ihres *Pikrats* (orange-gelbe, bei 157 bis 158° schm. Kristalle) gereinigt. Das in A. schwer l. Pikrat,  $\text{C}_{14}\text{H}_{17}\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_3\text{N}_3\text{O}_7$ , gibt in alkalischer Fl., in einer H-atm. mit Wasserdampf destilliert, ein wasserklares öliges, nach einigen Tagen erstarrendes Prod., das bei 57 bis 58° schm. und an feuchter Luft sich rasch verändert. Diese bei 180 bis 181° bei 31 mm sd. Base scheint 1 Mol.  $\text{H}_2\text{O}$  mehr zu enthalten und der Formel  $\text{C}_{14}\text{H}_{19}\text{NO}$  (III) zu entsprechen. In äth. Lsg. gibt die Base mit HJ ein kristallinisches *Jodhydrat*,  $\text{C}_{14}\text{H}_{17}\text{N} \cdot \text{HJ}$ , das bei 211° schm. und sich gegen 225° zers.



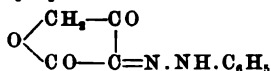
Erhitzt man dieses Jodhydrat mit HJ und P 6 Stdn. auf 150° und dann weitere 6 Stdn. auf 220 bis 230°, so erhält man das bei 196 bis 197° schm. *Jodhydrat*,  $\text{C}_{13}\text{H}_{17}\text{N} \cdot \text{HJ}$ . *Pikrat*, hellgelbe, bei 161° schm. Kristalle

<sup>1)</sup> Gazz. chim. ital. 30, II, 558—565; Accad. dei Lincei Rend. [5] 9, I, 218—223. — <sup>2)</sup> Gazz. chim. ital. 23, II, 294; vgl. JB. f. 1893, S. 1735.

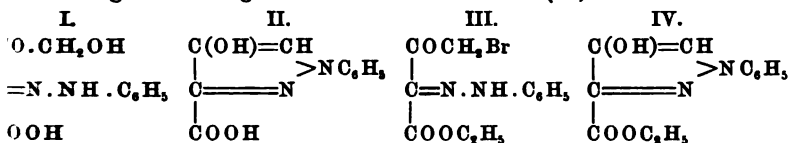
(aus Bzl.). Die aus dem Jodhydrat frei gemachte Base,  $C_{13}H_{17}N$  (IV), hat einen thymolartigen Geruch und erinnert an das Trimethylindolin von Ferratini. Läßt man bei sehr niedriger Temperatur  $KMnO_4$  in alkalischer Lsg. einwirken, so erhält man die Base  $C_{13}H_{15}N$  (V), die durch ihr bei  $170^\circ$  schm. Pikrat charakterisiert wurde. Man gelangt auch zu derselben Base, wenn man das *Phenylhydrazon des  $\alpha$ -Methylketoheexamethylens* (Sdp. 204 bis  $205^\circ$ ) mit alkoh.  $ZnCl_2$  kondensiert. Neben der Base  $C_{13}H_{15}N$  entsteht bei dieser Rk. ein nicht basisches, kristallinisches Prod. von Indolcharakter, das noch nicht näher studiert ist. Zum Schluß der Arbeit erörtert Vf. die Umwandlung des Pyrrolkerns in den Pyridinkern, z. B. die Überführung des Pyrrols mit Chlf. in  $\beta$ -Chlorpyridin. Tr.

### Pyrazolgruppe.

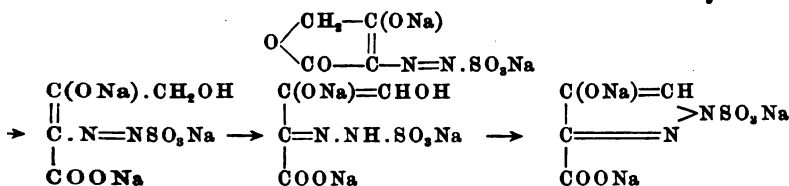
Ludwig Wolff. Über das 4-Hydroxypyrazol und einige Abkömmlinge desselben<sup>1)</sup>. — Die Aussicht, die 5- oder 3-Hydroxypyrazole isolieren zu können, ist nicht sehr groß, da diese Körper die Neigung haben, sich in die stabilen Pyrazolone umzulagern. Dagegen sind, wie Vf. in dieser Arbeit zeigt, die 4-Hydroxypyrazole recht beständig. Sie konnten bis jetzt nur in der Enolform erhalten werden. Die 4-Ketopyrazoline erweisen sich nur dann als beständig, wenn die beiden H-Atome in Stellung 5 substituiert sind. Die 4-Hydroxypyrazole sind auf folgenden drei Wegen erhalten worden. I. Das aus Tetronsäure und Diazobenzolchlorid erhaltene  $\alpha$ -Phenylhydrazon des Diketobutyrolactons:



geht beim Erwärmen mit NaOH über die intermediär entstehende  $\gamma$ -Hydrysäure (I) in das Salz der 1-Phenyl-4-hydroxypyrazol-3-carbonsäure (II) über. II. Das aus  $\gamma$ -Bromacetessigester und Diazobenzollsg. entstehende Phenylhydrazon (III) verliert bei der Einw. von Alkali oder Na-Acetat IBr und gibt die obige Säure. bzw. ihren Ester (IV).

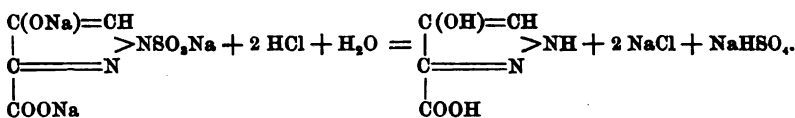


I. Das Na-Salz der Diazotetronsulfonsäure wird beim Erwärmen mit aOH zers., und HCl scheidet dann aus der Lsg. die 4-Hydroxypyrazol-carbonsäure ab. Es bildet sich zunächst eine Sulfonsäure des Pyrazols:



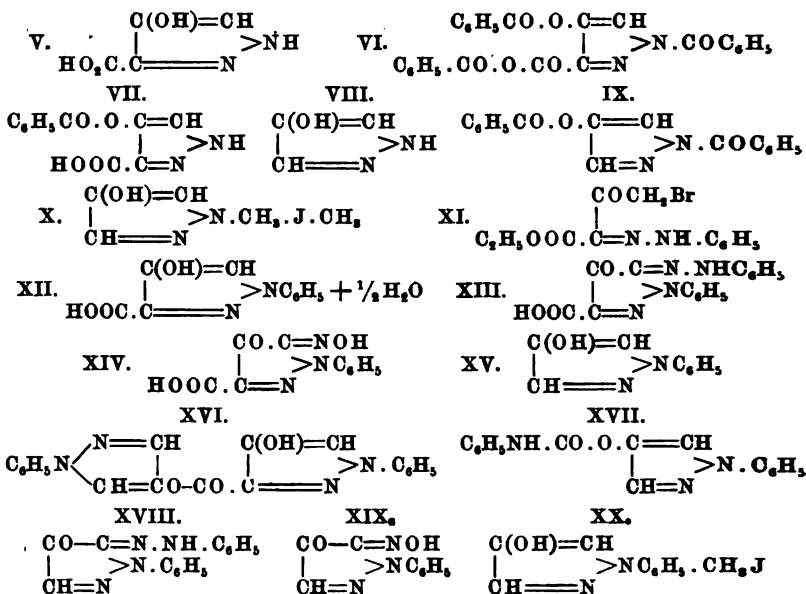
<sup>1)</sup> Ann. Chem. 313, 1—24.

Bei der Einw. von HCl findet dann die Rk. statt:



Durch Verlust von  $\text{CO}_2$  gehen diese Säuren in Pyrazole über, die nach ihrem ganzen chemischen Verhalten als Hydroxypyrazole und nicht als Ketopyrazoline zu betrachten sind. Es wurden folgende Verbb. dargestellt:

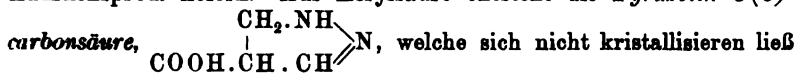
I. L. Wolff und A. Lüttringhaus. 4-Hydroxypyrazol-3-carbonsäure (V), Smp. 204 bis 205° (bei raschem Erhitzen 208 bis 210°). Durch Einw. von Benzoylchlorid entsteht aus ihr die Tribenzoylhydroxypyrazolcarbonsäure (VI), Smp. 137°. Daneben bildet sich noch die Monobenzoylhydroxypyrazolcarbonsäure (VII), Smp. 210 bis 212° unter Gasentw. 4-Hydroxypyrazol (VIII), Smp. 118 bis 118,5°. Von ihm wurden folgende Derivate dargestellt: Pikrat, Smp. 128 bis 129°; HCl-Salz, Smp. 157°; Pt-Salz; Dibenzoyl-4-hydroxypyrazol (IX), Smp. 109°; Jodmethylat des 1-Methyl-4-hydroxypyrazols (X), Smp. 141°; die freie Ammoniumbase; aus dem Jodmethylat entsteht beim Erhitzen das 1-Methyl-4-hydroxypyrazol, welches beim Benzoylieren das 1-Methyl-4-benzoylhydroxypyrazol,  $\text{C}_{11}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_3$ , Smp. 81°, liefert.



II. L. Wolff und E. Fertig.  $\alpha$ -Phenylhydrazon aus  $\gamma$ -Bromacetessigester (XI), Smp. 80 bis 81°; 1-Phenyl-4-hydroxypyrazol-3-carbonsäure (XII), Smp. 130 bis 140° (wasserfrei 153 bis 154°). Von ihr wurden ein Ag-Salz,  $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{N}_2\text{O}_3\text{Ag}$ , und ein Äthylester,  $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{N}_2\text{O}_3\text{C}_2\text{H}_5$ , Smp. 84 bis 85°, erhalten. Durch Einw. von Diazobenzolchlorid auf die alkalische Lsg. der Säure entsteht das 5-Phenylhydrazon (XIII), Smp. 209° unter Gasentw., durch Einw. von  $\text{NaNO}_2$  bildet sich das 5-Iso-

*nitrosoderivat* (XIV), Smp. 190 bis 192°. *1-Phenyl-4-hydroxy-pyrazol* (XV), Smp. 119 bis 120°, Sdp.<sub>756</sub> 335° unter teilweiser Zers. Sein *Hydrochlorat*, Smp. 80°, *Pt-Salz*,  $(C_6H_5ON_2HCl)_2PtCl_4 + 5H_2O$ , Smp. 180° unter Gasentw. Als Nebenprod. bei der Darst. dieses Pyrazols entsteht noch das *Anhydrid des Phenylhydroxy-pyrazols und seiner Carbonsäure* (XVI), Smp. 177°. Mit Benzoylchlorid gibt das Phenylhydroxy-pyrazol das *1-Phenyl-4-benzoylhydroxy-pyrazol*,  $C_{16}H_{13}N_2O_4$ , Smp. 78°, mit Phenylisocyanat das *Phenylurethan* (XVII), Smp. 168°. Durch  $POCl_3$  geht es in das *1-Phenyl-4-chlorpyrazol*,  $C_6H_7N_2Cl$ , Smp. 75 bis 76°, über, mit Diazobenzolchlorid gibt es das *5-Phenylhydrazon* (XVIII), Smp. 122 bis 125°, mit  $NaNO_2$  das *5-Isonitrosoderivat* (XIX), Smp. 119 bis 120° unter langsamer Gasentw., mit Jodmethyl das *Jodmethylat* (XX), zers. sich bei 195°. Aus diesem Jodmethylat wird durch  $Ag_2O$  die *Ammoniumbase*,  $C_6H_8N_2O \cdot CH_3OH$ , beginnt sich bei 120° zu färben und zers. sich bei 132 bis 135°, frei gemacht. Sie gibt ein *Hydrochlorat*, Zersetzungsp. 203°, und ein *Pt-Salz*,  $(C_{10}H_{10}N_2O \cdot HCl)_2PtCl_4 + 2H_2O$ , Smp. 193° unter Gasentw. *Lw.*

H. v. Pechmann und E. Burkard. Über Pyrazolderivate aus Diazomethan und Olefinmonocarbonsäuren<sup>1)</sup>. — In Fortsetzung ihrer Untersuchungen über die Addition von Diazomethan an ungesättigte Säuren zeigen die Vff., daß auch Acryl- und Zimtsäure nur je ein einziges Additionsprod. liefern. Aus Acrylsäure entsteht die *Pyrazolin-3(5)-carbonsäure*,

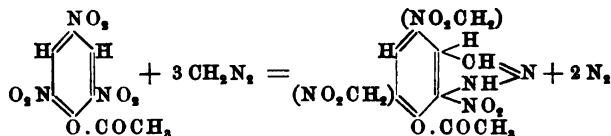


und zur *3(5)-Pyrazolcarbonsäure*,  $C_4H_4O_2N_2$ , Smp. 211 bis 213°, oxydiert wurde. Der Zimtsäuremethylester liefert mit Diazomethan den *4-Phenylpyrazolin-5-carbonsäuremethylester*,  $C_{11}H_{12}N_2O_3$ , Smp. 128°. Durch Oxydation mit Br geht dieser Ester in *4-Phenylpyrazol-5-carbonsäuremethylester*,  $C_{11}H_{10}N_2O_3$ , Smp. 188 bis 190°, über. Beim Verseifen dieses Esters entsteht die *4-Phenylpyrazol-3(5)-carbonsäure*,  $C_{10}H_8O_2N_2$ , Smp. 251 bis 253°, welche beim Erhitzen in  $CO_2$  und *4-Phenylpyrazol*, Smp. 228°, zerfällt. Das C-Atom des Diazomethans verbindet sich also hier, wie bei den Crotonsäuren, mit dem  $\beta$ -C-Atom der ungesättigten Säure. *Lw.*

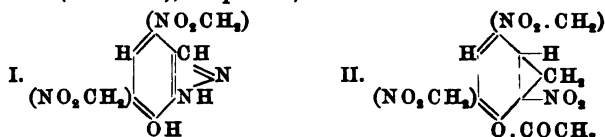
H. v. Pechmann. Über die Einwirkung von Diazomethan auf Pikrylacetat<sup>2)</sup>. — Vor einiger Zeit wies Heinke<sup>3)</sup> nach, daß  $\alpha$ -Trinitrobenzol mit 4 Moll. Diazomethan reagiert, von welchen 1 Mol. vollkommen, die drei übrigen unter gleichzeitiger Abspaltung ihres N-Gehaltes aufgenommen werden. Jetzt ist es nun gelungen, die Rk. wenigstens in bezug auf das addierte Mol. Diazomethan aufzuklären, während über das Schicksal der addierten Methylengruppen noch nichts Sicheres festgestellt werden konnte. Die Versuche wurden mit *Pikrylacetat* ausgeführt. Durch Einw. von *Diazomethan* entstehen daraus zwei Verb., welche vorläufig als *Pyrazolindimethylenpikrylacetat*, Smp. 144°, und *Trimethylenpikrylacetat*, Smp. 140 bis 141°, bezeichnet werden. Erwärmt man die erstere Verb. mit  $HNO_3$ , so entsteht *4,5-Pyrazoldicarbonsäure*,  $\begin{array}{c} CH-C-COOH, \\ \diagdown \quad \diagup \\ N \end{array} \begin{array}{c} | \\ NH-C-COOH \end{array}$ , Smp. 259 bis 260°, folglich muß sie einen Pyrazolring enthalten. Sie

<sup>1)</sup> Ber. 33, 3594—3596. — <sup>2)</sup> Dasselbst, S. 627—631. — <sup>3)</sup> Ber. 31, 1395; J.B. f. 1898, S. 1582.

scheint nur noch eine  $\text{NO}_2$ -Gruppe zu enthalten, folglich müssen die beiden anderen mit Diazomethan reagiert haben. Es ist also zu vermuten, daß die Anlagerung des Diazomethans an einer der beiden Doppelbindungen stattgefunden hat und die Rk. etwa durch die Gleichung

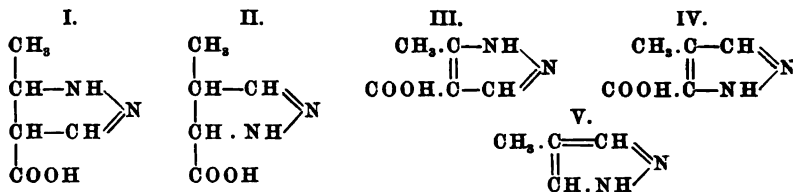


veranschaulicht werden kann. Durch rauchende  $\text{HCl}$  verliert die Verb.  $\text{HNO}_3$  und die Acetylgruppe, und es entsteht das *Pyrazoldimethylen-dinitrophenol* (Formel I), Smp.  $239,5^\circ$ .



E. Buchner hat gezeigt, daß Pyrazolinabkömmlinge unter  $\text{N}_2$ -Abspaltung in Trimethylenpykrylate übergehen können. Unter der Voraussetzung, daß hier etwas Analoges stattfindet, nimmt Vf. an, daß das *Trimethylenpykrylat* die Struktur II besitzt. Lw.

H. v. Pechmann und Emil Burkard. Zur Stereoisomerie der beiden Crotonsäuren und über 4-Methylpyrazol-5-carbonsäuren <sup>1)</sup>. — Aus Diazomethan und Maleinsäureester entsteht, wie H. v. Pechmann <sup>2)</sup> nachwies, derselbe Pyrazolin-4,5-dicarbonsäureester wie aus Fumarsäureester. Da nun in bezug auf die beiden Crotonsäuren, nachdem Wislicenus <sup>3)</sup> die Vinylessigsäure erhalten hat, es keinem Zweifel mehr unterliegen kann, daß sie stereo- und nicht strukturisomer sind, so untersuchten die Vf. die Anlagerung von *Diazomethan* an die beiden *Crotonsäuren*. Die erhaltenen Ester der Methylpyrazolincarbonsäuren sind aber weder kristallisierbar noch unzersetzt flüchtig. Bei der Oxydation liefern sie aber den Ester der nämlichen Methylpyrazolcarbonsäure, wodurch ihre Strukturidentität sowohl wie die der zwei Crotonsäuren nachgewiesen ist. Theoretisch ließ sich bei der Anlagerung von Diazomethan die Bildung zweier stellungsisomerer Ester der Methylpyrazolincarbonsäure (I und II) erwarten, aus denen durch Oxydation die Ester folgender zwei Methylpyrazolcarbonsäuren (III und IV) hervorgehen mußten.



Tatsächlich wurde aber ein einziger Methylpyrazolcarbonsäureester erhalten, aus dem durch Abbau ein Methylpyrazol gewonnen wurde. das

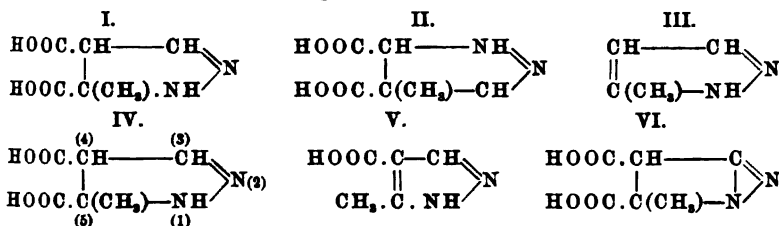
<sup>1)</sup> Ber. 33, 3590—3594. — <sup>2)</sup> Ber. 27, 1890; JB. f. 1894, S. 1240. — <sup>3)</sup> Ber. 32, 2047; JB. f. 1899, S. 956.



nur die Formel V besitzen kann. Es wurden folgende Verbb. dargestellt: 4-Methylpyrazol-3(5)-carbonsäuremethylester,  $C_6H_8N_2O_2$ , Smp. 170 bis 171°; der entsprechende Äthylester, Smp. 156 bis 158°; 4-Methylpyrazol-3(5)-carbonsäure,  $C_5H_6O_2N_2$ , Smp. 218 bis 220°; 4-Methylpyrazol,  $C_4H_6N_2$ , Sdp.<sub>730</sub> 204 bis 205°. Dieses Pyrazol gibt mit  $AgNO_3$  einen Niederschlag, Smp. 142°, beim Nitrieren ein gelbliches Öl und beim Behandeln mit Pikrinsäure ein Pikrat, Smp. 142°.

Lw.

H. v. Pechmann und E. Burkard. Über die Anlagerung von Diazomethan an Citraconsäure und Mesaconsäure<sup>1)</sup>. — Die Mesa- und Citraconsäure liefern, analog den in den vorstehenden Referaten beschriebenen Säuren, bei der Anlagerung von Diazomethan anstatt der theoretisch möglichen isomeren Pyrazolinderivate (I und II) nur ein einziges Additionsprod., welches, da es zum 3(5)-Methylpyrazol (III) abgebaut werden kann, nach der Formel I zusammengesetzt sein muß.

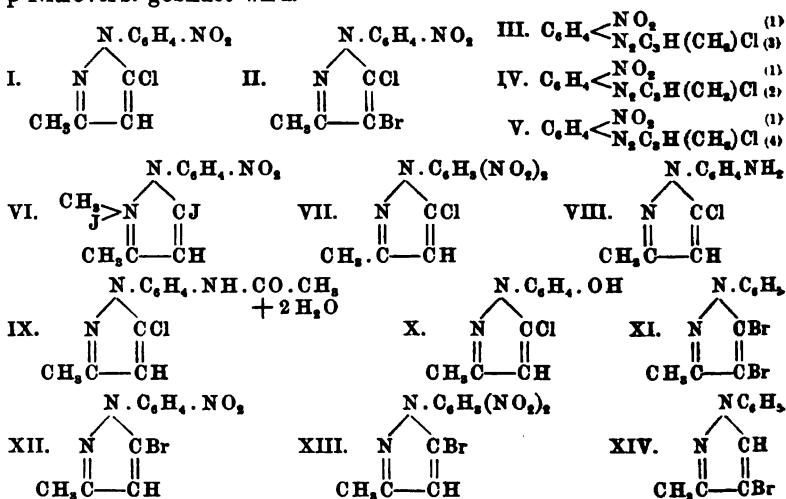


Bei der Oxydation der 5-Methylpyrazolin-4,5-dicarbonsäure (IV), die nicht zum Kristallisieren gebracht werden konnte, entstand die 3(5)-Methylpyrazol-4-carbonsäure (V), Smp. 228° unter Zers., und nicht die theoretisch ebenfalls denkbare Formel VI, welche sich vom Isopyrazol ableiten würde. Beilangsamer Dest. zerfällt die Säure in  $CO_2$  und 3(5)-Methylpyrazol. Lw.

A. Michaelis und H. Behn. Über das 1-Phenyl-3-methyl-5-chlor- und 5-brompyrazol<sup>2)</sup>. — Zu der Mitteilung von Michaelis und Pasternack<sup>3)</sup> fügen die Vff. jetzt hinzu, daß die Einw. von  $POCl_3$  auf Phenylmethylpyrazolon und Antipyrin auch beim einfachen Erhitzen am Steigrohr in fast ebenso guter Ausbeute wie im Einschmelzrohr erfolgt. Ebenso hat sich ergeben, daß bei der Anwendung von Alkali bei der Überführung des Chlormethylats des 1-Phenyl-3-methyl-5-chlorpyrazols (Antipyrinchlorid) in Antipyrin es besser ist, in alkoh. Lsg. zu arbeiten. Ferner hat es sich herausgestellt, daß bei der Umlagerung des Ammoniumhydroxyds,  $C_{10}H_9ClN_3 \cdot (CH_3OH)$ , in Antipyrin die frei werdende  $HCl$  sich nicht mit dem gebildeten Antipyrin, sondern mit dem noch nicht veränderten Ammoniumhydroxyd unter Bildung des Chlorids umsetzt, so daß das Prod. zwar die Zus. des  $HCl$ -Antipyrins hat, in der Tat aber aus gleichen Moll. Antipyrin und Antipyrinchlorid besteht. Es erfolgen dabei die Rkk.: 1.  $C_{10}H_9ClN_3 \cdot (CH_3OH) = C_{11}H_{12}N_2O + HCl$ ; 2.  $C_{10}H_9ClN_3 \cdot (CH_3OH) + HCl = H_2O + C_{10}H_9N_2Cl \cdot (CH_3Cl)$ . Sdp. des 1-Phenyl-3-methyl-5-chlorpyrazols (Hg-Säule ganz im Dampf) 272°. Es wurden die Nitro- und Amidoderivate dieser Verb. untersucht. — Beim Auflösen des Chlorpyrazols in rauchender  $HNO_3$  wurde ein Gemisch der Mono-

<sup>1)</sup> Ber. 33, 3597—3598. — <sup>2)</sup> Ber. 33, 2595—2607. — <sup>3)</sup> Ber. 32, 2398; B. f. 1899, S. 2205.

und Dinitroverb. erhalten. Das Gemisch wurde getrocknet und mit konz. HCl behandelt, in der die Mononitroverb. l. ist, die Dinitroverb. aber zurückbleibt. *1-Mononitrophenyl-3-methyl-5-chlorpyrazol* (I), Smp. 101°. Um festzustellen, ob die NO<sub>2</sub>-Gruppe in den Benzol- oder Pyrazolkern eingetreten ist, wurde einerseits das Nitrophenylmethylchlorpyrazol bromiert, andererseits das 1-Phenyl-3-methyl-5-chlor-4-brompyrazol nitriert. Beide Verbb. sind identisch, woraus folgt, daß die Nitrogruppe in den Benzolkern eingetreten ist. Dadurch unterscheidet sich das Chlorpyrazol vom Antipyrin, in welchem die Nitrogruppe beim Nitrieren in den N-haltigen Kern bei 4 eintritt. *1-Nitrophenyl-3-methyl-4-brom-5-chlorpyrazol* (II), Smp. 152,5°. Um die Stellung der Nitrogruppe zum Pyrazolkern festzustellen, mußten die Vff. alle drei Nitrophenylchlorpyrazole darstellen, da der einfachere Weg, mit Hilfe der Sandmeyer'schen Rk. aus dem Nitroderivat ein Bromphenylmethylchlorpyrazol zu erhalten, kein einheitliches Prod. lieferte. Durch Erwärmen des schon von Bischler und Brodsky<sup>1)</sup> aus m-Nitrophenylhydrazin und Acetessigester erhaltenen Hydrazons im Ölbad auf 140 bis 150° wurde ein *Pyrazolon*, C<sub>10</sub>H<sub>9</sub>N<sub>3</sub>O<sub>3</sub>, Smp. 185°, erhalten. Erhitzt man dieses Pyrazolon mit 2 Moll. POCl<sub>3</sub>, so entsteht *1-m-Nitrophenyl-3-methyl-5-chlorpyrazol* (III), Smp. 103°. Bei der Bromierung dieser NO<sub>2</sub>-Verb. in äth. Lag. entsteht ein *Bromderivat*, C<sub>10</sub>H<sub>7</sub>N<sub>3</sub>O<sub>2</sub>ClBr, Smp. 170°. Durch Zusammenbringen von o-Nitrophenylhydrazin und Acetessigester entsteht direkt ein *Pyrazolon*, C<sub>10</sub>H<sub>9</sub>N<sub>3</sub>O<sub>3</sub>, Smp. 51°, aus dem durch POCl<sub>3</sub> das *1-o-Nitrophenyl-3-methyl-5-chlorpyrazol* (IV), Smp. 105,5°, gebildet wird, das ein *Bromderivat*, C<sub>10</sub>H<sub>7</sub>N<sub>3</sub>O<sub>2</sub>ClBr, Smp. 123°, liefert. Das *1-p-Nitrophenyl-3-methyl-5-chlorpyrazol* (V), Smp. 101°, wurde aus dem schon von Altschul<sup>2)</sup> dargestellten entsprechenden Pyrazolon erhalten. Es lieferte bei der Bromierung ein *Bromderivat*, C<sub>10</sub>H<sub>7</sub>N<sub>3</sub>ClBrO<sub>2</sub>, Smp. 152,5°. Mithin war nachgewiesen, daß beim Nitrieren des Phenylmethylchlorpyrazols die p-Nitroverb. gebildet wird.



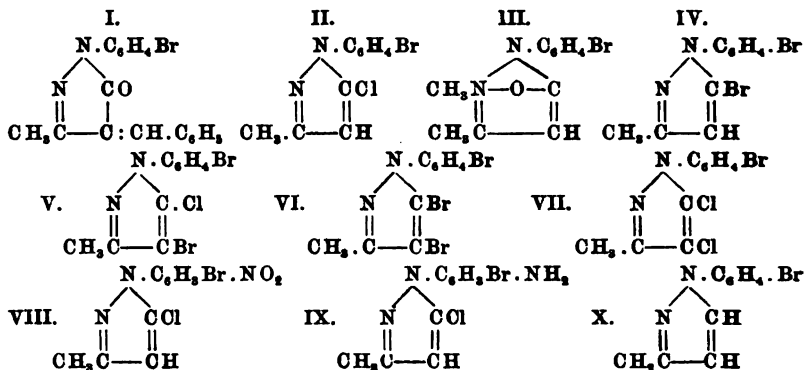
<sup>1)</sup> Ber. 22, 2814; JB. f. 1889, S. 1277. — <sup>2)</sup> Ber. 25, 1853; JB. f. 1892, S. 1423.

Durch Erhitzen des *p*-Nitrophenylmethylchlorpyrazols mit einem großen Überschuß von Jodmethyl entsteht das *Jodmethylat* (VI), Smp. 229° unter Zers. Es gelang nicht, aus ihm ein im Benzolkern nitrirtes Antipyrin zu erhalten. *1-Dinitrophenyl-3-methyl-5-chlorpyrazol* (VII), Smp. 181°. Das entsprechende Diamidophenylmethylchlorpyrazol liefert mit  $\text{HNO}_3$  einen dem Bismarckbraun ähnlichen Farbstoff. Daraus geht hervor, daß die beiden Nitrogruppen sich zueinander in *m*-Stellung befinden. Das Mononitrophenylmethylchlorpyrazol geht durch  $\text{NH}_4\text{SH}$  oder  $\text{Sn}$  und  $\text{Cl}$  in *1-p-Amidophenyl-3-methyl-5-chlorpyrazol* (VIII) über, sintert bei 0° unter  $\text{H}_2\text{O}$ -Abgabe zusammen und schm. bei 76 bis 78°. Es gibt ein Acetylverb., *1-p-Acetylamidophenyl-3-methyl-5-chlorpyrazol* (IX). Nach Erhitzen dieser Verb. mit einem großen Überschuß von Jodmethyl entsteht ein *Jodmethylat*,  $\text{C}_{13}\text{H}_{15}\text{N}_3\text{OClJ}$ , Smp. 171°. Durch Diazotieren des Amins unter gewissen Vorsichtsmaßregeln bildet sich das *1-p-Oxyphenyl-3-methyl-5-chlorpyrazol* (X), Smp. 145,5°. Durch Erhitzen von Phenylmethylpyrazolon mit  $\text{POBr}_3$  oder  $\text{PBr}_3$  entsteht das *1-Phenyl-3-methyl-5-brompyrazol*, Sdp.<sub>15</sub> 153°, Sdp.<sub>760</sub> 279° (287°, wenn der Hg-Faden ganz im Dampf befindet), D.<sub>4</sub> 1,4408. Dieselbe Verb. entsteht auch durch Erhitzen von Phenylmethylchlorpyrazol mit Bromäthyl im Einzelrohr. Als Nebenprod. bei der Einw. von  $\text{POBr}_3$  auf Phenylmethylchlorpyrazol entsteht immer das *1-Phenyl-3-methyl-4,5-dibrompyrazol* (XI), Smp. 120°. Es bildet sich auch immer bei der Einw. von  $\text{Br}$  in äth. Lsg. ein Monobrompyrazol. Vom Phenylmethylbrompyrazol wurden die folgenden Derivate dargestellt: *Jodmethylat*,  $\text{C}_{10}\text{H}_9\text{N}_2\text{Br} \cdot \text{CH}_3\text{J}$ , Smp. 233°; *Brommethylat*,  $\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{N}_2\text{BrJ}_2$ , Smp. 57°; *Brommethylat*,  $\text{C}_{10}\text{H}_9\text{N}_2\text{Br} \cdot \text{CH}_3\text{Br}$ , Smp. 90° unter Zers. Letzteres gibt mit  $\text{Br}$  das *Bromid*,  $\text{C}_{10}\text{H}_9\text{N}_2\text{Br}_2$ , Smp. 146°; *Chlormethylat*,  $\text{C}_{10}\text{H}_9\text{N}_2\text{Br} \cdot \text{CH}_3\text{Cl}$ , Smp. 214°; *Mononitroderivat des Phenylmethylbrompyrazols* (XII), Smp. 181°; *Dinitroderivat* (XIII), Smp. 185,5°. Es gelingt leicht, das Phenylmethylpyrazol schon durch  $\text{Zn}$ -Staub und  $\text{HCl}$  zu *Phenylmethyl-10-H<sub>10</sub>N<sub>2</sub>*, Smp. 36,5°, Sdp. 253°, zu red. Schwieriger gelingt die Reduktion des Phenylmethylchlorpyrazols, die sich am besten durch Erhitzen mit  $\text{P}$  und  $\text{HJ}$  bewerkstelligen läßt. Behandelt man Phenylmethylpyrazol mit  $\text{Br}$  (beide in Eisessigsig.), so entsteht das *1-methyl-4-brompyrazol* (XIV), Sdp. 311 bis 313°, D.<sub>4</sub> 1,4575. Es enthält  $\text{Br}$  in Stellung 4, denn es ist einerseits vom *1-methyl-5-brompyrazol* ganz verschieden, während andererseits die Bromierung aus ihm das oben beschriebene Dibrompyrazol entsteht.

Lw.

W. A. Seligson und G. Schwabe. Über das *1-p-Bromphenyl-3-methyl-4,5-dibrompyrazol* (XI). — Beim Bromieren des Phenylmethylchlorpyrazols tritt eine *Pyrazolring* in den *Pyrazolring*. Ein im Phenylrest bromiertes Phenylpyrazol läßt sich auf folgendem Wege erhalten. Aus *p*-Bromphenylmethylpyrazol und Acetessigsäure entsteht das *p-Bromphenylmethyl-10-H<sub>9</sub>N<sub>2</sub>OBr*, Smp. 175°. Es gibt Verb. mit Aldehyden: *1-p-Bromphenyl-3-methyl-4,5-dibrompyrazol* (I), Smp. 142°; mit *Anisaldehyd*, Smp. 147°, und mit *Acetaldehyd*, Smp. 196°. Erhitzt man das Pyrazolon mit  $\text{POCl}_3$  im Einzelrohr während 6 bis 8 Stdn. auf 150 bis 160°, so bildet sich

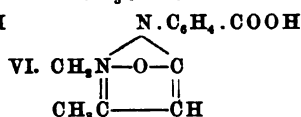
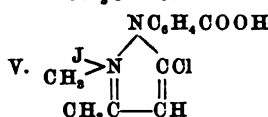
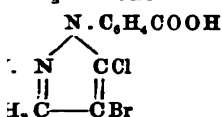
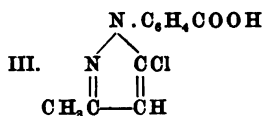
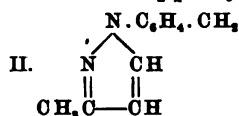
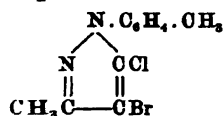
das *1-p-Bromphenyl-3-methyl-5-chlorpyrazol* (II), Smp. 82°, Sdp.<sub>11</sub> 165°. Es gibt ein *Pt Cl<sub>4</sub>-Doppelsalz*, (C<sub>10</sub>H<sub>8</sub>N<sub>2</sub>BrCl.HCl)<sub>2</sub>PtCl<sub>4</sub>. Mit Jodmethyl gibt das Chlorpyrazol ein *Jodmethylat*, C<sub>10</sub>H<sub>8</sub>N<sub>2</sub>BrCl.CH<sub>3</sub>J, Smp. 254° unter Zers. Das Jodmethylat gibt mit Pikrinsäure ein *Pikrat*, C<sub>11</sub>H<sub>11</sub>N<sub>2</sub>ClBr.C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>(NO<sub>2</sub>)<sub>3</sub>OH, Smp. 170°. Mit Brommethyl gibt das Chlorpyrazol ein *Brommethylat*, C<sub>10</sub>H<sub>8</sub>N<sub>2</sub>BrCl.CH<sub>3</sub>Br, Smp. 260° unter Zerfall in seine Komponenten. Durch Umsetzung des Jodmethylats mit AgCl entsteht das *Chlormethylat*, C<sub>10</sub>H<sub>8</sub>N<sub>2</sub>BrCl.CH<sub>3</sub>Cl, Smp. 228°. Erwärmt man eins der beschriebenen Halogenmethylate in alkoh. Lsg. mit einem geringen Überschuß von alkoh. KOH, so geht es in das *Monobromantipyryn* (III), Smp. 122°, Sdp.<sub>9</sub> 300°, über. Ebenso bildet es sich bei der Einw. von Jodmethyl auf *p-Bromphenylmethylpyrazolon*, analog der Bildung des Antipyryns aus Phenylmethylpyrazolon. Es sind von ihm folgende Salze dargestellt worden: *HCl-Monobromantipyryn*, C<sub>11</sub>H<sub>11</sub>ON<sub>2</sub>Br, HCl, Smp. 213° unter HCl-Abgabe; *Pt Cl<sub>4</sub>-Doppelsalz*, (C<sub>11</sub>H<sub>11</sub>ON<sub>2</sub>Br)<sub>2</sub>PtCl<sub>4</sub>, Smp. 208 bis 210° unter Zers.; *ferrocyanwasserstoffsäures Monobromantipyryn*, (C<sub>11</sub>H<sub>11</sub>BrN<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>H<sub>4</sub>Fe(CN)<sub>6</sub>. Erhitzt man das Chlorpyrazol im Einschmelzrohr mit Bromäthyl, so bildet sich das *1-p-Bromphenyl-3-methyl-5-brompyrazol* (IV), Smp. 87 bis 88°, welches ein *Jodmethylat*, C<sub>10</sub>H<sub>8</sub>N<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>.CH<sub>3</sub>J, Smp. 259°, liefert. Beim Behandeln des Chlorpyrazols mit Br entsteht das *1-Bromphenyl-3-methyl-4-brom-5-chlorpyrazol* (V), Smp. 143°.



Analog bildet sich aus dem Bromphenylmethylbrompyrazol das *Bromphenylmethyl-dibrompyrazol* (VI), Smp. 150 bis 151°. Erhitzt man das Bromphenylmethylchlorpyrazol mit PCl<sub>5</sub>, so entsteht das *Bromphenylmethyl-dichlorpyrazol* (VII), Smp. 134,5°, welches sich mit Jodmethyl zum *Jodmethylat*, C<sub>10</sub>H<sub>7</sub>N<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>Br.CH<sub>3</sub>J, Smp. 236° unter Zers., vereinigt. Fügt man zu einer Lsg. des Bromphenylmethylchlorpyrazols in konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, die berechnete Menge HNO<sub>3</sub> in konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> hinzu, so entsteht das *Mononitrobromphenylmethylchlorpyrazol* (VIII), Smp. 115°. Durch Reduktion mit Sn und HCl bildet sich die entsprechende *Amidoverb.* (IX), Smp. 99 bis 100°. Löst man aber das Chlorpyrazol in rauchender HNO<sub>3</sub> auf, so entsteht die *Dinitroverb.*, C<sub>10</sub>H<sub>6</sub>N<sub>4</sub>O<sub>4</sub>ClBr, Smp. 158°. Red. man das Bromphenyl-3-methyl-5-pyrazol mit Zn-Staub und HCl, so bildet sich das *1-Bromphenyl-3-methylpyrazol* (X), Smp. 94°, dessen *Jodmethylat* bei 224° schm. Durch Br geht es in das *1-Bromphenyl-3-methyl-4-brompyrazol*, Smp. 98°, über. Red. man das Bromphenylmethylchlorpyrazol

in alkoh. Lsg. durch Na, so wird auch das Br-Atom im Benzolkern ersetzt, und es entsteht das schon bekannte *1-Phenyl-3-methylpyrazolin*. *Lw.*

A. Michaelis und Th. Sudendorf. Über das p-Tolylmethylchlorpyrazol und die Antipyrin-Bz-carbonsäure<sup>1)</sup>. — Das *p-Tolylmethylchlorpyrazol*,  $C_{11}H_{11}N_2Cl$ , Smp.  $30^\circ$ , Sdp.<sub>12</sub>  $148^\circ$ , Sdp.<sub>25</sub>  $172^\circ$ , Sdp.<sub>760</sub>  $274^\circ$ , läßt sich in ähnlicher Weise wie die entsprechende Phenylverb. erhalten, doch kann man zur Darst. desselben auch das erste Kondensationsprod. von p-Tolylhydrazin und Acetessigester verwenden und es mit  $POCl_3$  behandeln. Ebenso kann man es aus dem käuflichen Tolypyrin durch Erhitzen mit  $POCl_3$  gewinnen. Es sind von ihm folgende Derivate dargestellt worden: *PtCl<sub>4</sub>-Doppelsalz*,  $(C_{11}H_{11}N_2Cl.HCl)_2PtCl_4 + 2H_2O$ , Smp.  $180^\circ$ ; *Jodmethylat*,  $C_{11}H_{11}N_2Cl.CH_3J$ , Smp.  $245^\circ$ , und dessen *Pikrat*,  $C_{11}H_{11}N_2Cl.O.C_6H_5(NO_3)_2$ , Smp.  $153^\circ$ ; *Jodäthylat*,  $C_{11}H_{11}N_2J_2$ , Smp.  $231^\circ$ ; *Brommethylat*,  $C_{11}H_{11}N_2Cl.CH_3Br$ , Smp.  $234^\circ$ ; *Chlormethylat*,  $C_{11}H_{11}N_2Cl.CH_2Cl + H_2O$ , Smp.  $232^\circ$ . Durch Behandeln dieser Halogenmethylate in alkoh. Lsg. mit alkoh. KOH oder in wäss. Lsg. mit  $Ag_2O$  wird *Tolypyrin*,  $C_{12}H_{14}N_2O$ , Smp.  $136^\circ$ , erhalten. Durch Einw. von Br auf das Chlorpyrazol entsteht das *1-p-Tolyl-3-methyl-4-brom-5-chlorpyrazol* (I), Smp.  $66^\circ$ . Die entsprechende *Cl-Verb.*,  $C_{11}H_{10}N_2Cl_2$ , Smp.  $57^\circ$ , bildet sich durch Einleiten von Cl in das Chlorpyrazol oder durch Erhitzen des letzteren mit  $PCl_5$ . Die Nitrierung des Tolylmethylchlorpyrazols wird so wie die der entsprechenden Phenylverb. ausgeführt. *Mononitroverb.*,  $C_{11}H_{10}N_2ClO_2$ , Smp.  $81^\circ$ . Durch Bromieren dieser Verb. erhält man eine *Monobromverb.*, Smp.  $136^\circ$ , welche mit der durch Nitrieren des 1-p-Tolyl-3-methyl-4-brom-5-chlorpyrazols erhaltenen identisch ist, so daß die Nitrogruppe in den Benzolkern eingetreten sein muß. Die *Dinitroverb.*,  $C_{11}H_8N_2ClO_4$ , Smp.  $167^\circ$ . Bei der Reduktion des Tolylmethylchlorpyrazols mit amorphem P und HJ entsteht das *p-Tolylmethylpyrazol* (II), Smp.  $50^\circ$ , entsprechend der Angabe von W. Hippmeyer<sup>2)</sup>.

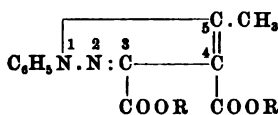


raze, welche Methylgruppen enthalten, lassen sich durch  $KMnO_4$  schwer zu Carbonsäuren oxydieren, dagegen gelingt die Oxydation leicht mit Hilfe von  $CrO_3$ . Es entsteht die *1-Phenyl-3-methyl-5-chlorpyrazol-5-p-carbonsäure* (III), Smp.  $208^\circ$  (aus Eisessig),  $206^\circ$  (aus A.). Durch scharfe Dest. der Säure mit Ätzbaryt wurde ein Öl, Sdp. 260 bis  $270^\circ$ , erhalten, das mit Jodmethyl das Jodmethylat des 1-Phenyl-3-methylchlorpyrazols liefert, aus dem durch alkoh. KOH Antipyrin erhalten wurde. Dadurch wurde bewiesen, daß durch  $CrO_3$  die  $CH_3$ -Gruppe des Benzolkerns und nicht die des Pyrazols oxydiert wurde. Von der Säure wurden folgende Derivate dargestellt: *Ba-Salz*,  $(C_{11}H_8N_2ClO_4)_2Ba + 3H_2O$ ,

<sup>1)</sup> Ber. 33, 2615—2622. — <sup>2)</sup> Diss. Jena. 1894, S. 38.

sehr charakteristisch; *Phenylmethylchlorpyrazol-Bz-carbonsäureäthylester*,  $C_{13}H_{15}N_2O_2Cl$ , Smp. 271°; *Phenylmethylchlorpyrazol-Bz-carbonsäurechlorid*,  $C_{11}H_9N_2OCl_2$ , Smp. 82°; *Anilid der Phenylmethylchlorpyrazol-Bz-carbonsäure*,  $C_{11}H_{11}ON_2Cl$ , Smp. 163°. Behandelt man die Säure mit Br, so bildet sich die 1-Phenyl-3-methyl-4-brom-5-chlorpyrazol-Bz-carbonsäure (IV), Smp. 246° unter Zers. Beim Erhitzen der Säure mit Jodmethyl entsteht das Jodmethylat (V), Smp. 264°. Durch alkoh. KOH oder  $Ag_2O$  geht dieses Jodmethylat in *Antipyrin-Bz-p-carbonsäure* (VI), Smp. 246°, über. Lw.

Carl Bülow. Beitrag zur Kenntnis der Phenylmethylpyrazoldicarbonsäure<sup>1)</sup>. — Der Vf. hat früher zusammen mit Schlesinger<sup>2)</sup> den unter Abspaltung von Essigsäure aus *Anilinazodiacetbernsteinsäureester* durch Kochen mit  $H_2O$  entstehenden Körper nicht als 1-Phenyl-5-methylpyrazol-3,4-dicarbonsäureester, sondern als 1-Phenyl-3-methyl(isopyrazol)-4,5-dicarbonsäureester bezeichnet, und zwar aus folgenden Gründen. Die aus dem Ester frei gemachte Dicarbonsäure schm. um 49° höher als die von Knorr und Laubmann<sup>3)</sup> als Phenylmethylpyrazoldicarbonsäure beschriebene Säure, ebenso unterscheidet sie sich von ihr in allen anderen physikalischen Eigenschaften. Ebenso ist das Pt-Doppelsalz der Base, welche Vf. mit Schlesinger durch Abspaltung beider Carboxylgruppen aus ihrer Säure erhalten hat, sowohl im Smp. als in allen anderen Eigenschaften von dem Pt-Doppelsalz der entsprechenden Knorr-Laubmannschen Base verschieden. Nun hat aber Stolz<sup>4)</sup> durch partielle  $CO_2$ -Abspaltung aus der Dicarbonsäure des Vfs. eine Monocarbonsäure erhalten, die unbedingt die 1-Phenyl-5-methyl(pyrazol)-4-carbonsäure ist. Daraus folgt, daß die Dicarbonsäure des Vfs., Smp. 247°, in der Tat



1-Phenyl-5-methyl(pyrazol)-3,4-dicarbonsäure (s. nebenstehende Formel) ist. Vf. wiederholte daher die Versuche von Knorr und Laubmann und fand, daß die von diesen Vffn. als Phenylmethylpyrazoldicarbonsäure, Smp. 198° bezeichnete Dicarbonsäure in Wirklichkeit ein Gemenge aus drei Säuren ist: der 1-Phenyl-3-methylpyrazol-4,5-dicarbonsäure, Smp. 202 bis 203° (198°), der 1-Phenyl-5-methylpyrazol-3,4-dicarbonsäure, Smp. 247°, und der unveränderten 1-Phenyl-3,5-dimethylpyrazol-4-carbonsäure. Durch totale Abspaltung der Carboxylgruppen entsteht aus diesem Gemenge ein nicht kristallisierendes Basengemisch aus 1-Phenyl-3-methyl-, 1-Phenyl-5-methyl- und 1-Phenyl-3,5-dimethylpyrazol. Die von Knorr als 1-Phenyl-5-methylpyrazol-3,4-dicarbonsäure bezeichnete Substanz, die, mehrfach umkristallisiert, bei 202 bis 203° schm., muß nun, wie aus verschiedenen Rkk. hervorgeht, als 1-Phenyl-3-methylpyrazol-4,5-dicarbonsäure angesprochen werden. Lw.

Friedrich Stolz. Über die sogenannten Isopyrazolderivate<sup>5)</sup>. — Bülow und Schlesinger<sup>6)</sup> nahmen an, daß einige von ihnen aus Anilinazodiacetbernsteinsäureester erhaltene Pyrazolderivate sich von einem bisher noch unbekannten Isopyrazol ableiten. Vf. zeigt nun, daß diese Annahme eine irrite ist, denn er fand, daß die von Bülow dargestellte

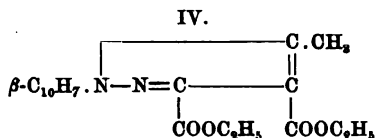
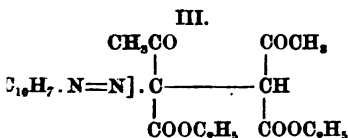
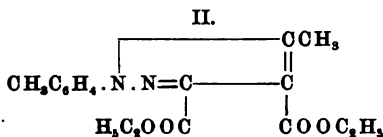
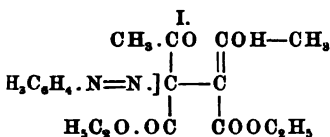
<sup>1)</sup> Ber. 33, 3266—3270. — <sup>2)</sup> Ber. 32, 2880; JB. f. 1899, S. 2213. — <sup>3)</sup> Ber. 22, 177; JB. f. 1889, S. 822. — <sup>4)</sup> Ber. 33, 262; vgl. nachstehendes Ref. — <sup>5)</sup> Ber. 33, 262—265. — <sup>6)</sup> Ber. 32, 2880; JB. f. 1899, S. 2213.



sogenannte *Phenylmethylisopyrazoldicarbonensäure* bei vorsichtiger  $\text{CO}_2$ -Abspaltung zunächst eine Säure liefert, die mit der von Claisen<sup>1)</sup> erhaltenen *1-Phenyl-5-methylpyrazol-4-carbonsäure* (s. nebenstehende Formel) identisch ist. Daraus folgt, daß die von Bülow und Schlesinger als 1-Phenyl-3-methylisopyrazol-4,5-dicarbonensäure bezeichnete Verb. in Wirklichkeit 1-Phenyl-5-methylpyrazol-3,4-dicarbonensäure ist, ebenso daß das „1-Phenyl-3-methylisopyrazol“ mit dem bekannten 1-Phenyl-5-methylpyrazol identisch ist. Den Umstand, daß der von Bülow und Schlesinger für die 1-Phenyl-5-methylpyrazol-3,4-dicarbonensäure gefundene Smp. ( $247^\circ$ ) nicht mit dem von Knorr und Laubmann<sup>2)</sup> beobachteten ( $198^\circ$ ) zusammenfällt, erklärt der Vf. dadurch, daß die von Knorr und Laubmann durch Oxydation von 1-Phenyl-3,5-dimethylpyrazol-4-carbonsäure erhaltene Säure durch ihre isomere verunreinigt war, denn bei dieser Oxydation kann ja sowohl die Methylgruppe in 3 wie in 5 in Carboxyl verwandelt werden.

Lw.

Carl Bülow und Alfred Schlesinger. Darstellung von Pyrazolderivaten aus Azokombinationen des Diacetbernsteinsäureesters<sup>3)</sup>. — (Moloz<sup>4)</sup> und C. Bülow<sup>5)</sup> haben nachgewiesen, daß aus Anilinzodiacetbernsteinsäureester durch Abspaltung von Essigsäure nicht ein Iso-, sondern ein normales Pyrazolderivat entsteht. Jetzt dehnen die Vff. ihre Untersuchungen auf die p-Toluidin- und  $\beta$ -Naphthylaminazoderivate des Diacetbernsteinsäureesters aus. Sie stellten folgende Verbb. dar: *p-Toluidinazo]diacetbernsteinsäureester* (I), Smp.  $119$  bis  $120^\circ$ . Aus ihm kochten den *1-p-Tolyl-5-methyl[pyrazol]-3,4-dicarbonsäureester* (II), mp.  $50^\circ$ . Durch Verseifen entsteht aus diesem Ester die *1-p-Tolyl-5-methyl[pyrazol]-3,4-dicarbonsäure*,  $\text{C}_{13}\text{H}_{13}\text{O}_4\text{N}_2$ , Smp.  $246^\circ$ . Diese Säure liefert ein saures Ag-Salz,  $\text{C}_{13}\text{H}_{11}\text{O}_4\text{N}_2\text{Ag}$ . Wahrscheinlich befindet sich das Ag an derjenigen  $\text{COOH}$ -Gruppe, die an das C-Atom 4 geknüpft ist.



Nach Erhitzen der Dicarbonsäure über den Smp. entsteht das *1-p-Tolyl-methyl[pyrazol]*,  $(p)\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N}=\text{CH} \cdot \text{CH}$ , destilliert zwischen  $270$  bis  $280^\circ$  über. Es gibt ein  $\text{PtCl}_4$ -Doppelsalz, Smp.  $214^\circ$ . Neben der Base liegt sich auch die *1-p-Tolyl-5-methyl[pyrazol]-4-monocarbonsäure*,  $\text{H}_{12}\text{O}_3\text{N}_2$ , Smp.  $199$  bis  $200^\circ$ . Bei der Darst. des [*2-Naphtylaminazo*]-

<sup>1)</sup> Ann. Chem. 278, 271; 295, 313; JB. f. 1894, S. 1958; f. 1897, S. 2395.  
<sup>2)</sup> Ber. 22, 172; JB. f. 1887, S. 822. — <sup>3)</sup> Ber. 33, 3362–3369. — <sup>4)</sup> Dast, S. 262; dieser JB., S. 1480. — <sup>5)</sup> Ber. 33, 3266; vgl. vorangehendes Ref.

*diacelbernsteinsäureesters* (III), Smp. 108°, muß man die sehr gut gekühlte  $\text{NaNO}_2$ -Lsg. durch einige Tropfen  $\text{HCl}$  mineralisauer machen, sonst bildet sich viel [2-Naphtylaminazo]-2-naphtylamin. Durch Kochen mit W. entsteht aus ihm der 1- $\beta$ -Naphtyl-5-methyl[pyrazol]-3,4-dicarbonsäure-ester (IV), Smp. 82°, aus dem durch Verseifen die 1- $\beta$ -Naphtyl-5-methyl[pyrazol]-3,4-dicarbonsäure,  $\text{C}_{16}\text{H}_{12}\text{O}_4\text{N}_2$ , Smp. 250°, gewonnen wurde. Sie gibt ein primäres Ag-Salz,  $\text{C}_{16}\text{H}_{11}\text{O}_4\text{N}_2\text{Ag}$ . Durch Erhitzen der Dicarbonsäure über den Smp. bildet sich das 1- $\beta$ -Naphtyl-5-methylpyrazol,

$$\begin{array}{c} \text{CCH}_3 \\ | \\ \beta\text{-C}_{10}\text{H}_7\text{.N=N=CH.CH, Smp. 65}^\circ, \text{ dessen PtCl}_4\text{-Doppelsalz bei } 217^\circ \\ \text{schmilzt.} \end{array}$$

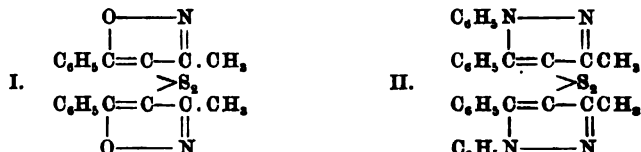
Lw.

V. Vaillant. Einwirkung von Hydroxylamin und Phenylhydrazin auf das Dithiobenzoylaceton<sup>1)</sup>. — Beim Erwärmen von Dithiobenzoylaceton,

$$\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5\text{COCH.CO.CH}_3 \\ > \text{S}_2, \end{array}$$

in alkoh. Lsg. mit  $\text{HCl}$ -Hydroxylamin und

der entsprechenden Menge  $\text{K}_2\text{CO}_3$  entsteht das Oxazol des Dithiobenzoylaceton (I), Smp. 91 bis 92°, gelbliche Blättchen (aus A.).



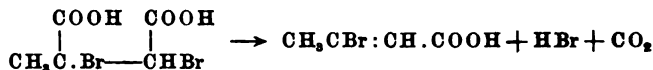
Analog entsteht aus Dithiobenzoylaceton und Phenylhydrazin das Pyrazol des Dithiobenzoylaceton (II), Smp. 162°, kristallinisches gelbes Pulver (aus einem Gemisch von A. und A.).

Lw.

Fr. Fichter, Josef Enzenauer und Emil Uellenberg. Über das 1-Phenyl-4-methylpyrazolon<sup>2)</sup>. — Die Vff. untersuchen die Rk. zwischen aromatischen Aminen und den drei isomeren Dibrombrenzweinsäuren und teilen kurz die Resultate mit. Bei der Einw. von Phenylhydrazin auf Citradibrombrenzweinsäure wurde in geringer Menge ein roter Azokörper, Smp. 155 bis 156°, gebildet, während als Hauptprod. der Rk. eine Verb. Smp. 210° entsteht. Der rote Azokörper erwies sich als mit

$$\begin{array}{c} \text{N.C}_6\text{H}_5 \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{O} \text{C} \quad \text{N} \\ | \quad \quad | \\ \text{C}_6\text{H}_5\text{N=NCH}-\text{C}.\text{CH}_3 \end{array}$$

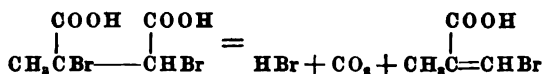
(s. nebenstehende Formel) von Knorr<sup>3)</sup>, identisch. Vff. nehmen an, daß sich hierbei die Citradibrombrenzweinsäure intermediär in  $\beta$ -Bromcrotonsäure verwandelt nach der Rk.:



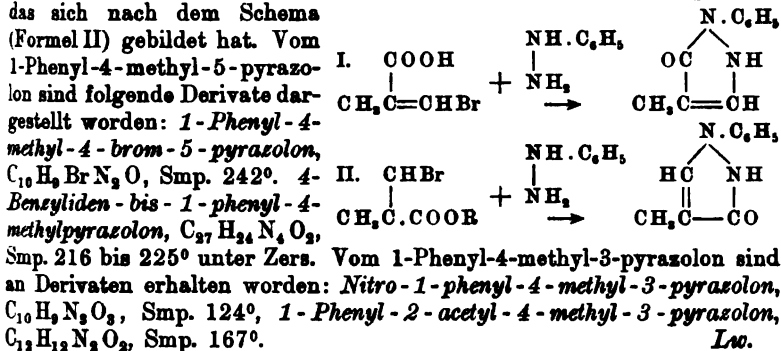
Aus der  $\beta$ -Bromcrotonsäure wird dann das 1-Phenyl-3-methylpyrazolon-4-azobenzol auf demselben Wege entstehen, wie nach Autenrieth<sup>4)</sup> aus dem  $\beta$ -Chlorcrotonsäureester und Phenylhydrazin. Die Verb. Smp. 210°

<sup>1)</sup> Bull. soc. chim. [3] 23, 36—37. — <sup>2)</sup> Ber. 33, 494—499. — <sup>3)</sup> Ann. Chem. 238, 183; JB. f. 1887, 8. 1718. — <sup>4)</sup> Ber. 29, 1657; JB. f. 1896, 8. 1696.

erwies sich als *1-Phenyl-4-methyl-5-pyrazolon*, das sich in der Weise gebildet hat, daß die Citradibrombrenzweinsäure sich zuerst in Brommethacrylsäure verwandelt nach dem Schema:



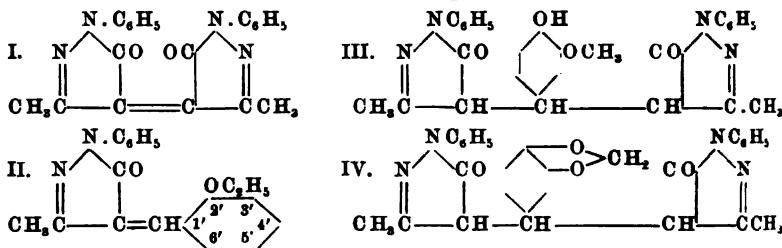
welche mit Phenylhydrazin nach der Gleichung (Formel I) reagiert. Diese Annahme wird dadurch bestätigt, daß dieselbe Verb. aus Methyloxalessigester und Phenylhydrazin erhalten wurde, ebenso aus Brommethacrylsäureester und Phenylhydrazin. Bei dieser letzten Rk. bildet sich in überwiegender Menge das *1-Phenyl-4-methyl-3-pyrazolon*, Smp. 145°, das sich nach dem Schema



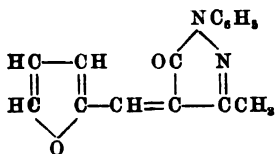
J. Tambor. Über einige Indogenide der Pyrazolreihe<sup>1)</sup>. — Knorr<sup>2)</sup> zeigte, daß das von ihm dargestellte Pyrazolblau (I) große Analogie mit dem Indigo aufweist, weil sie beide dasselbe Chromophor,  $-\text{CO} \cdot \text{C} = \text{C} \cdot \text{CO}-$ , enthalten. Ebenso tritt das *1-Phenyl-3-methyl-5-pyrazolon*, ähnlich wie das  $\psi$ -Indoxyl, mit Aldehyden und Ketonen in Rk. und liefert gleich den Indogeniden der Indigoreihe gelb bis rot gefärbte Körper. Vf. untersuchte daher die Einw. von Aldehyden und ihren Äthern auf das *1-Phenyl-3-methyl-5-pyrazolon*, um die Indogenide der Pyrazolreihe mit den Verbb., welche Kostanecki<sup>3)</sup> mit seinen Schülern dargestellt hat und die das Chromophor  $-\text{CO} \cdot \text{C} = \text{C}-$  enthalten, zu vergleichen. Es zeigte sich, daß bei der Anwendung der freien Oxyaldehyde die Rk. unter Bildung komplizierter Körper verläuft, welche noch untersucht werden müssen. Dagegen verläuft sie glatt bei der Verwendung der Äther der Oxyaldehyde. Es wurden folgende Verbb. dargestellt (gemeinsam mit Ernst). Aus *o*-Äthoxybenzaldehyd und *t*-Pyrazolon (der Kürze halber bezeichnet der Vf. das *1-Phenyl-3-methyl-5-pyrazolon* mit *t*-Pyrazolon) wurde das *2'-Äthoxy-1-phenyl-3-methyl-4-benzyliden-5-pyrazolon* (II), Smp. 142°, erhalten. Aus *m*-Äthoxybenzaldehyd und *t*-Pyrazolon das *3'-Äthoxy-1-phenyl-3-methyl-4-benzyliden-5-pyrazolon*, Smp. 107°. Analog das *4'-Äthoxy-1-phenyl-3-methyl-4-benzyliden-5-pyrazolon*, Smp. 130°, aus *t*-Pyrazolon und *p*-Äthoxybenzaldehyd. Aus *t*-Pyrazolon und Anisaldehyd entsteht das (*Anisolphénylmethylpyrazolon*), *4'-Methoxy-1-*

<sup>1)</sup> Ber. 33, 864—871. — <sup>2)</sup> Ann. Chem. 238, 172; JB. f. 1887, S. 1193.  
— <sup>3)</sup> Ber. 29, 720, 1184, 2138; JB. f. 1896, S. 1437.

*phenyl-3-methyl-4-benzyliden-5-pyrazolon*,  $C_{18}H_{16}N_2O_2$ , Smp. 128,5°. Daneben bilden sich weiße Kristalle, Smp. 148° unter Gasentw.



Im Gegensatz zum o- und m-Oxybenzaldehyd liefert die p-Verb. mit t-Pyrazolon das 4'-Oxy-1-phenyl-3-methyl-4-benzyliden-5-pyrazolon, Smp. 226°, von dem eine Acetylverb.,  $C_{19}H_{16}N_2O_3$ , Smp. 137°, erhalten wurde. — (Gemeinsam mit Licinski.) Aus Vanillin und t-Pyrazolon entsteht der (3',4')-Dioxybenzal-1-phenyl-3-methyl-5-pyrazolon-3'-methyläther,  $C_{18}H_{16}N_2O_3$ , Smp. 169°, welcher eine Acetylverb.,  $C_{20}H_{18}N_2O_4$ , Smp. 143 bis 144°, liefert. Beim Erhitzen des Äthers mit Methyljodid wurde der (3',4')-Dioxybenzal-1-phenyl-3-methyl-5-pyrazolon-(3',4')-methyläther, Smp. 160°, erhalten. Erhitzt man hingegen 2 Moll. t-Pyrazolon und 1 Mol. Vanillin während 10 Min. auf 160°, so erhält man den (3',4')-Dioxybenzal-1-phenyl-3-methyl-5-pyrazolon-3'-methyläther, Smp. 169°, und den (3',4')-Dioxybenzal-bis-1-phenyl-3-methyl-5-pyrazolon-3'-methyläther (III), Smp. 209° (wird bei 205° weich). Beim Erhitzen mit t-Pyrazolon geht erstere Verb. in die zweite über, und umgekehrt geht diese beim Erhitzen mit Vanillin in die erstere über. Erhitzt man mol. Mengen Piperonal und Phenylmethylpyrazolon auf 130 bis 140°, so bildet sich der (3',4')-Dioxybenzal-1-phenyl-3-methyl-5-pyrazolon-(3',4')-methylenäther,  $C_{18}H_{14}N_2O_3$ , Smp. 166 bis 167°. Aus 2 Moll. Phenylmethylpyrazolon und 1 Mol. Piperonal entsteht der (3',4')-Dioxybenzal-bis-1-phenyl-3-methyl-5-pyrazolon-(3',4')-methylenäther (IV), Smp. 143° (unter Gasentw.). — Zum Schluß wurde noch das Verhalten des Furfurals



untersucht. Aus Furfural und t-Pyrazolon entsteht das Furfuralphenylmethylpyrazolon (s. nebenstehende Formel), Smp. 111 bis 112°. Erhitzt man dieses Prod. wieder mit t-Pyrazolon, so bildet sich das Furfural-bis-phenylmethylpyrazolon,  $C_{25}H_{22}N_4O_3$ , Smp. 172 bis 173°. Lw.

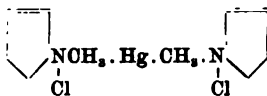
D. Lawrow. Die Ausscheidung des Antipyrins aus dem Tierkörper<sup>1)</sup>. — Vf. fand, daß beim Füttern eines Hundes mit Antipyrin das Tier im Harn eine gepaarte Glucuronsäure ausscheidet. Der Harn zeigte nach der Verabreichung von Antipyrin eine Linksdrehung von — 0,15 bis — 0,5°, je nach der Harnmenge und der Antipyringabe. Die gepaarte Glucuronsäure ließ sich als Ba-Salz von der Zus.  $(C_{17}H_{11}N_2O_9)_2\text{Ba} + \text{BaCl}_2 + \text{H}_2\text{O}$  isolieren. Die Säure selbst würde durch Zusammentritt von Glucuronsäure und einem Oxyantipyrin entstehen. Ihre Konstitution

<sup>1)</sup> Ber. 33, 2344—2346.

kann man sich folgendermaßen vorstellen: 
$$\text{C}_6\text{H}_5\text{N} \begin{cases} \text{CO} \text{---} \text{CH} \\ | \\ \text{N}(\text{CH}_3) \text{---} \text{C} \cdot \text{CH}_2\text{OH} \end{cases}$$
  
 $+ \text{CHO} \cdot (\text{CHOH})_4 \text{COOH} + \text{H}_2\text{O}.$   
*Lw.*

P. Hoffmann. Reaktionen von Antipyrin und Tolpyrin einerseits und von Amidoantipyrin, sowie Pyramidon andererseits<sup>1)</sup>. — Vf. beschreibt das Verhalten dieser Verbb. gegen verschiedene Reagenzien mit Angabe der Empfindlichkeitsgrenze. Mittels Bromwasser, NOOH und Blutlg. mit  $\text{H}_2\text{O}_2$  lassen sich *Amidoantipyrin* und *Pyramidon* (Dimethylamidoantipyrin) unterscheiden. Amidoantipyrin gibt mit NOOH eine scharfe, schnell verschwindende Rotfärbung, Pyramidon eine Blaufärbung. Amidoantipyrin liefert mit Bromwasser eine weißgelbe Fällung, in konz. Lsg. (1:100) violettrot wird, durch  $\text{NH}_3$  verschwindet, durch  $\text{H}_2\text{SO}_4$  wieder eintritt, durch Bromüberschuß vernichtet wird. Pyramidon wird durch Bromwasser grau, in konz. Lsg. tiefschwarz get. Blutlg. und  $\text{H}_2\text{O}_2$  geben in saurer Lsg. mit Amidoantipyrin ein des, blautichiges Rot, während Pyramidon bei starker Verdünnung weiß wird. Umgekehrt läßt sich die genannte Rk. zum Nachweis geringer Mengen Hämoglobin benutzen. Besprochen werden dann das Verhalten des Antipyrins und seiner Abkömmlinge gegen allgemeine Reagenzien, sowie die reduzierenden Eigenschaften des Dimethylamidoantipyrins gegen  $\text{AuCl}_3$ . *Antipyrin* und *Tolpyrin* werden durch NOOH grün gefärbt, mit Bromwasser geben sie weiße Fällungen, mit Blutlg. braune, mit  $\text{FeCl}_3$  rotbraune Färbungen. Mit Fehling-Boutmyschem Reagens reagieren sie nicht, während die genannten Amidoverbb. blaue Fällungen geben. *Tr.*

Wille und Ch. Astre. Eine neue Chlorquecksilberverbindung des Antipyrins<sup>2)</sup>. — Hirsch<sup>3)</sup> und C. Schuyten<sup>4)</sup> beschrieben Halogenantipyrinderivate des Antipyrins von der allgemeinen Formel  $\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}$  und die entsprechenden Jodverb. konnten sie aber nicht erhalten. Bei der Darstellung dieser Verb. darzustellen, gewannen die Vff. eine Verb.  $(\text{O})_2 \cdot \text{HgCl}_2 \cdot \text{HCl}$ , rhomboidale Blättchen, Smp. 105 bis 106°, in Ä. und Bzl., schwach l. in A. und W., leichter in Chlf. Sie entstehen durch Zusammenbringen von Lsgg. von  $\text{HgCl}_2$ , NaCl, Antipyrin, oder von Lsgg. von  $\text{HgCl}_2$ , Antipyrin und HCl oder aus dem Doppelsalz von Hirsch durch Behandlung mit Antipyrin. Durch eine Reihe von Rkk. unterscheidet sich diese Verbindung von Hirsch und Schuyten. — Auf Grund der Darstellungsmethode nehmen die Vff. für ihre Verb. folgende Konstitution an. *Lw.*



und Ch. Astre. Neue Halogenquecksilberderivate des Antipyrins. — Vff. setzen ihre Untersuchungen fort (vgl. vorsteh. Ref.). Aus Lsgg. von Antipyrin, KBr und  $\text{HgBr}_2$  durch Einleiten von  $\text{HBr}$  die Verb.  $(\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}) \cdot \text{HgBr}_2 \cdot \text{HBr}$  dar, rhomb.

Intern. de Pharmacodyn. et de Therap. 1899, S. 171; Pharm. — 37; Ref. Chem. Centr. 71, I, 519. — <sup>2)</sup> Compt. rend. 130, Ber. pharm. Ges. 6, 285; JB. f. 1896, S. 1898. — <sup>4)</sup> Belg. Acad. ; JB. f. 1897, S. 2401. — <sup>3)</sup> Compt. rend. 130, 1256—1258.

boidale Tafeln, Smp. 115 bis 116°, fast unl. in Ä. und Bzl., schwach l. in W., leichter l. in A. und Chlf. Man tut gut, Essigsäure statt HBr zu nehmen. NaOH, NaHCO<sub>3</sub> und Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> geben keine Niederschläge, da das gebildete KBr alle Niederschläge, welche sich aus dieser Verb. hätten bilden können, in Lsg. behält. Beim Behandeln mit konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> wird HBr abgespalten, aber kein Br, was sich dadurch erklärt, daß das Br an den Antipyrinkern getreten ist. — Die analoge Rk. beobachteten die Vff. beim Einleiten von gasförmigem HJ in eine Lsg. von Antipyrin. HgJ<sub>2</sub> und KJ, oder beim Hinzufügen von Essigsäure zu dieser Lsg. Es entsteht die Verb. (C<sub>11</sub>H<sub>11</sub>N<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>.HgJ<sub>2</sub>.HJ, rhomboidale Tafeln, Smp. 119 bis 120°, fast unl. in Ä. und Bzl., wl. in W., etwas besser in A. und Chlf. In ihren Rkk. stimmt sie mit der Bromverb. überein. Diese Verbb. haben dieselbe Konstitution wie die Cl-Verb. Lw.

J. Bougault. Einwirkung von Jod auf Antipyrin<sup>1)</sup>. — In einer früheren Mitteilung<sup>2)</sup> hatte Vf. eine Methode zur Bestimmung des Antipyrins mittels Jod beschrieben. In dieser Abhandlung bespricht Vf. die Anwendung dieses Verfahrens und den dabei auftretenden Reaktionsprozeß. Die genannte Methode läßt sich auch bei Hypnal (Verb. von Antipyrin und Chloralhydrat), sowie bei Salipyrin (Verb. von Antipyrin und Salicylsäure) benutzen. Hierbei entspricht 1 g Hypnal einer Jodabsorption von 0,7185 g, 1 g Salipyrin einer Jodabsorption von 0,7791 g. Bei Diantipyrinmethan, sowie bei Verbb. oder Mischungen von Antipyrin mit Phenolen, aromatischen Aminen, Terpenkohlenwasserstoffen usw. läßt sich diese Methode nicht anwenden. Bei der Einw. von Jod in Ggw. von HgCl<sub>2</sub> auf Antipyrin entstehen neben Monojodantipyrin sehr komplexe Hg-Verbb. Arbeitet man unter den für die Methode vorgeschriebenen Bedingungen, so bleibt die Fl. klar, wählt man jedoch konzentriertere Lsgg., so gelangt man zu der Verb. (C<sub>11</sub>H<sub>11</sub>JN<sub>2</sub>O)<sub>4</sub>.HgCl<sub>2</sub>.HgJ<sub>2</sub>.2HCl (gelblichweiße Kristalle), bzw. der Verb. (C<sub>11</sub>H<sub>11</sub>JN<sub>2</sub>O)<sub>3</sub>.HgJ<sub>2</sub>.HCl (gelbe Kristalle) je nach der angewandten Menge HgCl<sub>2</sub>. Bei dieser Rk. entsteht erst Monojodantipyrin, HJ wirkt auf HgCl<sub>2</sub> ein und bildet HgJ<sub>2</sub> und HCl. Tr.

J. Bougault. Über Jodantipyrin<sup>3)</sup>. — Läßt man auf die Verb. (C<sub>11</sub>H<sub>11</sub>JN<sub>2</sub>O)<sub>4</sub>.HgJ<sub>2</sub>.HgCl<sub>2</sub>.2HCl eine mit etwas Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> alkalisch gemachte JK-Lsg. einwirken, so entsteht Jodantipyrin, C<sub>11</sub>H<sub>11</sub>JN<sub>2</sub>O. 100 Tle. W. lösen bei 17° 0,080 g desselben. Man kann Jodantipyrin auch erhalten, wenn man Jod auf Antipyrin in wäss. Lsg. in Ggw. von CH<sub>3</sub>COONa einwirken läßt. Bei der geringen Löslichkeit des Jodantipyrins in W. kann man eine annähernde Bestimmung durch Wägen des gesammelten Jodantipyrins erreichen. Tr.

J. Bougault. Über einige Verbindungen des Jodantipyrins mit Mercurisalzen<sup>4)</sup>. — Beim Mischen der alkoh. Lsgg. von Jodantipyrin und HgCl<sub>2</sub> erhält man die Verb. C<sub>11</sub>H<sub>11</sub>JN<sub>2</sub>O.HgCl<sub>2</sub>, farblose Kristalle, die bei 168 bis 169° unter Zers. schm. Jodantipyrin und HgJ<sub>2</sub> vereinigen sich nicht direkt in alkoh. Lsg. Zu der Verb. (C<sub>11</sub>H<sub>11</sub>JN<sub>2</sub>O)<sub>3</sub>.HgJ<sub>2</sub> gelangt man, wenn man zu einer mit HgJ<sub>2</sub> versetzten Lsg. von Antipyrin in A. gelöstes Jod gibt. Gelbe Kristalle, die durch sd. W. langsam zers. werden

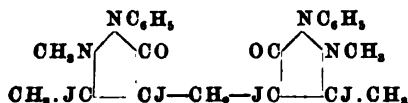
<sup>1)</sup> J. Pharm. Chim. [6] 11, 97—100. — <sup>2)</sup> Daselbst [6] 7, 161; vgl. JB. f. 1898, S. 2283. — <sup>3)</sup> J. Pharm. Chim. [6] 11, 100—102. — <sup>4)</sup> Daselbst, S. 165—169.



und vermutlich  $\text{HgJ}_2$  in einer besonderen Bindung enthalten. Die Verb.  $\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{JN}_2\text{O}_4 \cdot \text{HgCl}_2 \cdot \text{HgJ}_2 \cdot 2\text{HCl}$  (weiße, bei  $140^\circ$  unter Zers. schmelzende Kristalle) entsteht, wenn man alkoh. Lsgg. von Jodantipyryn,  $\text{HgCl}_2$ ,  $\text{HgJ}_2$  und  $\text{HCl}$  in den durch die Formel angegebenen Verhältnissen zusammensetzt. Die Verb.  $(\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{JN}_2\text{O}_4)_2 \cdot \text{HgJ}_2 \cdot \text{HCl}$  (gelbe, bei  $130^\circ$  schmelzende Kristalle) kann man entweder aus den Komponenten aufbauen oder auch durch W. von Jod auf Antipyryn in alkoh. Lsg. in Ggw. von  $\text{HgCl}_2$  bereiten. Tr.

A. Michaelis und H. Bindewald. Über das Thiopyrin. (Vorgemitteltung<sup>1)</sup>. — Michaelis und Pasternack<sup>2)</sup> zeigten, daß bei W. von wäss. oder alkoh. Alkali auf das Chlormethylat des 1-Phenylthyl-5-chlorpyrazols Antipyryn gebildet wird. Jetzt zeigen die Vf., durch alkoh. KSH analog aus diesem Chlormethylat ein *Thioanti-* oder *Thiopyrin*,  $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{S}$ , Smp.  $166^\circ$ , entsteht. Auf Grund dieser sowie der durch Erhitzen von Anilin oder Toluidin mit Antipyryn  $\text{OCl}_3$  von Silberstein<sup>3)</sup> erhaltenen Kondensationsprodd. nehmen sie an, daß dem Antipyryn die sog. Betainformel zukommt, d. h. in der Formel des Antipyryns würde ein Pyrazolring und ein Isoxazolring (ein 5wertiges N-Atom) vereinigt sein. Lw.

Patein. Über einige Verbindungen des Diantipyrynmethans (Antipyryn<sup>4)</sup>). — In Fortsetzung seiner früheren Arbeit<sup>5)</sup> stellte Vf. Derivate des *Methylendiantipyryns* oder *Formopyryns* dar. Setzt man alkoh. Lsg. von Formopyryn eine alkoh. Jodlsg. tropfenweise hinzu, so erhält man das *Tetrajodformopyrin*, dessen Konstitution wahrscheinlich:



in Kapillarrohr  $135^\circ$ , unl. in W., wl. in A. und Ä., leichter in Einw. von Alkali oder gefälltem Ag spaltet es sich in Formoxydmetall. Erwärmt man das Formopyryn mit *Brenzkatechin* von  $66^\circ$  einige Stunden auf  $100^\circ$ , so entsteht eine Verb. von *und Brenzkatechin-3-sulfosäure* (daß sich gerade diese Sulfosäure durch einen besonderen Versuch nachgewiesen),  $\text{H}_2\text{O}_5 \cdot \text{C}_6\text{H}_3 \cdot \text{OH} \cdot \text{OH} \cdot \text{SO}_3\text{H}_4$ , glänzende Kristalle, Smp.  $260^\circ$

in W. und Chlf., ziemlich l. in sd. A. von  $60^\circ$ . Unter analogen Bedingungen wurde bei der Wechselwirkung zwischen *und Hydrochinon* eine Verb. von gleichen Moll. *Formopyrynonmonosulfosäure*, Smp.  $218$  bis  $220^\circ$ , farblose Nadeln, von Löslichkeitsverhältnissen mit denjenigen der vorher übereinstimmen. Analog wurde eine Verb. von *Formocin-4-monosulfosäure*, farblose Kristalle, Smp.  $220^\circ$ , erhalten, die derjenigen mit Brenzkatechin entspricht. Es wurde in einem anderen Versuch festgestellt, daß sich hier die Resorcin-*o*-b. bildet. Lw.

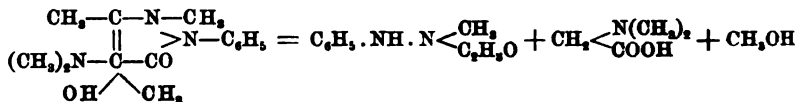
1873—2874. — <sup>1)</sup> Ber. 32, 2398; JB. f. 1899, S. 2205. — <sup>2)</sup> 113384 vom 19. Juli 1899. — <sup>3)</sup> Bull. soc. chim. [3] 23, 1. Chim. [6] 12, 62—67. — <sup>4)</sup> Bull. soc. chim. [3] 17, 1022;

A. A. Ferro. Kristallform des Methylendiantipyrrinchlorhydrats<sup>1)</sup>. — VI. hat die kristallographischen Angaben des *Formopyrrinchlorhydrats*, das mit dem *Methylendiantipyrrinchlorhydrat*,  $(C_{11}H_{11}N_3O)_2CH_2 \cdot 2HCl + 3H_2O$ , identisch ist, kontrolliert. Die Kristalle sind asymmetrisch,  $a:b:c = 1,5777:1:1,0962$ ,  $\alpha = 114^\circ 52'$ ,  $\beta = 109^\circ 15'$ ,  $\gamma = 89^\circ 38'$ . Tr.

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer u. Co. in Elberfeld. Verfahren zur Darstellung chlorhaltiger Derivate von Pyrazolonabkömmlingen. [D. R.-P. Nr. 114025]<sup>2)</sup>. —  $COCl_2$  und seine Polymolekularen, Perchlormethylformiat und Hexachlordimethylcarbonat verbinden sich mit Pyrazolonderivaten vom Typus des Antipyrins oder deren Homologen, wie Paratolyldimethylpyrazolon, Methylantipyrin usw., zu neuen, festen, außerordentlich reaktionsfähigen Additionsprodd. Dieselben reagieren außerordentlich lebhaft mit W. und A. Durch Einw. von A. auf die neuen Körper gelangt man in sehr glatter Weise zu den sehr wertvollen Chlorameisensäureestern. Das *Antipyrinchlorcarbonyl* scheidet sich als weißes, kristallinisches Pulver ab, wenn man zu einer Lsg. von Antipyrin in Bzl.  $COCl_2$ -Lsg. bringt oder  $COCl_2$ -Gas einleitet. Mit W. zerfällt es sofort in  $CO_2$ , salzsaures Antipyrin und HCl. Mit Alkoholen, Phenolen, sauren Phenoläthern usw. erfolgt sofort glatte Umsetzung zu Chlorameisenäthern (Chlorkohlensäureäthern) und salzsaurem Antipyrin. Die neuen *Chlorcarbonyle* sollen zur Darst. von pharmazeutischen Präparaten Verwendung finden. Oett.

Ernst Silberstein in Berlin. Verfahren zur Darstellung von Kondensationsprodukten des Phenyl dimethylpyrazolons mit primären aromatischen Aminen. [D. R.-P. Nr. 113384]<sup>3)</sup>. — Man erhält *Kondensationsprodd. des Phenyl diäthylpyrazolons* mit primären aromatischen Aminen durch Einw. der letzteren auf Antipyrin bei Ggw. wasserentziehender Mittel, wie  $POCl_3$  oder  $P_2O_5$ . Das aus Anilin erhaltene Prod. schm. bei  $124^\circ$ , das aus *p-Toluidin* bei  $111^\circ$ . Die neuen Prodd. sollen zur Darst. von Heilmitteln Verwendung finden. Oett.

Farbwerke vorm. Meister, Lucius u. Brüning in Höchst a. M. Verfahren zur Darstellung von 4-Dimethylamidophenyl dimethylpyrazolon. [D. R.-P. Nr. 111724]<sup>4)</sup>. — Durch Erwärmen von 1-Phenyl-2,3-dimethyl-4-dimethylamidopyrazolonmethylhydroxyd mit Alkalien erhält man Acetylphenylmethylhydrazin und Dimethylglycocol:

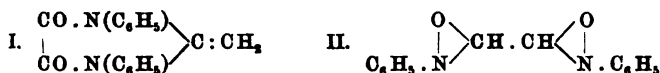


Durch Erhitzen der Salze hingegen in wäss. oder alkoh. Lsg. erhält man glatt Methylalkohol und die tertiäre Base. — Nach diesem Verfahren kann das beim Verfahren des Patentes Nr. 90959<sup>5)</sup> als Nebenprod. auftretende *Dimethylamidophenyl dimethylpyrazolonmethyljodid* in die tertiäre Base (s. nebenstehende Formel) umgewandelt werden. Oett.

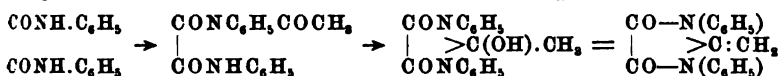
<sup>1)</sup> Rivista di Mineral. Padua 18, 38—43; Ref. Zeitschr. Krist. 32, 527—528. — <sup>2)</sup> Patentbl. 21, 1421. — <sup>3)</sup> Daselbst, S. 1281. — <sup>4)</sup> Daselbst, S. 927. — <sup>5)</sup> Daselbst 18, 170; vgl. JB. f. 1897, S. 2404.

## Imidazol- oder Glyoxalingeruppe. Naphtimidazolgruppe.

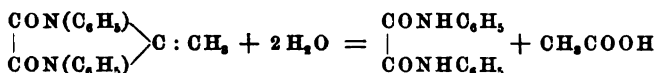
H. v. Pechmann und Otto Ansel. Über Vinylidenoxanilid und einige seiner Homologen<sup>1)</sup>. — Vor einiger Zeit theilte H. v. Pechmann<sup>2)</sup> mit, daß Oxanilid beim Kochen mit Essigsäureanhydrid und Na-Acetat ein *Glyoxalinderivat*, das *Vinylidenoxanilid* (I), liefert.



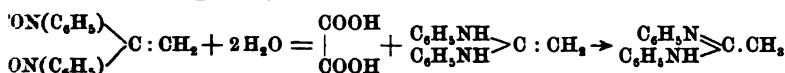
Dieselbe Verb. entsteht auch aus Glyoxim-N-phenyläther (II). Die Bildung aus Oxanilid erklärt sich durch die Reihenfolge:



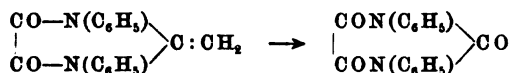
Ist diese Annahme richtig, so könnten nur solche Homologe der Essigsäure Homologe des Vinylidenoxanilids liefern, an deren  $\alpha$ -C-At. wenigstens ein H-At. gebunden ist. Der Versuch bestätigt die Richtigkeit dieser Voraussetzung, indem Propion- und Isobuttersäure, nicht aber Dimethyläthylessigsäure und Benzoesäure Vinylidenverb. liefern. Wie die Glyoxim-N-phenyläther verhalten sich die entsprechenden p-Tolylderivate und die in den Phenylgruppen substituierten Carbonsäuren des Oxanilids. Die Vinylidenverb. können entweder eine *Anilidspaltung* eingehen nach der Gleichung:



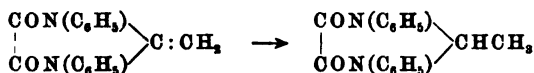
oder eine *Amidinspaltung* nach der Rk.:



Die Anilidspaltung wird vorwiegend durch alkoh. Säuren, auch durch  $\text{H}_2$  und Anilin hervorgerufen, die Amidinspaltung durch alkoh. KOH. Die Spaltung kann aber neben der anderen immer als Nebenrk. stattfinden. Oxydationsversuche, welche vom Vinylidenoxanilid zur Dienenylparabansäure:

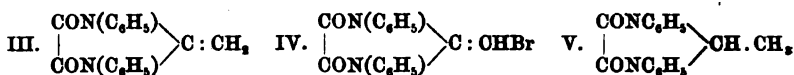


hätten sollten, verliefen wenig glatt. Br liefert bei aller Vorsicht kein Additionsprod., sondern ein Substitutionsprod. Ebenso wenig gelang es, azomethan und  $\text{HNO}_2$  zu addieren. Dagegen gelang es, durch Reaktion in neutraler Lsg. an die Doppelbindung  $\text{H}_2$  anzulagern. Vinylidenoxanilid liefert dabei Äthylidenoxanilid:

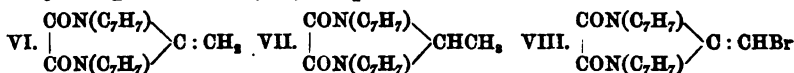


<sup>1)</sup> Ber. 33, 613—621. — <sup>2)</sup> Ber. 30, 2791 u. 2878; JB. f. 1897, S. 1385.

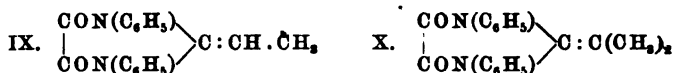
welches bei der Spaltung mit alkoh. KOH in Oxalsäure und Äthylidendiphenylamin,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH} \begin{smallmatrix} \text{C}_6\text{H}_5\text{NH} \\ \text{C}_6\text{H}_5\text{NH} \end{smallmatrix} > \text{CH} \cdot \text{CH}_3$ , zerfällt. Es wurden folgende Verbb. erhalten: *Vinylidenoxanilid* (III) und *Bromvinylidenoxanilid* (IV) (schon früher beschrieben). *Äthylidenoxanilid* (V), Smp. 218 bis 219°.



*Äthylidendiphenyldiamin*,  $(\text{C}_6\text{H}_5\text{NH})_2\text{CH} \cdot \text{CH}_3$ , Smp. 51°. *Oxanilid-m-dicarbon säureester*,  $\text{C}_{20}\text{H}_{16}\text{O}_6\text{N}_2$ , Smp. 194°. *Vinyliden-p-oxaltoluid* (IV), Smp. 178°. *Äthenyl-p-ditolylamidin*,  $\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{N}_2$ , Smp. 121 bis 121,5°. *Äthyliden-p-oxaltoluid* (VII), Smp. 223°.



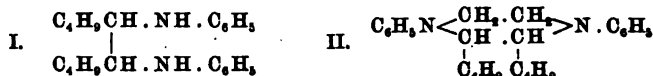
*Äthyliden-p-ditolylamin*,  $(\text{C}_7\text{H}_7\text{NH})_2\text{CH} \cdot \text{CH}_3$ , Smp. 61°. *Bromvinyliden-β-oxaltoluid* (VIII), wird über 140° braun, Smp. 160°. *Bromäthenyl-p-tolylamin*,  $\begin{array}{c} \text{N}(\text{C}_7\text{H}_7) \\ | \\ \text{HN}(\text{C}_7\text{H}_7) \end{array} > \text{C} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{Br}$ , Smp. 166 bis 167 (wird bei 160° braun). Sein *Pikrat* schm. bei 148°. *Glyoxim-N-1,3,4-xylyläther* und *Essigsäureanhydrid* liefern *Oxalkylid*, Smp. 205°.



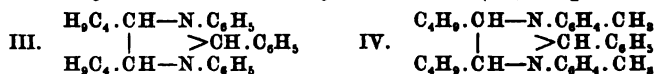
*Methylvinylidenoxanilid* (IX), Smp. 274 bis 275°. *Propenyldiphenylamidin*,  $\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5\text{N} \\ | \\ \text{C}_6\text{H}_5\text{NH} \end{array} > \text{C} \cdot \text{C}_2\text{H}_5$ , Smp. 105°. *Dimethylvinylidenoxanilid* (X), Smp. 196

bis 198°. *Isobutenyldiphenylamidin*,  $\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5\text{N} \\ | \\ \text{C}_6\text{H}_5\text{NH} \end{array} > \text{C} \cdot \text{CH}(\text{CH}_3)_2$ , Smp. 90 bis 91°. *Dimethyläthylessigsäureanhydrid*,  $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_5$ , Smp. 227 bis 228°. *Lw.*

A. Eibner und Georg Purucker. Überführung von Anilverbindungen des Isovaleraldehyds in die entsprechenden alkylsubstituierten, A. W. Hofmannschen Äthylenbasen<sup>1)</sup>. — Der eine der Vff.<sup>2)</sup> hat gefunden, daß das dimol. tertiäre Anhydrovaleraldehydanilin bei der Reduktion mit Na und absolutem Äthylalkohol eine bisekundäre Base von der Zus.  $(\text{C}_6\text{H}_5\text{—CH—NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5)_2$ , Sdp. 300 bis 318°, liefert. Jetzt beweisen die Vff., daß diese Base ein Derivat des Äthylenanilins von A. W. von Hofmann ist und die Struktur I besitzt.

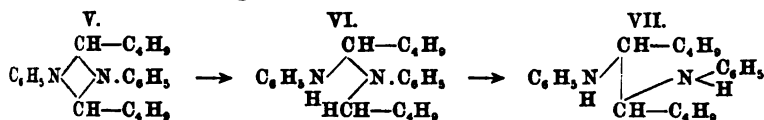


Das wurde durch die Rk. mit Äthylenbromür bestätigt, bei welcher die Base das *Piperazinderivat* (II), Smp. 121°, liefert, ebenso durch die Einw. von Benzaldehyd, wobei sich das *Glyoxalinderivat* (III), Smp. 109°, bildet.

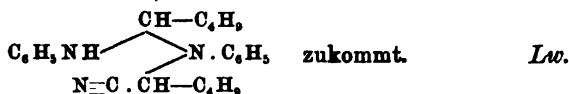


<sup>1)</sup> Ber. 33, 3658—3664. — <sup>2)</sup> Ber. 25, 2041.

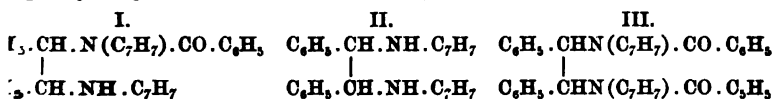
Analog verhält sich die bitertiäre Base aus *p*-Toluidin, welche bei der Reduktion mit Na und Äthylalkohol ein Öl, Sdp. 270°, gab, das ein *HCl*-Salt,  $C_{24}H_{28}N_2 \cdot 2HCl$ , ein *Diacetyl*derivat,  $C_{28}H_{40}O_2N_2$ , Smp. 138°, ein *Monobenzoyl*prod.,  $C_{31}H_{40}ON_2$ , Smp. 156°, ein *Dinitrosamin*,  $C_{24}H_{28}O_2N_4$ , Smp. 92°, und mit Benzaldehyd ein *Glyoxal*derivat (IV), Smp. 154°, liefert. Die Vff. erklären den Vorgang der Reduktion der Anilverb. des Isovaleraldehyds durch folgendes Schema:



Ein Derivat der Formel VI ist, nach Ansicht der Vff., das von dem einen der Vff. schon im Jahre 1891 erhaltene Mononitril der bitertiären Base aus Anilin und Isovaleraldehyd, Smp. 126°, welches bei der Einw. von verd. HCN auf dieselbe entsteht und die Zus.  $(C_6H_5 \cdot CH : N \cdot C_6H_5)_2 \cdot HCN$  besitzt. Vff. nehmen an, daß diesem Nitril die Struktur:



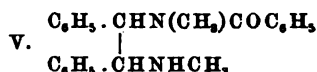
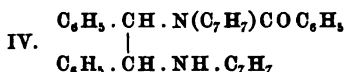
Francis R. Japp und James Moir. Die Konstitution des Amarins, einer angeblichen Dialkyl- und Diacetylderivate und des Isoamarins<sup>1)</sup>. — Claus und Elbs<sup>2)</sup> bereiteten durch Einw. von KOH auf Dialkylmaroniumhaloide Basen, welche sie als Dimethylamarin und Dibenzylamarin ansahen. Borodin<sup>3)</sup> hatte schon früher eine Verb. erhalten, welche er als Diäthylamarin auffaßte. Vff. wiederholten diese Versuche, fanden aber, daß diese Verb. die Zus. der Dialkylamarine und die Elemente eines  $H_2O$ -Mol. enthalten, welches aber beim Erhitzen nicht wegeht. Sie untersuchten das sogenannte Dibenzylamarin, Smp. 139 bis 140°, und fanden, daß es in Wirklichkeit *Benzoyl-s-dibenzyl-i-diphenyläthylendiamin* (I) ist. In den chemischen Handbüchern wird angegeben, daß das *i*-Diphenyläthylendiamin (*i*-Stilbendiamin), Smp. 120 bis 121°, welches von Grossmann<sup>4)</sup> dargestellt wurde, und das stereoisomere *Diphenyläthylendiamin*, das von Feist<sup>5)</sup> erhalten wurde, identisch seien.



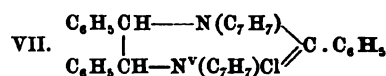
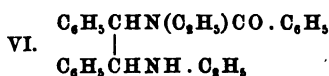
Vff. untersuchten diese beiden Basen und fanden sie total verschieden. Grund ihrer Versuche halten die Vff. die Base von Grossmann für Mesoform, um so mehr als die Feistsche isomere Verb. in die d- und r-Form gespalten wurde. Das Hauptresultat der vorliegenden Untersuchung ist der Nachweis, daß das *Amarin* und seine angeblichen Diacetyl- und Diacetyl-derivate sich vom Grossmannschen *i*-Diphenyläthylendiamin abtrennen, während das *Isoamarin* von Snape und Broocke die entsprechende d-Form womöglich nur [d + l]-Form ist, welche sich von Feists r-Di-

<sup>1)</sup> Chem. Soc. J. 77, 608—645. — <sup>2)</sup> Ber. 13, 1419; JB. f. 1880, S. 711. Ann. Chem. 110, 83; JB. f. 1859, S. 380. — <sup>3)</sup> Ber. 22, 2298; JB. f. 1889, S. 960. — <sup>4)</sup> Ber. 27, 214; JB. f. 1894, S. 1668.

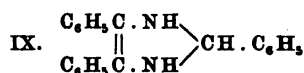
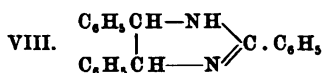
phenyläthylendiamin herleitet. Vf. bestätigten die symmetrische Struktur des von Grossmann erhaltenen *s*-Dibenzyl-*i*-diphenyläthylendiamins (II), Smp. 153°, indem sie aus ihm die Dinitrosoverb., Smp. 223°, darstellten. Bei der Einw. von Benzoylchlorid auf *s*-Dibenzyl-*i*-diphenyläthylendiamin wurde als Hauptprod. das Dibenzoylderivat (III), Smp. 268°, und in kleinerer Menge ein *Monobenzoylderivat* (IV), Smp. 139,5°, erhalten, das sich mit der von Elbs als Dibenzylamarin aufgefaßten Verb. identisch erwies. Daraus wird von den Vffn. geschlossen, daß die von Elbs als *Dimethylamarin*, Smp. 146°, bezeichnete Verb. *Benzoyl-s-dimethyl-i-diphenyläthylendiamin* (V) ist, ebenso, daß das Borodinsche Diäthylamarin in Wirklichkeit das entsprechende Diäthylderivat (VI) ist.



*Monobenzoyl-s-dibenzyl-i-diphenyläthylendiaminchlorhydrat* verliert beim Erhitzen  $\text{H}_2\text{O}$  und liefert *Dibenzylamaroniumchlorid* (VII).



Analog reagiert auch das HJ-Salz des entsprechenden Dimethylderivats, welches *Dimethylamaroniumjodid* liefert. Das Amarin ist daher *2-Phenyl-4:5-cis-diphenyl-4:5-dihydroimidazol* (VIII) [I. *cis*-Modifikation (*meso*)]. Es erschien zuerst möglich, daß das *Diacetylamarin* von Bohrmann<sup>1)</sup> und das *Dibenzoylamarin* von Claus und Scherbel<sup>2)</sup> sich von der Diminiformel des Amarins (IX) ableiten.

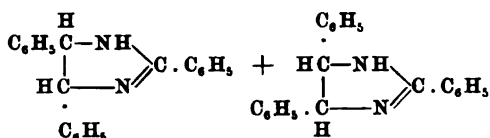


Es stellte sich aber heraus, daß die eben erwähnten Verbb. anders zusammengesetzt sind, als ihre Namen lauten. So ist das sogenannte *Dibenzoylamarin* mit dem *s*-Dibenzoyl-*i*-diphenyläthylendiamin identisch, ebenso das sogenannte *Diacetylamarin* das entsprechende *Acetylbenzoyl-i-diphenyläthylendiamin*. Diese Verbb. entstehen nämlich beim Behandeln des Amarins mit Säurechloriden und Kochen des Prod. mit A. Dabei nehmen diese Verbb. aber ein Mol.  $\text{H}_2\text{O}$  auf unter Aufspaltung des Ringes. Wegen der *cis*-Position der 4:5-Phenylgruppen ist das Amarin eine *Mesoverb.* und kann in optisch-aktiven Formen nicht existieren. Die Monoalkylderivate aber des Amarins dürften sich in optisch-aktive Isomere spalten lassen. Bei einer *trans*-Stellung der 4:5-Phenylgruppen ist eine Spaltung in optisch-aktive Formen zu erwarten. Diese *trans*-Modifikation, das *Isoamarin*, läßt sich beim Erhitzen des Amarins mit Na auf 190 bis 200° leicht erhalten, ebenso durch Erhitzen des  $\text{HCl}$ -Amarins auf einige Grade über den Smp. während einer kurzen Zeit. Bei der Reduktion des *Isoamarins* mit Na in *sd. A.* wurde ein *Benzyliden-derivat* erhalten, das bei der Spaltung mit Säuren das *Feist'sche r-Diphenyläthylendiamin* liefert, welches sich umgekehrt in *Isoamarin*

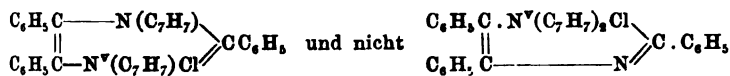
<sup>1)</sup> J. pr. Chem. [2] 27, 298; JB. f. 1883, S. 736. — <sup>2)</sup> Ber. 18, 3083; JB. f. 1885, S. 948.



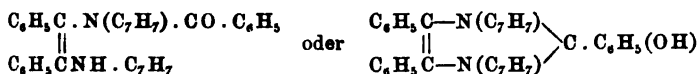
überführen läßt. *Isoamarin* ist daher die *r*-Form oder die  $[d + l]$ -Form des Amarins:



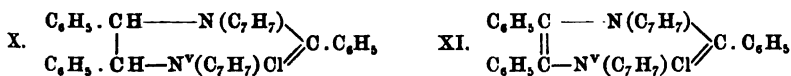
[II. *trans*-Modifikation (*r*-)]. Vff. wiesen nach, daß, entgegen den Angaben von Feist und Arnstein<sup>1)</sup>, beim Erhitzen von *s*-Dibenzoyl-*r*-diphenyläthylendiamin in einem HCl-Strom sich *Isoamarin* bildet. Beim Kochen des Dichromats des Dibenzylamaroniumchlorids in essigsaurer Lsg. mit etwas konz. HCl entsteht *Dibenzyllophoniumchlorid*, dessen Konstitution:



wie Japp und Davidson<sup>2)</sup> annehmen, ist. Die von den letzteren als *Dibenzyllophoniumhydroxyd* bezeichnete Verb. ist nach Ansicht der Vff. entweder



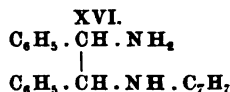
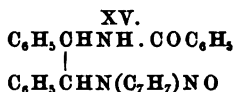
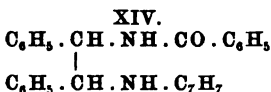
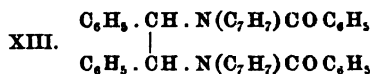
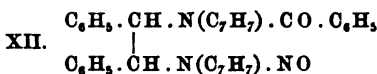
*Experimenteller Teil. A. Dibenzylderivate. Dibenzylamaroniumchlorid* (X), Smp. 49 bis 52°, wurde mit einigen Abänderungen nach der Methode von Claus und Elbs dargestellt, welche den Smp. 40 bis 75° angeben [gelegentlich wurde das *Chloroplatinat* des *Amarinhydrochlorats*,  $(\text{C}_{21}\text{H}_{18}\text{N}_2)_2$ ,  $\text{H}_2\text{PtCl}_6\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , mikroskopische Lamellen, erhalten, das bisher für wasserfrei galt]. Das *Dibenzylamaroniumnitrat*,  $\text{C}_{21}\text{H}_{17}(\text{C}_7\text{H}_7)_2\text{N}_2\cdot\text{NO}_3$ , glänzende Lamellen, Smp. 157 bis 158°. Das *Acetat*, schiefe Prismen, Smp. 134° unscharf. Das *Nitrit* und *Benzoat* sind Harze, diese wurden nicht untersucht. *Dibenzylamaroniumchloriddichromat*,  $[\text{C}_{21}\text{H}_{17}(\text{C}_7\text{H}_7)_2\text{N}_2\text{Cl}]_2\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ , orangefarbige, tafelförmige Kristalle, Smp. 173°.



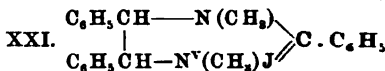
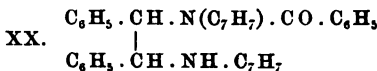
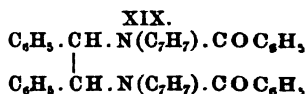
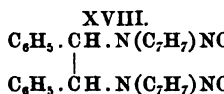
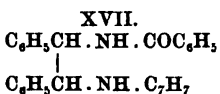
Beim Kochen einer Lsg. dieses Chromats in Eisessig mit wenig rauchender HCl findet Oxydation statt und es bildet sich *Dibenzyllophoniumchlorid* (XI), Smp. 253°, dessen *Chloroplatinat*,  $[\text{C}_{21}\text{H}_{18}(\text{C}_7\text{H}_7)_2\text{N}_2\text{Cl}]_2\text{PtCl}_6$ , unter dem Mikroskop die charakteristischen Zwillinge zeigt. Beim Erwärmen von Dibenzylamaroniumchlorid mit alkoh. KOH entsteht nach der Gleichung:  $\text{C}_{21}\text{H}_{17}(\text{C}_7\text{H}_7)_2\text{N}_2\text{Cl} + \text{KOH} = \text{KCl} + \text{C}_{21}\text{H}_{18}(\text{C}_7\text{H}_7)_2\text{ON}_2$ , das *Benzoyl-s-diphenyläthylendiamin*, welches Claus und Elbs für Dibenzylamarin hielten. Dessen Salze: *Hydrochlorat*,  $\text{C}_{21}\text{H}_{18}(\text{C}_7\text{H}_7)_2\text{N}_2\cdot\text{HCl}$ , farblose Prismen, Smp. 188° (nach Claus und Elbs 197 bis 199°), ll. in W. *Chloroplatinat*,  $[\text{C}_{21}\text{H}_{18}(\text{C}_7\text{H}_7)_2\text{ON}_2]_2\cdot\text{H}_2\text{PtCl}_6$ , orangefarbige, mikroskopische Nadeln, Smp. 195,5° (nach Elbs 206°). *Nitrat*, dicke Prismen, Smp. 174° unter Gasentw. Erhitzt man das

<sup>1)</sup> Ber. 28, 31, 3177; JB. f. 1895, S. 2275. — <sup>2)</sup> Chem. Soc. J. 67, 33; B. f. 1895, S. 1964.

Hydrochlorat während einiger Minuten auf 220°, so verwandelt es sich in Dibenzylamaroniumchlorid. Dabei entwickelte sich ein Gas, das nach Benzylchlorid roch. Ebenso geht das Nitrat unter Entw. eines nach Nitrobenzol riechenden Gases in Dibenzylamaroniumnitrat über. Behandelt man die Verb.  $C_{21}H_{18}(C_7H_7)_2ON_2$  in Eisessiglg. mit  $NaNO_2$ , so bildet sich das *Nitrosamin des Benzoyl-s-dibenzyl-i-diphenyläthylendiamins* (XII), rechtwinklige Lamellen, Smp. 168°. Nimmt man bei der Darst. des Nitrosamins einen Überschuß von  $NaNO_2$  und erwärmt man die Mischung, so entstehen als Nebenprodd. *Lophin* und Dibenzylamaroniumnitrat. Mit Benzoylchlorid gibt die Verb.  $C_{21}H_{18}(C_7H_7)_2ON_2$  das *s-Dibenzoyl-dibenzyl-i-diphenyläthylendiamin* (XIII), mikroskopische, sechsseitige Plättchen, Smp. 268°. Durch Reduktion mit HJ geht die Verb.  $C_{21}H_{18}(C_7H_7)_2ON_2$  in *Benzoylbenzyl-i-diphenyläthylendiamin* (XIV) über, winzige Kristalle, Smp. 218,5°, gut l. in Chlf., das ein *HJ-Salz*,  $C_{28}H_{26}ON_2 \cdot HJ$ , Smp. 217°, *HCl-Salz*, Smp. 256 bis 258°, und ein *Nitrosamin* (XV), Smp. 246°, gibt. Daneben bildet sich bei der Reduktion noch *Benzyl-i-diphenyläthylendiamin* (XVI), Smp. 90°, außerdem entstehen noch Benzyljodid, Benzoëssäure, Dibenzyl und Benzylamin.



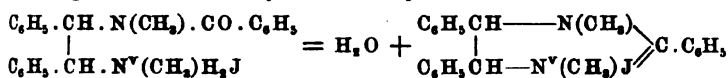
Durch Na in sd. Amylalkohol geht die Verb.  $C_{21}H_{18}(C_7H_7)_2ON_2$  in *s-Dibenzyl-i-diphenyläthylendiamin*, Smp. 150,5°, über, das mit der von Grossmann erhaltenen Verb. identisch ist. Durch Schmelzen mit KOH entsteht aus der Verb.  $C_{21}H_{18}(C_7H_7)_2ON_2$  ebenfalls das *Diamin*, Smp. 150,5°. Daneben bildete sich etwas Benzyllophin und ein Harz, aus welchem sich eine Verb.  $C_{28}H_{24}ON_2$ , prismatische Kristalle, Smp. 127 bis 128°, isolieren ließ, deren Konstitution noch nicht festgestellt worden ist. Bei der Oxydation der Verb.  $C_{21}H_{18}(C_7H_7)_2ON_2$  mit  $CrO_3$  und HCl in Eisessiglg. entsteht das *Benzoylbenzyl-i-diphenyläthylendiamin* (XVII), Smp. 218°. In der Mutterlauge wurde noch eine Verb., Smp. 127°, aufgefunden, deren Menge nicht zur Analyse ausreichte. Beim Erhitzen der Verb.  $C_{21}H_{18}(C_7H_7)_2ON_2$  für sich entstehen Lophin und Benzyllophin. Um nachzuweisen, daß das Grossmannsche *s-Dibenzyl-i-diphenyläthylendiamin* symmetrisch konstituiert ist, wurde das *Dinitrosoderivat* (XVIII), Smp. 233°, dargestellt. Mit Benzoylchlorid gibt das Diamin *s-Dibenzoyldibenzyl-i-diphenyläthylendiamin* (XIX), Smp. 268°, und, schwieriger, das *Mono-benzoyl-s-dibenzyl-i-diphenyläthylendiamin* (XX), Smp. 139,5°, welches mit der von Claus und Elbs als „Dibenzylamarin“ bezeichneten Verb. identisch ist. Das *Chloroplatinat* hat die Zus.  $[C_{21}H_{18}(C_7H_7)_2ON_2]_2 \cdot H_2PtCl_6$ .



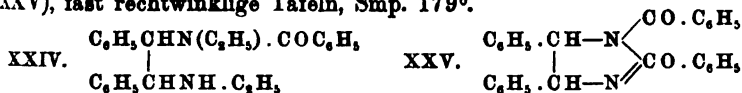
B. *Dimethyl-derivate*. Das *Dimethylamaroniumjodid* (XXI), glänzende Oktaeder, Smp. 247°, wurde nach dem Verfahren von Elbs dargestellt.



Durch Erwärmen dieser Verb. mit alkoh. KOH wurde das *Benzoyl-s-dimethyl-i-diphenyläthylendiamin* (XXII), Smp. 145°, erhalten, welches Claus und Elbs für Dimethylamarin hielten. Sein *Chloroplatinat*,  $[\text{C}_{21}\text{H}_{18}(\text{CH}_3)_2 \text{ON}_2]_2\text{PtCl}_6$ , gelbes Pulver, Smp. 183°. Das *HJ-Salz*, prismatische Kristalle, Smp. 200°. Erhitzt man das trockene HJ-Salz auf 210 bis 220°, so geht es in Dimethylamaroniumjodid über nach der Rk.



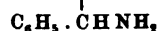
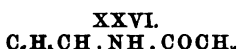
C. *Diäthyl-derivate*. Das *Diäthylamaroniumjodid* (XXIII) wurde, mit einigen Abänderungen, nach den Angaben von Borodin dargestellt. Glänzende Kristalle, Smp. 203° (nach Borodin 200 bis 210°). Durch Erwärmen mit alkoh. KOH wurde aus dem quaternären Jodid das *Benzoyl-s-diäthyl-i-diphenyläthylendiamin* (XXIV), Nadeln, Smp. 125°, erhalten, während Borodin diese Verb. als Diäthylamarin betrachtete und den Smp. 110 bis 115° angibt. *Benzoylamarin* und die angeblichen *Diacylamarine*. Aus Amarin und Benzoylchlorid entsteht das *Benzoylamarin* (XXV), fast rechtwinklige Tafeln, Smp. 179°.



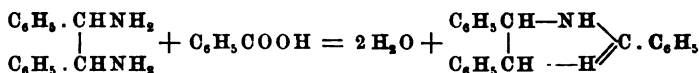
Durch wäss. A. und Säuren wird es in das s-Dibenzoyl-i-diphenyläthylendiamin hydrolysiert. Durch Einw. von Benzoylchlorid auf in Ä. gelöstes Amarin erhielt Bohrmann<sup>1)</sup> eine Verb., welche er als „Amarinbenzoylchlorid“ bezeichnete, welche beim Stehen in alkoh. Lsg. in eine in A. unl. Substanz übergeht, die er als Amarin betrachtete, in dem 2 H-Att. durch Benzoyl und Äthoxyl ersetzt worden sind:  $\text{C}_{21}\text{H}_{16}(\text{C}_6\text{H}_5\text{CO})(\text{OC}_2\text{H}_5)_2\text{N}_2$ . Vff. zeigen aber, daß diese Verb. das schon mehrfach erwähnte s-Dibenzoyl-i-diphenyläthylendiamin ist. Ebenso erwies sich die von demselben Forscher als Diacetylamarin aufgefaßte Verb., Smp. 268°, als *Acetylbenzoyl-i-diphenyläthylendiamin* (XXVI), Smp. 316°. *Isoamarin*. Als beste Methode zur Darst. des Isoamarins empfehlen die Vff. das Erhitzen von wasserfrei gemachtem Amarin mit metallischem Na auf 190 bis 200°. Das entstehende Na-Derivat wird dann durch Essigsäure zersetzt. Noch einfacher ist das Erhitzen von HCl-Amarin auf 340° während 1 Min., am besten in einer atm. von HCl. Die Bestimmung des Molekulargewichts ergab, daß Isoamarin isomer und nicht polymer mit dem Amarin ist. Durch Reduktion des Isoamarins durch Na in kochendem A. wurde, nach der Hydrolyse mittels verd.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , das r-Diphenyläthylendiamin gewonnen, welches mit dem durch Reduktion des  $\alpha$ -Benzildioxims erhaltenen identisch ist, was noch durch Vergleich der Carbamate, Smp. 10 bis 133° unter Gasentw. (nach Feist Smp. 106°, was aber nicht

<sup>1)</sup> J. pr. Chem. [2] 27, 300; JB. f. 1883, S. 736.

richtig ist, denn da sintert das Carbatat bloß zusammen), bewiesen wurde. Vom Carbatat wurden mehrere Salze dargestellt.



Das *Chlorhydrat*, prismatische Nadeln, Smp. 253 bis 254° (nach Feist 248). Das *Pikrat*, mikroskopische, orangegelbe Nadeln, Smp. 220°. Das *Dibenzoylderivat* (XXVII), weißes Pulver, Smp. 286 bis 287°. Erhitzt man das Carbatat des *r*-Diphenyläthylendiamins mit Benzoesäure so lange, bis die CO<sub>2</sub> ganz weggeht, und erhöht dann die Temperatur auf 180°, bei der man sie während 15 Min. behält, so entsteht Isoamarin nach der Rk.



Aus dem *i*-Diphenyläthylendiamin läßt sich das Amarin auf diese Weise nicht erhalten. Vf. zeigten, daß die Angabe von Feist und Arnstein<sup>1)</sup>, nach welcher sie beim Erhitzen von *s*-Dibenzoyl-*r*-diphenyläthylendiamin auf 260° in einem Strom von gasförmigem HCl ein anderes Isoamarin, Smp. 175°, erhalten haben, nicht richtig ist. Das auf diese Weise erhaltene Isoamarin unterscheidet sich durchaus nicht vom Isoamarin, Smp. 198°. Vf. wiederholten ferner die Versuche von Ekman<sup>2)</sup> und erhielten durch Erhitzen von HCl-Hydrobenzamid auf 240° in einem Strom von HCl Isoamarinchlorhydrat. Daneben wurden noch Lophin, Tetraphenylazin, C<sub>28</sub>H<sub>20</sub>N<sub>2</sub>, und vielleicht auch Kyaphenin erhalten. — Bei der Einw. von HNO<sub>2</sub> auf das Grossmannsche Diphenyläthylendiamin, Smp. 120 bis 121°, entsteht als Zwischenprod. *Isodiphenylhydroxäthylamin* (XXVIII), kurze Prismen, Smp. 125°, dessen *Chloroplatinat* bei 226° schm. Als Endprod. bildet sich *Hydrobenzoin*, das an seinem Smp. sowie am Smp. seines *Dibenzoats* erkennbar war. Ihm war etwas Isohydrobenzoin beigemengt. Man kann also die stereochemische Verwandtschaft zwischen den  $\alpha\beta$ -Diphenyläthylendiaminen, den  $\alpha\beta$ -Diphenylhydroxäthylaminen und den  $\alpha\beta$ -Diphenylglycolen folgendermaßen zusammenfassen. Das *r*-Diphenyläthylendiamin von Feist, Smp. 90 bis 92°, und *Isohydrobenzoin* besitzen unzweifelhaft dieselbe Konfiguration. Folglich müssen dem Grossmannschen Diphenyläthylendiamin, Smp. 120 bis 121°, und dem Hydrobenzoin die entsprechenden Mesokonfigurationen zugeschrieben werden. Was aber die Zwischenstufen, das Isodiphenylhydroxäthylamin und Diphenylhydroxäthylamin, anbelangt, so muß ihre Struktur vorläufig als unsicher gelten. Wahrscheinlich ist die Annahme von Erlenmeyer jun., daß das Isodiphenylhydroxäthylamin das Mittelglied zwischen *r*-Diphenyläthylendiamin und Isohydrobenzoin sei, richtig. Lw.

H. Lloyd Snape. Racemische und optisch-aktive Formen des Amarins<sup>3)</sup>. — Vf. versuchte zunächst vergebens, Isoamarin nach folgenden vier Verfahren zu erhalten: 1. durch Erhitzen von Hydrobenzamid auf

<sup>1)</sup> Ber. 28, 3177; JB. f. 1895, S. 2275. — <sup>2)</sup> Ann. Chem. 112, 151; JB. f. 1859, S. 317. — <sup>3)</sup> Chem. Soc. J. 77, 778—788.

eine höhere Temperatur als die, bei welcher es sich in Amarin verwandelt; 2. durch Erhitzen einer alkoh. Lsg. von Hydrobenzamid in zugeschmolzenen Röhren auf 120° bei Ggw. einer geringen Menge von KCN; 3. durch die Einw. von NH<sub>3</sub> auf Benzaldehyd in alkoh. Lsg. in Ggw. von KCN; 4. durch die Einw. von NH<sub>3</sub> auf Benzaldehyd und Benzoin in alkoh. Lsg. Er stellte es schließlich dar, nach dem Verfahren von Japp und Moir<sup>1)</sup>, durch Erhitzen von Amarin mit Na. Um nachzuweisen, daß Isoamarin bloß eine NH-Gruppe besitzt, wurde versucht, eine NO-Verb. darzustellen. Das gelang aber nicht. Zwar wurde eine weiße, kristallinische Substanz erhalten, die aber offenbar ein Gemisch der NO-Verb. mit dem Nitrit und Nitrat der Base war. Ebensowenig konnten reine Methyl- und Äthylderivate erhalten werden. Durch Einw. von Acetylchlorid wurde eine sehr geringe Menge des *Acetylderivats*, gut ausgebildete, sechsseitige Prismen, Smp. 144 bis 145°, erhalten. HNO<sub>3</sub> wirkt zweifellos auf das Isoamarin ein, ein homogenes Prod. konnte aber nicht erhalten werden. — Vf. beschreibt nun die Versuche, welche ihn dazu führten, die Annahme von Japp und Moir (vgl. vorstehendes Referat) zu bestätigen, wonach *Amarin* das *cis*-(*meso*-)Diphenylderivat und das *Isoamarin* die *trans*-(*racemische*) Form ist. Durch Weinsäure wurde das Isoamarin in *d*- und *l*-Komponenten gespalten. Die *Tartrate* haben die Zus. C<sub>21</sub>H<sub>18</sub>N<sub>2</sub>.C<sub>4</sub>H<sub>6</sub>O<sub>6</sub>.2H<sub>2</sub>O. Das Rotationsvermögen des *d*-*Tartrats* ist im 90%igen A. bei 13° je nach der Reinheit des Materials  $[\alpha]_D + 94,44^\circ$  ( $c = 1,65$ ) und  $[\alpha]_D + 95,62^\circ$  ( $c = 1,56$ ), des *l*-*Tartrats*  $[\alpha]_D - 71,94^\circ$  ( $c = 4,01$ ) und  $[\alpha]_D - 65,03^\circ$  ( $c = 3,71$ ). Erhitzt man die Tartrate langsam auf 100°, so ändert sich das *l*-Tartrat schon tief unter 100°, was beim *d*-Isomeren nicht der Fall ist. Erhitzt man die wasserfreien Anhydride weiter, so verhalten sich beide Isomeren gleichmäßig: bei 180° sintern sie zusammen, bei 186° verwandeln sie sich in eine zähe Masse und zers. sich unter Gasentw. bei 187°. Bei der Bestimmung des Rotationsvermögens der freien Basen wurden folgende Zahlen gefunden. In 90%igem A. die *d*-Base  $[\alpha]_D + 42,44^\circ$  ( $c = 1,08$ );  $+ 46,61^\circ$  ( $c = 1,43$ );  $+ 55,00^\circ$  ( $c = 1,50$ ), aber nach 3 Stdn.  $+ 41,66^\circ$ ; die *l*-Base  $[\alpha]_D - 67,11^\circ$  ( $c = 1,49$ ), aber nach mehreren Stunden  $- 28,94^\circ$ ;  $31,77^\circ$  ( $c = 1,39$ ), aber nach mehreren Stunden praktisch unverändert. In Äthylacetatlsg. wurden die Zahlen gefunden: *d*-Base  $[\alpha]_D = 62,02^\circ$  ( $c = 4,81$ ), nach 4 Stdn. praktisch unverändert; *l*-Base  $[\alpha]_D - 50,03^\circ$  ( $c = 4,93$ ), nach 7 Stdn. konstant  $- 58,65^\circ$ ;  $- 48,33^\circ$  ( $c = 4,88$ ), nach 6 $\frac{1}{2}$  Stdn. konstant  $61,30^\circ$ . Mithin ist das Rotationsvermögen der Basen in diesem Lösungsmittel praktisch, nach dem Konstantwerden, dasselbe. Daraus folgt, daß das Isoamarin die *racemische* Form oder ein *d-l*-Gemisch der beiden Isomeren ist. Es wurde ferner gefunden, daß eine gesättigte Lsg. des Isoamarins bei 14° in 90%igem A. 1,24 Proz. der Base enthält, während gesättigte Lsgg. die *d*- und *l*-Base, 3,01 Proz. bzw. 3,05 Proz., enthielten. Der Smp. des Isoamarins ist 198°, der der *d*-Base 175 bis 176°, der der *l*-Base 174 bis 175°. Das spez. Gew. des Isoamarins ist 1,16, das der optisch-aktiven Basen 1,12. Die Kristallform des Isoamarins ist orthorhombisch, spenoidalhemiedrisch. Beim Vermischen von konz. Lsgg. der *d*- und *l*-Base in 90%igem A. wurde Isoamarin erhalten. Lsgg. von

<sup>1)</sup> Chem. Soc. J. 77, 637; dieser JB., S. 1491.

d- und l-Isoamarin in A. wurden während mehrerer Stunden auf 100°, 160° und 200° erhitzt, ohne dabei aber racemisiert zu werden. *Lw.*

Francis R. Japp und James Moir. Isoamarin<sup>1)</sup>. — In einer früheren Mitteilung<sup>2)</sup> zeigten die Vff., daß sowohl das gewöhnliche *Amarin* als das *Isoamarin* von Snape und Broocke, Smp. 198°, dieselbe Struktur,  $C_6H_5CH-NH \begin{smallmatrix} \diagup \\ \diagdown \end{smallmatrix} C.C_6N_6$ , besitzen und sich nur durch ihre Konfiguration unterscheiden: das erstere ist die Meso-, das letztere die racemische Form. Die Richtigkeit dieser Ansicht wurde durch Erhitzen von r-Diphenyläthylendiamin mit Benzoëssäure und Spaltung in die enantiomorphen Isomeren durch Snape<sup>3)</sup> bewiesen. Feist und Arnstein<sup>4)</sup> jedoch behaupten, daß sie beim Erhitzen von s-Dibenzoyl-r-Diphenyläthylendiamin in einem Strom von gasförmigem HCl ein Isoamarin, Smp. 175°, erhalten haben, dessen Struktur mit der des vorhin erwähnten identisch ist. Da eine dritte Konfiguration — abgesehen von den getrennten enantiomorphen Formen, von denen hier keine Rede sein kann — der Theorie widerspricht, so beschlossen die Vff., diese Verb. noch einmal zu untersuchen. Sie fanden nun, daß die Verb. nicht bei 175°, sondern bei 198° schm. und daß sie in jeder Beziehung identisch mit dem Isoamarin von Snape und Broocke ist. Die Untersuchung wird fortgesetzt. *Lw.*

A. Gallinek. Über Amidomethylnaphtimidazolsulfosäure<sup>5)</sup>. — Meldola und Streatfield<sup>6)</sup> führten das Dinitroacet- $\alpha$ -naphtalid durch Reduktion in die Anhydrobasis, das  $\alpha_2$ -Amido- $\mu$ -methyl- $\alpha_1\beta_1$ -naphtimidazol,  $NH_2.C_{10}H_6 < \begin{smallmatrix} NH \\ N \end{smallmatrix} \geq CCH_3$ , über, beschrieben aber die Base als so unbeständig, daß ihre Abscheidung nicht gelingen wollte. Vf. fand dagegen, daß, wenn man vom gründlich gereinigten, z. B. mit Eisessig anhaltend gewaschenen Dinitroacetnaphtalid ausgeht, die Base in sehr stabilem Zustande erhalten wird und sowohl selbst als in Form ihres Sulfats kristallisiert erhalten werden kann. Beim Sulfieren geht die Base in eine Amidomethylnaphtimidazolsulfosäure über. Merkwürdigerweise verhalten sich sowohl die Base als ihre Sulfosäure nicht wie Amidonaphtalinverb. mit dem einen Auxochrom der  $NH_2$ -Gruppe, sondern wie gewisse Amidonaphtolverb., was wahrscheinlich dadurch zu erklären ist, daß die  $NH$ -Gruppe im Imidazolkern, ähnlich der  $OH$ -Gruppe in den Amidonaphtolverb., als zweites Auxochrom fungiert. Bei der Kuppelung mit Tetrazoverb. geben sie nicht rote Töne, sondern schwarze und tiefblaue Nuancen. Die Sulfosäure des Amidomethylnaphtimidazols entspricht der Zus.  $SO_3H.(NH_2).C_{10}H_6 < \begin{smallmatrix} NH \\ N \end{smallmatrix} \geq CCH_3 + H_2O$ . Es wurden von ihr die folgenden Salze dargestellt: *Ca-Salz* in einer schwer l. und ll. Modifikation, die ineinander übergehen, *Na-* und *Ba-Salz*. Beim Diazotieren gibt die Sulfosäure eine Diazoverb., welche beim Verkochen mit verd.  $H_2SO_4$  in eine *Oxysulfosäure* übergeht, die mit Tetrazoverb.

<sup>1)</sup> Chem. News 81, 81—82. — <sup>2)</sup> Proc. 1899, S. 211; JB. f. 1899, S. 2225. — <sup>3)</sup> Proc. 1899, S. 228; JB. f. 1899, S. 2228. — <sup>4)</sup> Ber. 28, 3177; JB. f. 1895, S. 2275. — <sup>5)</sup> Ber. 33, 2315—2317. — <sup>6)</sup> Chem. Soc. J. 51, 691; JB. f. 1887, S. 939.



ebenfalls blaue Farbstoffe liefert. Auch aus dem  $\mu$ -Phenylhomologen der Meldola-Streatfieldschen Base, welche durch Reduktion des Benzoyldinitro- $\alpha$ -naphtalids erhalten wird, entsteht eine Sulfosäure, die blaue Farbstoffe gibt. In der Amidomethylnaphtimidazolsulfosäure befindet sich die  $\text{SO}_3\text{H}$ -Gruppe vermutlich in  $\beta_2$  oder  $\beta_1$ ,  $\text{NH}_2$  in  $\alpha_2$ . *Lw.*

Raphael Meldola und Frederick William Streatfield. Notiz über Gallineks Amidomethylnaphtimidazol<sup>1)</sup>. — Gallinek<sup>2)</sup> veröffentlichte soeben eine Arbeit über eine Sulfosäure einer Anhydrobase, welche durch Reduktion von Dinitro- $\alpha$ -acetnaphtalid erhalten wird. Gallinek glaubt, daß diese Base dieselbe ist, welche die Vff. früher<sup>3)</sup> beschrieben haben, und nimmt an, daß es ihnen deswegen nicht gelungen ist, die Base in freiem Zustande zu isolieren, weil sie als Ausgangsmaterial unreines Dinitro- $\alpha$ -acetnaphtalid hatten. Vff. teilen nun mit, daß sich Gallinek irrt und daß seine Base nicht identisch, sondern isomer mit derjenigen der Vff. ist. Gallinek teilt nicht mit, was für ein Reduktionsmittel er verwendet hat, aber es scheint fast sicher, daß er die Base von Markfeldt<sup>4)</sup> in der Hand gehabt hat, der die von ihm erhaltene Verb. ebenfalls für identisch mit der der Vff. hielt. Daß sie mit ihr isomer ist, wurde erst vor kurzem bekannt und die Eigenschaften der Markfeldtschen Base wurden durch Meldola und Eynon<sup>5)</sup> näher charakterisiert. Vff. untersuchen jetzt weiter die Ursache der Isomerie. *Lw.*

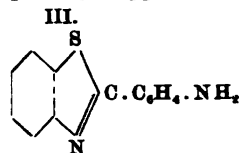
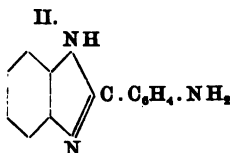
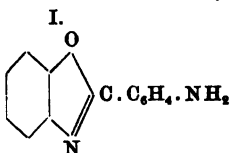
A. Gallinek in Herrschaft Krysanowitz, Post Zawisna, O.-S. Verfahren zur Herstellung schwarzer Farbstoffe auf der Faser mit substituierten Amidonaphtimidazolen. [D. R.-P. Nr. 112713]<sup>6)</sup>. — Durch Kuppeln von  $\alpha_2$ -Amido- $\mu$ -methyl- $\alpha_1\beta_1$ -naphtimidazol,  $\text{NH}_2 \cdot \text{C}_{10}\text{H}_5 < \begin{smallmatrix} \text{NH} \\ \text{NH} \end{smallmatrix} > \text{C} \cdot \text{CH}_3$ , sowie dessen Homologen oder der Amidoalphylnaphtylimidazole mit Tetrazoverbb. erhält man schwarze, sehr schwer l. oder unl. Farbstoffe. Dieselben müssen jedoch zum Zwecke der Färbung direkt auf der Faser erzeugt werden. Zu dem Behufe wird die Lsg. des schwefelsauren Salzes der erwähnten Basen in schwach erwärmter Natronlauge auf die Baumwolle geklotzt; nach dem Trocknen bedruckt man das Gewebe mit den verd. Tetrazoverbb. Das erhaltene Schwarz ist schön, völlig seife-, säure- und chlorecht. *Oett.*

### Oxazol- und Thiazolgruppe.

O. Kym. Zur Kenntnis einiger Benzazole und deren Farbstoff-derivate<sup>7)</sup>. — Vf. hat früher<sup>8)</sup> verschiedene Benzazole dargestellt, um festzustellen, welchen Einfluß die Stellung der Azogruppe in den Benzazolen auf die Farbe und die Affinität ihrer Kuppelungsprodd. zur Baumwollfaser ausübt. Jetzt beschreibt der Vf. einige Glieder dieser Reihe, welche dargestellt wurden, um ein lückenloses Vergleichsmaterial zu gewinnen. Es wurden noch die folgenden Verbb. erhalten. *p*-Nitrobenzoesäure-*o*-Nitrophenylester,  $\text{C}_6\text{H}_4(\text{NO}_2) \cdot \text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NO}_2$ , Smp. 139 bis

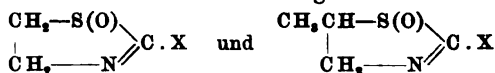
<sup>1)</sup> Chem. News 82, 265. — <sup>2)</sup> Ber. 33, 2315; vgl. vorstehendes Referat. — <sup>3)</sup> Trans. 1887, S. 691; JB. f. 1887, S. 939. — <sup>4)</sup> Ber. 31, 1174. — <sup>5)</sup> Trans. 1900, S. 1159. — <sup>6)</sup> Patentbl. 21, 1108. — <sup>7)</sup> Ber. 33, 2847—2851. — <sup>8)</sup> Ber. 2, 3532; JB. f. 1899, S. 2245.

140°, und aus ihm durch vorsichtige Reduktion das  $\alpha$ -*p*-Amidophenylbenzoxazol (I), Smp. 173 bis 174°. *p*-Nitrobenzoyl-*o*-Nitränilin,  $C_6H_4(NO_2) \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$ , Smp. 219 bis 220°, und aus ihm durch Reduktion  $\alpha$ -*p*-Amidophenylbenzimidazol (II), Smp. 235 bis 236°. Auf die Gewinnung des  $\alpha$ -*p*-Amidophenylbenzthiazols (III) wurde verzichtet, weil die Ausbeuten sehr gering waren. Sämtliche Amidobenzazole wurden diazotiert und mit  $\beta$ -Naphtholdisulfosäure und  $\alpha$ -Naphthol gekuppelt.



Es ergab sich, daß die Stellung der Azogruppe in den Benzazolen nicht von wesentlichem Einfluß auf die Affinität ihrer Kuppelungsprodd. zur Baumwollfaser ist. Immerhin färben die im  $\alpha$ -Phenylkern gekuppelten Farbstoffe Baumwolle etwas intensiver an als ihre Isomeren. Eine am  $\alpha$ -Phenylkern haftende Azogruppe erzeugt in ihren Farbstoffderivaten tiefere, blautichigere Farbentöne als eine am Benzazolkern haftende. Befindet sich je eine Azogruppe sowohl im  $\alpha$ -Phenylkern als auch im Benzazolkern, so vertieft sich der Farbenton ganz außerordentlich und es steigt auch die Affinität zur Baumwollfaser im selben Maße. *Lw.*

Fritz Saulmann. Über einige Thiazoline und Oxazoline<sup>1)</sup>. — Vf. stellte, unter Benutzung der von S. Gabriel<sup>2)</sup> angegebenen Methoden, von der  $\alpha$ - bzw.  $\beta$ -Naphthoësäure und von der *p*-Brombenzoësäure ausgehend, Thiazoline bzw. Oxazoline der allgemeinen Formeln:



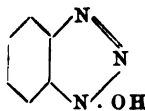
dar, wo X =  $\alpha$ - $C_{10}H_7$ ,  $\beta$ - $C_{10}H_7$  oder  $\text{Br} \cdot C_6H_4$  bedeutet. I. *Thiazoline*. Aus  $\beta$ -Naphthoësäurethiamid und Äthylenbromid entsteht beim längeren Kochen das HBr-Salz des  $\beta$ -Naphthylthiazolins,  $C_2H_4 \begin{smallmatrix} \text{S} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{N} \end{smallmatrix} \text{C} \cdot C_{10}H_7$ , aus dem durch  $NH_3$  die freie Base, Smp. 80°, gebildet wird. Man kann es auch aus Naphthoësäurethiamid und Bromäthylaminbromhydrat erhalten. Seine Salze: *Hydrobromat*,  $C_{13}H_{12}SNBr$ , Smp. 213°, und *Chloroplatinat*.  $(C_{13}H_{11}SN)_2H_2PtCl_6$ , Smp. 218°. — Aus  $\alpha$ -Naphthoësäurethiamid und Äthylenbromid bildet sich das  $\alpha$ -Naphthylthiazolin,  $C_2H_4 \begin{smallmatrix} \text{S} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{N} \end{smallmatrix} \text{C} \cdot C_{10}H_7$ , ölige Schmiere, deren *Pikrat*,  $C_{13}H_{11}NS \cdot C_6H_3N_3O_7$ , Smp. 162° hat. — Aus  $\alpha$ -Naphthoësäurethiamid und  $\beta$ -Brompropylaminbromhydrat entsteht das  $\alpha$ -Naphthyl- $\beta$ -methylthiazolin,  $\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{CH}-\text{S} \\ | \\ \text{CH}_2-\text{N} \end{array} \begin{array}{c} \diagup \\ \diagdown \end{array} \text{C} \cdot C_{10}H_7$ , Öl, das als *Chloroplatinat*,  $(C_{14}H_{13}NS)_2H_2PtCl_6$ , charakterisiert wurde. — Aus  $\beta$ -Naphthoësäurethiamid und Trimethylenchlorobromid bildet sich das  $\beta$ -Naphthylpenthiazolin,  $\text{CH}_2 \begin{smallmatrix} \text{CH}_2-\text{S} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CH}_2-\text{N} \end{smallmatrix} \text{C} \cdot C_{10}H_7$ , Smp. 82°, das ein *Pikrat*,  $C_{30}H_{16}$

<sup>1)</sup> Ber. 33, 2634—2639. — <sup>2)</sup> Ber. 24, 783; JB. f. 1891, S. 828; Ber. 29, 2609; JB. f. 1896, S. 1712.

$\text{SN}_4\text{O}_7$ , Smp.  $169^\circ$ , und ein *Chloroplatinat*,  $(\text{C}_{14}\text{H}_{13}\text{SN})_2\text{H}_2\text{PtCl}_6$ , liefert. Aus  $\alpha$ -Naphthoësäurethiamid und Trimethylenchlorobromid entsteht das  $\alpha$ -Naphthylpenthiazolin,  $\text{C}_8\text{H}_6\langle\text{S}\text{N}\rangle\text{C}\cdot\text{C}_{10}\text{H}_7$ , Smp.  $103^\circ$ , welches ein *HCl-Salz*,  $\text{C}_{14}\text{H}_{13}\text{SN}\cdot\text{HCl}$ , Smp.  $260^\circ$  unter Dunkelfärbung, und ein *Chloroplatinat*,  $(\text{C}_{14}\text{H}_{13}\text{SN})_2\text{H}_2\text{PtCl}_6$ , gibt. — Aus *p*-Brombenzoënitrid und alkoh.  $\text{NH}_4\text{SH}$  bildet sich beim Kochen *p*-Brombenzoësäurethiamid,  $\text{Br}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{CS}\cdot\text{NH}_2$ , Smp.  $145^\circ$ . Aus *p*-Brombenzoësäurethiamid und Äthylensbromid entsteht beim Kochen das *p*-Bromphenylthiazolin,  $\text{C}_2\text{H}_4\langle\text{N}\text{S}\rangle\text{C}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\text{Br}$ , Smp.  $88^\circ$ . Es liefert ein *Pikrat*,  $\text{C}_{15}\text{H}_{11}\text{SN}_4\text{O}_7\text{Br}$ , Smp.  $202^\circ$ , und ein *Chloroplatinat*,  $(\text{C}_9\text{H}_8\text{SNBr})_2\text{H}_2\text{PtCl}_6$ , Smp.  $217^\circ$  unter Zers. Beim Erhitzen von *p*-Brombenzoësäurethiamid mit  $\beta$ -Brompropylamin entsteht das *p*-Bromphenyl- $\beta$ -methylthiazolin,  $\text{C}_3\text{H}_6\langle\text{N}\text{S}\rangle\text{C}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\text{Br}$ , das ein *Pikrat*,  $\text{C}_{16}\text{H}_{13}\text{SN}_4\text{O}_7\text{Br}$ , Smp.  $182^\circ$ , und ein *Chloroplatinat*,  $(\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{SNBr})_2\text{H}_2\text{PtCl}_6$ , liefert. II. *Oxazoline*. Bromäthylaminbromhydrat und  $\beta$ -Naphthoësäurechlorid liefern das  $\beta$ -Naphthoësäurebromäthylamid,  $\text{C}_{10}\text{H}_7\cdot\text{CO}\cdot\text{NH}\cdot\text{C}_2\text{H}_4\text{Br}$ , Smp.  $152^\circ$ , welches beim Umschütteln mit alkoh.  $\text{KOH}$  in das  $\beta$ -Naphthylloxazolin,  $\text{C}_2\text{H}_4\langle\text{N}\text{O}\rangle\text{C}\cdot\text{C}_{10}\text{H}_7$ , schmierige Masse, übergeht. Letzteres liefert ein *Bichromat*,  $(\text{C}_{13}\text{H}_{11}\text{NO})_2\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ . — Das  $\alpha$ -Naphthoësäurebromäthylamid,  $\text{C}_{10}\text{H}_7\cdot\text{CO}\cdot\text{NH}\cdot\text{C}_2\text{H}_4\text{Br}$ , Smp.  $97^\circ$ , bildet sich analog der  $\beta$ -Verb. Es verwandelt sich, analog der  $\beta$ -Verb., in  $\alpha$ -Naphthylloxazolin,  $\text{C}_{13}\text{H}_{11}\text{NO}$ , Smp.  $50^\circ$ , das ein *Bichromat*,  $(\text{C}_{13}\text{H}_{11}\text{NO})_2\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ , und *Chloroplatinat*,  $(\text{C}_{13}\text{H}_{11}\text{NO})_2\text{H}_2\text{PtCl}_6$ , liefert. — Aus  $\beta$ -Brompropylaminbromhydrat und  $\beta$ -Naphthoësäurechlorid entsteht das  $\beta$ -Naphthoësäure- $\beta$ -brompropylamid,  $\text{C}_{10}\text{H}_7\cdot\text{CO}\cdot\text{NH}\cdot\text{C}_3\text{H}_6\text{Br}$ . Durch alkoh.  $\text{KOH}$  verwandelt es sich in  $\beta$ -Naphthyl- $\beta$ -Methylloxazolin,  $\text{C}_3\text{H}_6\langle\text{N}\text{O}\rangle\text{C}\cdot\text{C}_{10}\text{H}_7$ , rötliche Schmiere, die ein *Pikrat*,  $\text{C}_{14}\text{H}_{13}\text{NO}\cdot\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_3\text{O}_7$ , Smp.  $197^\circ$ , und ein *Chloroplatinat*,  $(\text{C}_{14}\text{H}_{13}\text{NO})_2\text{H}_2\text{PtCl}_6$ , Smp.  $209^\circ$ , gibt. Analog der  $\beta$ -Verb. wurde das  $\alpha$ -Naphthoësäure- $\beta$ -brompropylamid,  $\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{NOBr}$ , Smp.  $100^\circ$ , dargestellt, das in ein flüssiges  $\alpha$ -Naphthyl- $\beta$ -methylloxazolin verwandelt wurde. Letzteres gibt ein *Pikrat*,  $\text{C}_{14}\text{H}_{13}\text{NO}\cdot\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_3\text{O}_7$ , Smp.  $170^\circ$ , und ein *Chloroplatinat*,  $(\text{C}_{14}\text{H}_{13}\text{NO})_2\text{H}_2\text{PtCl}_6$ , Smp.  $197^\circ$ . *Lw.*

### Triazol-, Thiodiazolgruppen.

Th. Zincke und Ph. Schwarz. Über Azimidole<sup>1)</sup>. — Zincke hat schon früher<sup>2)</sup>, ebenso wie Nietzki und Braunschweig<sup>3)</sup>, festgestellt, daß *o*-Nitrohydrazine beim Behandeln mit Alkali unter Wasserabspaltung Verbb. vom Säuretypus liefern, die sie *Azimidole* nennen und denen sie nebenstehende Formel zuweisen. Die Azimidole sind hiernach Stickstoffoxyderivate der Azimide, sie lassen sich

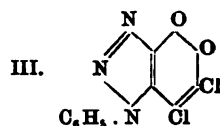
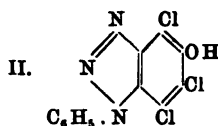
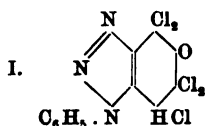


<sup>1)</sup> Ann. Chem. 311, 329—340. — <sup>2)</sup> Ber. 28, 329; JB. f. 1895, S. 2597. — <sup>3)</sup> Ber. 27, 3381; JB. f. 1894, S. 2000.

in der Tat in Azimidoverbb. überführen. Untersucht wurden das *Benzazimidol* und das *Toluolazimidol* aus 1,3,4-Nitrotolyhydrazin. Diese beiden sind starke Säuren, die beim Kochen Rohrzucker leicht invertieren. Benzolazimidol gibt bei der Reduktion (mit JH) Azimidobenzol in Form seines Polyjodids und mit  $\text{KMnO}_4$  wie letzteres *Azimidoäthylendicarbonsäure*,  $\text{N} \begin{smallmatrix} \text{N} \\ \text{N} \end{smallmatrix} \begin{smallmatrix} \text{---} \text{C} \text{---} \text{COOH} \\ \text{---} \text{OH} \text{---} \text{C} \text{---} \text{COOH} \end{smallmatrix}$ , deren Überführung in das einfache

Azimidol,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_3\text{O}$ , nicht gelang. — Experimenteller Teil. *Benzolazimidol*. o-Nitrophenylhydrazin oder dessen HCl-Salz wird mit wenig  $\text{H}_2\text{O}$  und 25 Proz. KOH bis zur Lsg. versetzt. Die rote Lsg. wird dann angesäuert.  $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_3\text{O}$ , Smp.  $157^\circ$ . *Pb-Salz*, farblose Blättchen (aus W.). *Ag-Salz* amorph. Durch Einw. von Acetylchlorid auf Benzolazimidol entsteht wahrscheinlich das *Chlorid*,  $\text{C}_6\text{H}_4\text{N}_3\text{Cl}$ ; durch Einw. von Cl wurden Chlorierungsprodd. erhalten, deren Formel nicht genau festgestellt werden konnte. Zur Überführung in die *Azimidoäthylendicarbonsäure* wurde das Benzolazimidol in verd. KOH-Lsg mit  $\text{KMnO}_4$  oxydiert, überschüssiges  $\text{KMnO}_4$  entfernt,  $\text{MnO}_2$  abfiltriert, mit  $\text{NO}_2\text{H}$  angesäuert und die Säure mit  $\text{NO}_2\text{Ag}$  ausgefällt; aus dem Ag-Salz wurde die Säure durch HCl abgeschieden.  $\text{C}_4\text{H}_5\text{O}_5\text{N}_3 + 2\text{H}_2\text{O}$ , Smp.  $92^\circ$ ,  $\text{C}_4\text{H}_5\text{O}_5\text{N}_3$ , Smp.  $150^\circ$ . Ba-Salz. Primäres K-Salz,  $\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_5\text{N}_3\text{K} + \text{H}_2\text{O}$ . Sekundäres Ag-Salz,  $\text{C}_4\text{HO}_5\text{N}_3\text{Ag} + \text{H}_2\text{O}$ . Sekundäres  $\text{NH}_4$ -Salz,  $\text{C}_4\text{H}_5\text{N}_5\text{O}_5$ . *Toluolazimidol* aus 1,3,4-Nitrotolyhydrazin durch Alkali,  $\text{C}_7\text{H}_7\text{ON}_3$ , Smp.  $176^\circ$ . Ag-Salz amorph, Pb-Salz kristallisiert aus W. *Schm.*

Th. Zincke und E. Petermann. Über Ketochloride und Chinone des Phenylazimidobenzols<sup>1)</sup>. — Vf. gingen von dem Phenylazimidonitrobenzol (aus o-p-Dinitrochlorbenzol) aus, welches durch Reduktion und nachherige Chlorierung des entstandenen Phenylazimidobenzols das *Phenylazimidopentachlorketotetrahydrobenzol* (I) gibt.

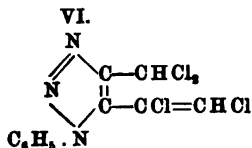
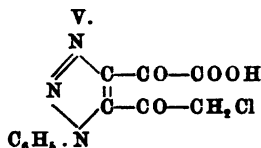


Dieses liefert durch HCl-Abspaltung *Phenylazimidotetrachlorketotetrahydrobenzol* und geht durch Reduktion in *Phenylazimidotrichlorphenol* (II) über; durch Behandeln mit Cl wird II wieder in das Tetrachlorketochlorid verwandelt; durch Reduktion von I entsteht ein Gemisch von II und *Phenylazimidodichlorphenol*. Phenylazimidotrichlorphenol und das Tetrachlorketochlorid liefern bei der Oxydation *Phenylazimidodichloro-o-chinon* (III), das mit o-Phenylendiamin unter Azinbildung, mit Anilin unter Diphenylaminbildung reagiert; durch Einw. von Sodalsg. bildet sich *Phenylazimidomonochloroxy-p-chinon* (IV). Letzteres liefert mit  $\text{NO}_2\text{H}$  *Phenylazimidotetraketotetrahydrobenzol*, das durch Sodalsg. in Phenylazimidodioxy-p-chinon übergeht. Das Tetraketon reagiert mit o-Phenylendiamin unter Diazinbildung, der Körper IV unter Eurhodolbildung. Der Körper IV gibt mit Cl *Phenylazimidodichlortriketotetrahydrobenzol*, das beim Behandeln mit  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  unter  $\text{H}_2\text{O}$ -Aufnahme in

<sup>1)</sup> Ann. Chem. 313, 251—298.

die Säure V übergeht; durch Oxydation entsteht aus dieser  $\alpha$ - $\delta$ -Diketomonocarbonsäure die *Phenylazimidoäthylendicarbonsäure* von Michael<sup>1)</sup>.

Der Körper I liefert mit NaOH und  $\text{Ca} \begin{smallmatrix} \text{OCl} \\ \text{Cl} \end{smallmatrix}$  eine Monocarbonsäure,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_2\text{Cl}_4 \cdot \text{N}_2\text{C}_6\text{H}_5$ , die unter  $\text{CO}_2$ -Abspaltung in *n*-Phenylimido-1,2-diazol-3-dichlormethyl-4-dichloräthylen übergeht (VI).

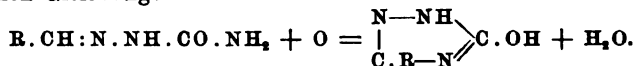


Letzteres liefert wie obige Säure mit  $\text{KMnO}_4$  Phenylazimidoäthylendicarbonsäure, die auch bei der Einwirkung von alkalischer  $\text{Ca}(\text{OCl})\text{Cl}$ -Lsg. auf das Tetrachlorketochlorid, auf Körper III, auf IV, II und auf Phenylazimidodichlortrieketotetrahydrobenzol entsteht. Die Phenylazimidoäthylendicarbonsäure gibt beim Erhitzen *n*-Phenylimino-1,2-diazol. Experimenteller Teil. 2-Amido-4-nitrodiphenylamin,  $\text{C}_{12}\text{H}_{11}\text{O}_2\text{N}_3$ , Smp. 122 bis 123°. Acetylverb.,  $\text{C}_{14}\text{H}_{13}\text{O}_3\text{N}_3$ , Smp. 173 bis 174°. Phenylazimidonitrobenzol,  $\text{C}_{12}\text{H}_8\text{O}_2\text{N}_4$ , Smp. 167°. Phenylazimidoamidobenzol,  $\text{C}_{13}\text{H}_{10}\text{N}_4$ , Smp. 159°. Acetylverb.,  $\text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{ON}_4$ , Smp. oberhalb 250°. Phenylazimidopentachlorketotetrahydrobenzol,  $\text{C}_{12}\text{H}_5\text{ON}_5\text{Cl}_5$ , Smp. 128 bis 129°. Phenylazimidotetrachlorketodihydrobenzol,  $\text{C}_{12}\text{H}_5\text{ON}_3\text{Cl}_4$ , Smp. 173 bis 174°. Phenylazimidodichlorphenol,  $\text{C}_{12}\text{H}_7\text{N}_2\text{OCl}_2$ , Smp. 177 bis 178°. Phenylazimidotrichlorphenol,  $\text{C}_{12}\text{H}_5\text{OCl}_3\text{N}_2$ , Smp. 227° unter Zers. Acetylverb.,  $\text{C}_{14}\text{H}_5\text{O}_2\text{N}_3\text{Cl}_3$ , Smp. 128°. Phenylazimidodichlor-o-chinon,  $\text{C}_{12}\text{H}_5\text{O}_2\text{N}_2\text{Cl}_2$ , Smp. 210° unter Zers. Phenylazimidoanilidodichloroxychinon,  $\text{C}_{18}\text{H}_{11}\text{O}_2\text{N}_4\text{Cl} + \text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$ , Smp. zwischen 130 und 140° unter Zers. Azin des Phenylazimidodichlor-o-chinons,  $\text{C}_{18}\text{H}_9\text{N}_5\text{Cl}_2$ , Smp. oberhalb 250°. Phenylazimidodichlorbrenzkatechin,  $\text{C}_{12}\text{H}_7\text{O}_2\text{N}_3\text{Cl}_2$ , Smp. 217° unter Zers. Diacetylverb.,  $\text{C}_{16}\text{H}_{11}\text{O}_4\text{N}_3\text{Cl}_2$ , Smp. 187°. Phenylazimido-monochlorbrenzkatechin,  $\text{C}_{12}\text{H}_5\text{O}_2\text{N}_3\text{Cl}$ , Smp. 213 bis 214° unter Zers. Phenylazimidomonochloroxy-p-chinon,  $\text{C}_{12}\text{H}_5\text{O}_3\text{N}_3\text{Cl}$ , Smp. 223° unter Zers. Monoacetylverb.,  $\text{C}_{14}\text{H}_8\text{O}_4\text{N}_3\text{Cl}$ , Smp. 135 bis 136°. Anilinverb.,  $\text{C}_{18}\text{H}_{13}\text{O}_5\text{N}_4\text{Cl}$ , Smp. 180° unter Zers. Eurhodolverb.,  $\text{C}_{18}\text{H}_{10}\text{ON}_5\text{Cl}$ , zers. sich über 200°. Phenylazimidotetraketotetrahydrobenzol,  $\text{C}_{12}\text{H}_5\text{O}_4\text{N}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , Smp. 175° unter Zers. Diazin des Tetraketons,  $\text{C}_{24}\text{H}_{18}\text{N}_7$ , Smp. über 260°. — Phenylazimidodioxy-p-chinon,  $\text{C}_{12}\text{H}_7\text{O}_4\text{N}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , Smp. etwa 254° unter Zers. Phenylazimidodichlortrieketotetrahydrobenzol,  $\text{C}_{12}\text{H}_7\text{O}_4\text{N}_3\text{Cl}_2$ , Smp. 150 bis 151° unter Zers. Zugehöriges Azin,  $\text{C}_{18}\text{H}_9\text{ON}_5\text{Cl}_2$ , Smp. 238° unter Zers. Monocarbonsäure,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}_4\text{O}_2 \cdot \text{N}_2\text{C}_6\text{H}_5 = \text{C}_{12}\text{H}_7\text{O}_2\text{N}_2\text{Cl}_4$ , Smp. 148°. Methylester,  $\text{C}_{13}\text{H}_9\text{O}_2\text{N}_2\text{Cl}_4$ , Smp. 124°. Phenylazimidoäthylendicarbonsäure,  $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{O}_4\text{N}_2$ , Smp. 147 bis 148° unter Zers. Dimethylester,  $\text{C}_{12}\text{H}_{11}\text{O}_4\text{N}_2$ , Smp. 127°. *n*-Phenylimino-1,2-diazol-3-dichlormethyl-4-dichloräthylen,  $\text{C}_{11}\text{H}_7\text{N}_2\text{Cl}_4$ , Smp. 95 bis 96°.  $\alpha\delta$ -Diketomonocarbonsäure,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{O}_4\text{Cl}_2 = \text{C}_{12}\text{H}_7\text{O}_4\text{N}_3\text{Cl}_2$ , mp. 130° unter Zers. Zugehöriges Dihydrazon,  $\text{C}_{24}\text{H}_{18}\text{O}_2\text{N}_7\text{Cl}$ , zers. sich oberhalb 110°.

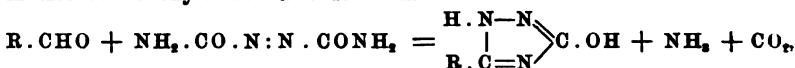
Schm.

<sup>1)</sup> J. pr. Chem. [2] 48, 94; JB. f. 1893, S. 1921.

George Young und Ernest Witham. C-Derivate des Hydroxytriazols<sup>1)</sup>. — Vff. beschreiben zwei Methoden zur Darst. dieser Verbb. Die eine besteht in der Oxydation von Semicarbazonen nach der allgemeinen Gleichung:



Es wurden solche Substanzen verwendet, bei denen  $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$ ,  $m\text{-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4$ ,  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH} = \text{CH}'$ . Die andere Methode beruht auf der Kondensation aromatischer Aldehyde mit Azodicarbamid:



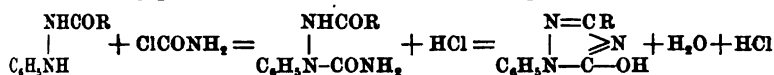
analog der Einw. von Benzaldehyd auf Phenylazocarbamid<sup>2)</sup>. Dabei wird die Carbamidgruppe freiwillig abgespalten. Wenn bei beiden Methoden R dieselbe Gruppe bedeutet, so erhält man nicht, wie erwartet, isomere, sondern in beiden Fällen wahrscheinlich identische Hydroxytriazole. Die Prodd. haben die allgemeinen Eigenschaften der Hydroxytriazole; als schwache Säuren sind sie leicht l. in Alkali mit roter Farbe, als schwache Basen l. in konz. Mineralsäuren. *c-Phenylhydroxytriazol*,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{ON}_3$ , aus Benzalsemicarbazone durch  $\text{FeCl}_3$  in alkoh. Lsg. unter Druck bei 125 bis 130°. Weiße kristallinische Schuppen, Smp. 321 bis 322°. ll. in heißem A. Gibt ein Mono- und ein Di-Silbersalz,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{ON}_3\text{Ag}$  und  $\text{C}_6\text{H}_5\text{ON}_3\text{Ag}_2$ , weiße Niederschläge. — *Monoacetylderivat*,  $\text{C}_{10}\text{H}_5\text{O}_2\text{N}_3$ , flache, glänzende, farblose Nadeln, Smp. 248°, ll. in A., wl. in Ä. — Dasselbe *Phenylhydroxytriazol* wurde erhalten durch Erhitzen von Azodicarbamid und Benzaldehyd mit  $\text{FeCl}_3$  und A. in einer geschlossenen Röhre auf 130°. Smp. 321 bis 322°. Dargestellt: Die beiden Silbersalze und Acetylverb. *c-m-Nitrophenylhydroxytriazol*,  $\text{C}_8\text{H}_5\text{O}_3\text{N}_4$ , aus m-Nitrobenzalsemicarbazone einerseits, aus m-Nitrobenzaldehyd und Azodicarbamid andererseits, Smp. 304°, kleine gelbe Klümpchen aus verd. A., mikroskopische Tafeln oder Nadeln aus Eisessig; l. in heißem A., unl. in W., Ä., Bzl. — *Ag-Salze*,  $\text{C}_8\text{H}_5\text{O}_3\text{N}_4\text{Ag}$ , goldgelb, und  $\text{C}_8\text{H}_5\text{O}_3\text{N}_4\text{Ag}_2$  hellgelb. *Monoacetylderivat*,  $\text{C}_{10}\text{H}_5\text{O}_4\text{N}_4$ , Smp. 261 bis 262°, gelbes, kristallinisches Pulver. — *C-Styrenylhydroxytriazol*, aus Cinnamalsemicarbazone durch Oxydation. — *Cinnamalsemicarbazone* (nach Thiele<sup>3)</sup>),  $\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{ON}_3$ , Smp. 215 bis 216°, gelbliche, glänzende Tafeln aus heißem W., ll. in w. A., wl. in kaltem A. oder Ä. — *C-Styrenylhydroxytriazol*,  $\text{C}_{10}\text{H}_9\text{ON}_3$ , Smp. 311 bis 312°, ll. in A., sehr schwer l. in Bzl., unl. in W., Ä., P. Ä. — *Ag-Salze*,  $\text{C}_{10}\text{H}_9\text{ON}_3\text{Ag}$ , gelblich, und  $\text{C}_{10}\text{H}_9\text{ON}_3\text{Ag}_2$  tiefer gelb; *Monoacetylverb.*,  $\text{C}_{12}\text{H}_{11}\text{O}_2\text{N}_3$ , Smp. 241 bis 242°, kleine, weiße Nadeln; ll. in A., wl. in kochendem Ä., fast unl. in sd. P. Ä. *Diacetylverb.*,  $\text{C}_{14}\text{H}_{13}\text{O}_3\text{N}_3$ , Smp. 137 bis 138°, farblose Klümpchen aus W., P. Ä., kleine Nadeln aus verd. A.; ll. in A. oder kochendem Ä., l. in kaltem Ä. oder sd. P. Ä. Schm.

Hans Rupe und Hans Labhardt. Eine neue Synthese von Phenyl-oxytriazolen<sup>4)</sup>. — Läßt man auf  $\beta$ -Acidylphenylhydrazine Harnstoff-

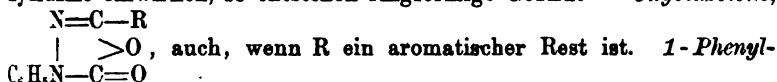
<sup>1)</sup> Chem. Soc. J. 77, 224—231. — <sup>2)</sup> Young und Annable, Trans. (1897) 71, 201; JB. f. 1897, S. 2446. — <sup>3)</sup> Ann. Chem. 283, 25; JB. f. 1894, S. 1204. — <sup>4)</sup> Ber. 33, 233—246.



chlorid einwirken, so entstehen Oxytriazole, indem das intermediär entstehende Acidylphenylsemicarbazid sofort W. abgespalten:

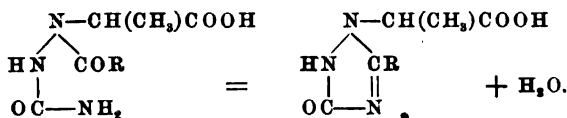


Ist R ein aromatischer Rest, so wirkt Harnstoffchlorid nicht ein. Bei den aliphatisch acylierten Phenylhydrazinen sind die ersten Einw.-Prodd. durch  $\text{NH}_2\text{CO}$  substituierte Phenyloxytriazole, die sehr leicht unter  $\text{CO}_2$ - und  $\text{NH}_3$ -Bildung zu den Phenyloxytriazolen verseift werden. Läßt man statt Harnstoffchlorid Phosgen auf die  $\beta$ -Acidylphenylhydrazine einwirken, so entstehen ringförmige Gebilde — Oxybiazalone,



3-methyl-5-acitriazol-4-carbonsäureamid,  $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{O}_2\text{N}_4$ , Smp. 154 bis 155°, aus  $\beta$ -Acetylphenylhydrazin und Harnstoffchlorid; daneben entsteht 1-Phenyl-3-methyloxybiazolon,  $\text{C}_9\text{H}_8\text{O}_2\text{N}_2$ , Smp. 93 bis 94°<sup>1)</sup>; 1-Phenyl-3-methyl-5-oxytriazol,  $\text{C}_9\text{H}_8\text{ON}_3$ , Smp. 163 bis 164°. 1-Phenyl-5-acitriazol-4-carbonsäureamid [?],  $\text{C}_9\text{H}_8\text{O}_2\text{N}_4$ , Smp. 163 bis 164°; 1-Phenyl-5-oxytriazol,  $\text{C}_8\text{H}_7\text{ON}_3$ , Smp. 179 bis 181°; Acetyl-1-phenyl-5-oxytriazol,  $\text{C}_{10}\text{H}_9\text{O}_2\text{N}_3$ ; 1-Phenyl-3-äthyl-5-acitriazol-4-carbonsäureamid,  $\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{O}_2\text{N}_4$ , Smp. 148°; 1-Phenyl-3-äthyl-5-oxytriazol,  $\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{ON}_3$ ; Acetyl-1-phenyl-3-äthyl-5-oxytriazol,  $\text{C}_{12}\text{H}_{13}\text{O}_2\text{N}_3$ , Smp. 62 bis 63°; 1-Phenyl-3-äthyl-4-methyl-5-acitriazol,  $\text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{ON}_3$ , Smp. 77 bis 78°; 1-Phenyl-3-benzyl-5-oxytriazol,  $\text{C}_{15}\text{H}_{13}\text{ON}_3$ , Smp. 187 bis 189°; 1-Phenyl-3, 5-dioxytriazol (Phenylurazol),  $\text{C}_8\text{H}_7\text{O}_2\text{N}_3$ , Smp. 261 bis 263°; 1-Phenyl-3-benzyl-oxybiazolon,  $\text{C}_{15}\text{H}_{13}\text{O}_2\text{N}_3$ , Smp. 68° (aus Chlorkohlenoxyd und Phenylacetylphenylhydrazin). Schm.

J. R. Bailey und S. F. A. Cree. Über 3-Oxy-5-alkyltriazol-1-propionsäuren<sup>2)</sup>. — Durch Einw. mol. Mengen von Säurechloriden auf Semicarbazinopropionsäure-Ester oder -Nitril entstehen die entsprechenden Acylderivate der Semicarbazinopropionsäure, die in alkalischer Lsg. leicht  $\text{H}_2\text{O}$  abgespalten und Triazolderivate bilden. Letztere bilden ein Gemisch von Keto- und Enolform, wie aus ihrem Verhalten hervorgeht.



Benzoylsemicarbazinopropionsäureäthylester,  $\text{C}_{13}\text{H}_{17}\text{O}_4\text{N}_3$ , Smp. 177° 4g-Salz,  $\text{C}_{13}\text{H}_{15}\text{O}_4\text{N}_3\text{Ag}_2$ ; Benzoylsemicarbazinopropionsäure,  $\text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{O}_4\text{N}_3$ , Smp. 186° zers. Na-Salz,  $\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{O}_4\text{N}_3\text{Na}$ , Zers. oberhalb 200°; Benzoylsemicarbazinopropionsäurenitril,  $\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{O}_2\text{N}_4$ , Smp. ungefähr 185° unter Zers. 3-Oxy-5-phenyltriazol-1-propionsäure,  $\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{O}_3\text{N}_3$ , Smp. 239 bis 240°; 3a-Salz,  $\text{C}_{11}\text{H}_9\text{O}_3\text{N}_3\text{Ba} + 3\text{H}_2\text{O}$ ; Pb-Salz,  $\text{C}_{11}\text{H}_9\text{O}_3\text{N}_3\text{Pb}$ ;  $\text{NH}_4$ -Salz,  $\text{C}_{11}\text{H}_{10}\text{O}_3\text{N}_3 \cdot \text{NH}_4 + \text{H}_2\text{O}$ ; Ca-Salz,  $(\text{C}_{11}\text{H}_{10}\text{O}_3\text{N}_3)_2\text{Ca} + 5\text{H}_2\text{O}$ ; HCl-Salz,  $\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{O}_3\text{N}_3\text{Cl}$ , Smp. 102° unter Zers. 2-Oxymethyl-5-phenyl-3-triazolon-

<sup>1)</sup> Vgl. M. Freund, Ber. 21, 2456; 23, 2821; JB. f. 1888, S. 1356; 1890, S. 1059. — <sup>2)</sup> Ber. 33, 1520—1537.

1-propionsäure,  $C_{12}H_{13}O_4N_3 + H_2O$ , Smp.  $242^\circ$  zers.; 3-Oxy-5-phenyltriazol-1-propionsäureäthylester,  $C_{18}H_{15}O_5N_3$ , Smp.  $171$  bis  $173^\circ$ ; Na-Salz,  $C_{18}H_{14}O_5N_3Na$ ; Ag-Salz,  $C_{18}H_{14}O_5N_3Ag$ , Smp.  $198^\circ$ ; Acetylverb.,  $C_{16}H_{17}O_4N_3$ , Smp.  $79^\circ$ ; Benzoylverb.,  $C_{20}H_{19}O_4N_3$ , Smp.  $78$  bis  $79^\circ$ ; 3-Methoxy-5-phenyltriazol-1-propionsäureäthylester,  $C_{14}H_{17}O_5N_3$ , Smp.  $165^\circ$ ; 3-Oxy-5-phenyltriazol-1-propionsäuremethylester (Enolform) und 5-Phenyl-3-triazolon-1-propionsäuremethylester (Ketoform),  $C_{12}H_{15}O_5N_3$ , Smp.  $170$  bis  $171^\circ$  bzw.  $173$  bis  $174^\circ$ ; 3-Oxy-5-phenyltriazol-1-propionsäureamid,  $C_{11}H_{12}O_5N_4$ , Smp.  $274^\circ$  unter Zers.; Cinnamoylsemicarbazinopropionsäureäthylester,  $C_{15}H_{15}O_4N_3$ , Smp.  $178$  bis  $179^\circ$ ; Cinnamoylsemicarbazinopropionsäurenitril,  $C_{15}H_{14}O_4N_3$ , Smp.  $233^\circ$  unter Zers.;  $\beta$ -Oxy-5-styryl-triazol-1-propionsäure,  $C_{15}H_{13}O_5N_3$ , Smp.  $242$  bis  $243^\circ$ ; Acetylderivat,  $C_{16}H_{15}O_4N_3$ , Smp.  $168^\circ$ ; Chlorhydrat,  $C_{18}H_{14}O_5N_3Cl$ ;  $NH_4$ -Salz,  $C_{13}H_{15}O_5N_4$ ; 3-Methoxy-5-styryl-triazol-1-propionsäuremethylester,  $C_{16}H_{17}O_5N_3$ , Öl, gibt mit HCl Chlormethyl und einen Cl-haltigen Körper vom Smp.  $204^\circ$ , mit konz. HCl ein bei  $121^\circ$  schm. Prod.; Acetylsemicarbazinopropionsäureäthylester,  $C_8H_{15}O_4N_3$ , Smp.  $141^\circ$ ; Acetylsemicarbazinopropionsäurenitril,  $C_8H_{14}O_4N_3$ , Smp.  $164^\circ$ ; 3-Oxy-5-methyltriazol-1-propionsäure,  $C_6H_9O_5N_3$ ,  $260^\circ$  braun,  $275^\circ$  schwarz,  $292^\circ$  Zers.; 3-Oxy-5-methyltriazol-1-propionsäureäthylester,  $C_8H_{13}O_5N_3$ , Smp.  $132^\circ$ ; Methylester,  $C_7H_{11}O_5N_3$ , Smp.  $154$  bis  $155^\circ$ ; 3-Oxy-5-methyltriazol-1-propionsäureamid,  $C_9H_{10}O_5N_4$ , Smp.  $252^\circ$ ; Propionylsemicarbazinopropionsäureäthylester,  $C_9H_{17}O_4N_3$ , Smp.  $156^\circ$ ; 3-Oxy-5-äthyltriazol-1-propionsäure,  $C_7H_{11}O_5N_3$ , Smp.  $258^\circ$  unter Zers.; n-Butyrylsemicarbazinopropionsäureäthylester,  $C_{10}H_{19}O_4N_3$ , Smp.  $148^\circ$ ; 3-Oxy-5-n-propyltriazol-1-propionsäure,  $C_8H_{13}O_5N_3$ , Zers.  $249^\circ$ ; i-Butyrylsemicarbazinopropionsäureäthylester,  $C_{10}H_{19}O_4N_3$ , Smp.  $182^\circ$ ; 3-Oxy-5-i-propyltriazol-1-propionsäure,  $C_8H_{13}O_5N_3$ , Smp. ungefähr  $240^\circ$ ; i-Valerylsemicarbazino-propionsäureäthylester,  $C_{11}H_{21}O_4N_3$ , Smp.  $174^\circ$ ; 3-Oxy-5-i-butyltriazol-1-propionsäure,  $C_9H_{15}O_5N_3$ , Smp.  $211^\circ$  unter Zers.; Chloracetylsemicarbazinopropionsäureäthylester,  $C_8H_{14}O_4N_3Cl$ , Smp.  $135^\circ$ ; Benzolsulfosemicarbazinopropionsäureäthylester,  $C_{12}H_{17}O_5N_3S$ , Smp.  $151^\circ$ ; Carboxäthylsemicarbazinopropionsäureäthylester,  $C_9H_{17}O_5N_3$ , Smp.  $148^\circ$ ; 3-Amino-5-biazolon-1-propionsäureäthylester,  $C_7H_{11}O_4N_3$ , Smp.  $57^\circ$ ; 3-Amino-5-thiobiazolon-1-propionsäureäthylester,  $C_7H_{11}O_3N_3S$ , Smp.  $117,5^\circ$ .

Schm.

Giacomo Ponzio. Oxydation von Hydrazoximen. V. Mitteilung <sup>1)</sup>. — Die bisher beschriebenen 1,2-Oxyppyro-1,4-diazole <sup>2)</sup>, die durch Oxydation der Phenylhydrazoxime von  $\alpha$ -Diketonen entstehen, enthalten nur einen Phenylrest an N gebunden und sind schwache Basen. Durch Eintritt weiterer Phenylgruppen, die an die C-Atome des Ringes gebunden sind, verschwinden die basischen Eigenschaften ganz, die entstehenden Verbb. werden durch H in statu nascendi leicht, wie ihre niederen Homologen, zu den entsprechenden Osotriazolen red. Sie haben einen höheren Smp. als die entsprechenden Osotriazole, sind aber nicht unzers. destillierbar. — 2-Methyl-3-phenyl-n-phenyl-1,2-oxyppyro-1,4-diazol,  $C_{15}H_{13}ON_3$ , Smp.  $83^\circ$ , glänzende, schwach gelbliche Nadeln, unl. in W., ziemlich l. in W. P.Ä., wl. in kaltem, l. in allen gewöhn-

<sup>1)</sup> Gazz. chim. ital. 30, II, 459—465. — <sup>2)</sup> Daselbst 28, I, 173; 29, I, 277, 293, 349; JB. f. 1898, S. 2318 und JB. f. 1899, S. 2254, 2256, 2258.

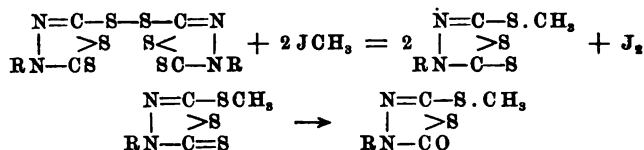
lichen organischen Lösungsmitteln. Darst. aus  $\beta\alpha$ -Acetylbenzoylphenylhydrazoxim durch Oxydation mit gelben HgO; wird durch Zn und HCl red. zu *Methylphenyl-n-phenylosotriazol*,  $C_{15}H_{13}N_3$ , Smp. 37 bis 38°, glänzende, weiße Nadeln, entsteht auch quantitativ aus Methyl-diphenyloxy-pyrrrodiazol mit HJ bei 140 bis 150°. — *Dinitromethyl-diphenyl-1,2-oxypyrrro-1,4-diazol*,  $C_{15}H_{11}O_6N_5$ , Smp. 260°, gelbliche mikroskopische Prismen, aus Methyl-diphenyloxy-pyrrrodiazol und konz. Salpeter-Schwefelsäure; wl. in A., ll. in Eisessig, Aceton, Bzl., Chlf. — *Triphenyl-1,2-oxypyrrro-1,4-diazol*,  $C_{20}H_{15}N_5O$ , Smp. 169°, gelbliche Nadelgruppen, l. in zl., wl. in w. A., Ä., P.-Ä., ll. in w. Aceton, unl. in W. Darst. aus Benzil-phenylhydrazoxim,  $C_6H_5 \cdot C(NO_2H) \cdot (N_2HC_6H_5) \cdot C_6H_5$ , nach Auwers (Siegfeld) durch Oxydation mit gelbem HgO. Wird durch HJ 140° red. zu Triphenylosotriazol unter teilweiser Verkohlung, vollständig red. durch Zn + HCl zu *Triphenylosotriazol*,  $C_{20}H_{15}N_3$ , Smp. 120 (210°), weiße Blättchen. — *Hexanitrotriphenylosotriazol*,  $C_{20}H_5O_{12}N_9$ , 205 bis 206°, glänzende, gelbe, kleine Prismen; wl. in Eisessig; Triphenylosotriazol und Salpeter-Schwefelsäure. Schm.

G. Ponzio und P. Rossi. — Über das Methylphenyl-n-phenylosotriazol<sup>3)</sup>. — Vff. haben, ausgehend vom  $\beta\alpha$ -Acetylbenzoylphenylhydrazoxim,  $CH_3 \cdot C(NO_2H) \cdot C(NH_2C_6H_5) \cdot C_6H_5$ , aus dessen Acetyl-derivat Pechmann das Methylphenyl-n-phenylosotriazol dargestellt und rt. — *Acetyl-derivat des  $\beta\alpha$ -Acetylbenzoylphenylhydrazoxims*,  $O_2N_3$ , Smp. 134,5°, gelbliche Prismen, aus dem Hydrazoxim und Ureanhydrid bei 70 bis 80°; ll. in w. A., wl. in kaltem A. Daraus durch Erhitzen mit wäss. Soda, Ausziehen des Rk.-Prod. mit P.-Ä. bei 50 bis 80° und Erhitzen des nach Entfernung des P.-Ä. an Rückstandes über freier Flamme des *Methylphenyl-n-phenyl-1,2*,  $C_{15}H_{13}N_3$ , Sdp. 355°, Smp. 37,5 bis 38°, schwach gelbliche aus A., l. in den gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln, f. — *Dinitromethyl-diphenylosotriazol*,  $C_{15}H_{11}O_4N_5$ , Smp. 230 aus dem vorigen mit  $NO_2H$  (Spez. Gew. = 1,37); Prismen, *Methylphenyl-p-jodphenylosotriazol* (s. u.) — *Tetranitromethylotriazol*,  $C_{15}H_5O_8N_7$ , Smp. 172°, gelbe kleine Prismen, bei g von Methylphenyl-n-phenylosotriazol mit rauchender  $HNO_3$ , tz von konz.  $H_2SO_4$ . — *Methylphenyl-p-brom-n-phenylosotriazol*,  $H_{12}N_3Br$ , Smp. 97°, feine, weiße Nadeln, aus dem Osotriazol N. Das Br befindet sich in dem an N gebundenen Kern in u N. — *Acetylbenzoyl-p-bromphenylhydrazoxim*,  $C_{15}H_{14}ON_3Br$ , is 207°, gelbliche Nadeln, bildet sich aus Isonitrosoäthyl- und p-Bromphenylhydrazin; gibt mit  $PCl_5$  obiges Methyl-m-n-phenylosotriazol. — *Methylphenyl-p-jod-n-phenylosotriazol*,  $N_3J$ , Smp. 106°, glänzende Blättchen, durch Erhitzen des it Jod und etwas W. auf 200 bis 210°, gibt mit  $HNO_3$  (spez. nitromethyl-di-phenylosotriazol, Smp. 230 bis 231°. Schm. Young und William Eyre. Oxydation des Benzalthio-<sup>4)</sup>. — Bei der Oxydation von Benzalthiosemicarbazon,  $:C(SH)NH_2$ , mit  $FeCl_3$  bildet sich Amidophenylthiodiazol,

742; JB. f. 1893, S. 1479. — <sup>3)</sup> Ber. 21, 2806; JB. f. 1888, Gazz. chim. ital. 30, II, 454–459. — <sup>4)</sup> Chem. News 82, 276.

$C_6H_5 \cdot C \begin{smallmatrix} \nearrow N \\ \searrow S \end{smallmatrix} \begin{smallmatrix} N \\ S \end{smallmatrix} \searrow C.NH_2$ . Diese Base schm. bei 222 bis 223°, ihr *Chlorhydrat* schm. bei 213 bis 214°. Das *Methylderivat*,  $C_6H_5 \cdot C_2N_2 \cdot S \cdot CH_3$ :NH, ist ein Öl. *Pt-Salz*,  $[C_6H_5N_2S]_2H_2PtCl_6$ , schm. bei 218°. *Acetylverb.*,  $C_6H_5 \cdot C_2N_2 \cdot SNH \cdot COCH_3$ , schm. bei 276°, hat sauren Charakter und bildet Na-, sowie Ag-Salz. Sowohl das Methyl- als auch das Acetylderivat geben dasselbe, bei 144° schm. *Methylacetylderivat*,  $C_6H_5 \cdot C_2N_2 \cdot SCH_3$ :N.COCH<sub>3</sub>. Wird *Benzal-4-methylthiosemicarbazone*,  $C_6H_5CH:N:N:C(SH)NHCH_3$ , analog dem obigen Semicarbazone oxydiert, so erhält man *Methylamidophenylthiodiazol*,  $C_6H_5C_2N_2 \cdot S \cdot NHCH_3$ , Smp. 183 bis 184°; *Pt-Salz*,  $[C_6H_5N_2S]_2H_2PtCl_6$ , Smp. 208 bis 209°; *Acetylverb.*,  $C_6H_5C_2N_2 \cdot SN(CH_3)COCH_3$ , Smp. 195°. *Benzal-4-phenylthiosemicarbazone* gibt bei analoger Behandlung das von Markwald schon beschriebene *Phenylamidophenylthiodiazol*,  $C_6H_5C_2N_2 \cdot SNHC_6H_5$ , dessen Ag-Salz,  $C_{14}H_{10}N_2SAg$ , sich beim Erhitzen mit heftiger Explosion zers. Tr.

E. Lingenbrink. Über die Einwirkung von Jodmethyl auf Dithiobiazolondisulfide; Spaltung der Thiobiazolone<sup>1)</sup>. — Das wesentliche Ergebnis dieser Arbeit ist bereits früher von M. Busch<sup>2)</sup> mitgeteilt worden. Es werden daher nur die experimentellen Daten gegeben. Beim Erhitzen mit Jodmethyl werden die Dithiobiazolondisulfide unter Methylierung in die einfachen Sulfide gespalten, wobei gleichzeitig ein S-Atom durch O ersetzt wird.



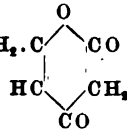
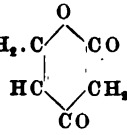
Die entstehenden Prodd. sind identisch mit den früher dargestellten Thiobiazolonsulfiden<sup>2)</sup>. Durch alkoh. Kali wird der Thiobiazolonring gespalten unter Bildung von Dithiocarbazinsäureester- $\alpha$ -carbonsäureestern, die gleichfalls synthetisch erhalten werden können. *Phenylidithiocarbazinsäuremethylester- $\alpha$ -carbonsäureäthylester*,  $C_{11}H_{14}O_2S_2N_2$ , Smp. 101°. — *Phenylidithiocarbazinsäuremethylester- $\alpha$ -carbonsäuremethylester*,  $C_{10}H_{12}N_2S_2O_2$ , Smp. 114°. — *Phenylthiobiazolonmethylsulfid*,  $C_6H_5OS_2N_2$ , Smp. 101°. — *p-Tolylthiobiazolonmethylsulfid*,  $C_{10}H_{10}OS_2N_2$ , Smp. 54°. — *p-Tolylidithiocarbazinsäuremethylester- $\alpha$ -carbonsäureäthylester*,  $C_{12}H_{16}O_2S_2N_2$ , Smp. 111°. Schm.

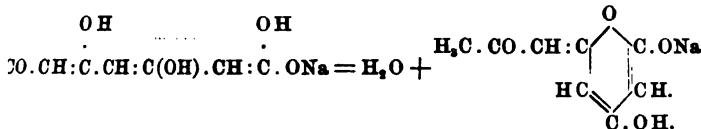
A. A. Ferro. Über die Kristallformen einiger Derivate des Imidotriazolins<sup>3)</sup>. — Das 1-Phenyl-3-imidotriazolinchlorhydrat bildet monosymmetrische Kristalle, Smp. 187°,  $a:b:c = 1,1800:1:0,6048$ ,  $\beta = 97^\circ 8'$ . 1-Phenyl-3-imido-5-methyltriazolin, monosymmetrisch, Smp. 188°,  $a:b:c = 1,2882:1:2,1350$ ,  $\beta = 126^\circ 22'$ . 1-Phenyl-3-imido-5-methyltriazolinchloroplatinat,  $(C_6H_5N_4 \cdot HCl)_2PtCl_4$ , monosymmetrisch, Smp. 245°,  $a:b:c = 3,2143:1:4,3449$ ,  $\beta = 118^\circ 20'$ . 1-p-Tolyl-3-imidotriazolin,

<sup>1)</sup> J. pr. Chem. [2] 61, 330–335. — <sup>2)</sup> Daselbst [2] 60, 25 und 187; JB. f. 1899, S. 1189. — <sup>3)</sup> Rivista di Mineral. Padua 18, 79–92; Ref. Zeitschr. Krist. 32, 528–531.

monosymmetrisch, Smp. 234°,  $a:b:c = 2,1944:1:4,7527$ ,  $\beta = 107^\circ 19'$ .  
 1-5-Diphenyl-3-imidotriazolin, monosymmetrische Kristalle (aus BzL),  
 Smp. 154°,  $a:b:c = 0,8817:1:0,7717$ ,  $\beta = 97^\circ 54'$ . Tr.

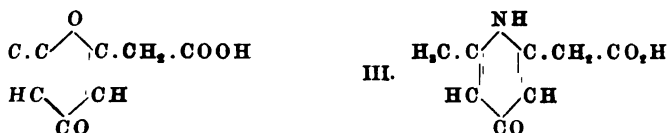
### Pyrongruppe.

J. N. Collie. Dehydracetsäure<sup>1)</sup>. — Vf. gibt der *Dehydracetsäure* att der Formel von Feist die nebenstehende neue Formel I eines *lactons der Tetracetsäure*. Die wasserhaltigen Salze der Tetracetsäure, die hieraus entstehen,  $H_3C.CO.CH_2.C$   sprechen der Formel  $H_3C.CO.CH_2.CO.CH_2$    $.CH_2.CO_2Na$ . Bei 120°, so nimmt Vf. an, verlieren diese Salze in einer tautomeren Form verlieren in dieser W. unter Bildung der Dehydracetsäuresalze:

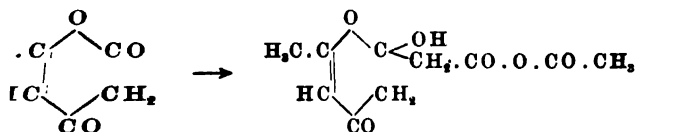


chlorid, das nach Feist aus Dehydracetsäure und  $PCl_5$  entsteht, emnach die Formel  $H_3C.CCl:CH:C:CH.CO.CH:CCl$  und würde

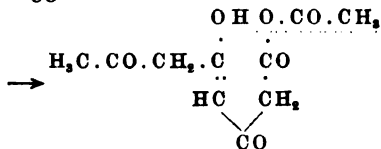
Hydrolyse und dem Verlust von  $HCl$  in die Säure (II) übergehen.



• bereits von Feist beschriebenen Säure diese Formel zu-  
 hließt Vf. daraus, daß sie ein dem Silberacetat ähnliches  
 ert, daß sie unter Verlust von  $CO_2$  in *Dimethylpyron* ver-  
 d und daß sie mit  $NH_3$  in eine *Lutidoncarbonsäure*, Smp.  
 eht, welche der Formel III entsprechen soll und sich unter  
 $CO_2$  leicht in *Lutidon* verwandelt.



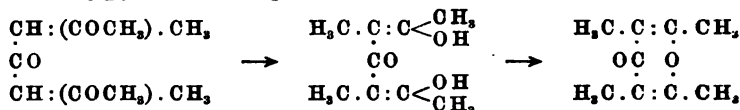
a Beweis gegen die  
 ist sieht Vf. in dem  
 triacetsäurelacton mit  
 und Essigsäureanhy-  
 ar keine Dehydrac-



säure liefert. *Triacetsäurelacton* (IV) liefert allerdings beim Kochen mit  $\text{H}_2\text{SO}_4$  und Essigsäureanhydrid Dehydracetsäure. Vf. erklärt diese Rk. mit vorstehendem Schema. Fro.

J. N. Collie und B. D. Steele. Perjodide von substituierten Oxoniumderivaten<sup>1)</sup>. — Ähnlich wie Pyridinbasen geben Pyronderivate Perjodide. So erhält man aus *Dimethylpyron* in Essigsäure und Jod in HJ das *Dimethylpyronperjodid*,  $(\text{C}_7\text{H}_8\text{O}_2)_2\text{HJ} \cdot \text{J}_2$ , Smp. 112 bis 114°, welches sich aus Eisessig umkristallisieren läßt, sonst aber leicht Jod verliert, und analog aus Tetramethylpyron das *Tetramethylpyronperjodid*,  $(\text{C}_9\text{H}_{12}\text{O}_2)_2\text{HJ} \cdot \text{J}_2$ . Wird das von Feist dargestellte *Baryumsalz des Dimethylpyrons*,  $\text{C}_7\text{H}_8\text{O}_2 \cdot \text{BaO} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , mit Jod versetzt, so verbraucht es 2 Atome Jod und liefert das Salz  $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot \text{J}_2 \cdot \text{C}_7\text{H}_8\text{O}_2$ , welches durch Essigsäure zerlegt wird und die Verb.  $\text{C}_7\text{H}_7\text{O}_2\text{J}$ , Smp. 110 bis 111°, liefert. Die Verb.  $\text{C}_7\text{H}_7\text{O}_2\text{J}$  verliert im Sonnenlicht Jod und kann auch aus dem Natriumsalz des Dimethylpyrons gewonnen werden. Fro.

J. N. Collie und B. D. Steele. Dimethyldiacetylaceton, Tetramethylpyron und Orcinolderivate des Diacetylacetons<sup>2)</sup>. — *Diacetylaceton* liefert mit Natriumäthylat in absol. A. eine wl. *Natriumverb.*,  $\text{C}_7\text{H}_{10}\text{O}_2\text{Na}_2$ , welche mit Jodmethyl in alkoh. Suspension umgesetzt wird. Bei dieser Umsetzung entstehen mehrere Prodd. Hauptprod. ist *Dimethyldiacetylaceton*,  $\text{C}_9\text{H}_{14}\text{O}_3$ , Smp. 86 bis 87°, Sdp. 230 bis 240°, welches sowohl durch Alkali als durch Säuren beim Kochen zers. wird. Bei dieser Zers. entsteht neben etwas Methylalkohol, Essigsäure und Methyläthylketon *Tetramethylpyron* nach folgendem Schema:

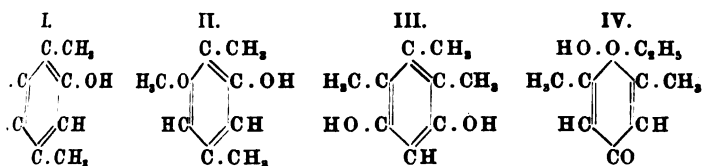


*Tetramethylpyron* kristallisiert mit W.  $\text{C}_9\text{H}_{12}\text{O}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  und schm. wasserhaltig bei 63 bis 64°, wasserfrei bei 92°, löst sich in HCl und liefert das *Platinsalz*,  $(\text{C}_9\text{H}_{12}\text{O}_2)_2\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , sowie das *Hydrochlorid*,  $(\text{C}_9\text{H}_{12}\text{O}_2)_2\text{HCl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , und ein kristallisierendes *Hydrojodid*. Neben dem Dimethyldiacetylaceton entstehen noch zwei andere Verbb. Die eine verdankt ihre Existenz wohl der Ggw. einer Mononatriumverb. des Diacetylacetons und ist *Trimethylpyron*,  $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{O}_2$ , Smp. 78°, l. in Bzl., unl. in Ä., dessen *Platinsalz*,  $(\text{C}_8\text{H}_{10}\text{O}_2)_2\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , analysiert wird. Die andere Verb., Smp. 150°, l. in Ä., wird als ein *Trimethyldihydroxybenzol*,  $(\text{H}_3\text{C})_3\text{C}_6\text{H}(\text{OH})_2$ , angesprochen. Diese Verb. gleicht in vielen Punkten dem Mesorcinol. scheint aber einen höheren Sdp. (290°) zu haben und liefert eine *Acetylverb.*, Smp. 73°, während die des Mesorcinols bei 63° schm. Vf. möchten diese Verb. als 1, 2, 4-*Trimethyl-3, 5-dihydroxybenzol* (I) ansprechen. finden indessen, daß eine Verb., der diese Formel von Kramm zugesprochen wird, höher (bei 156°) schm. Bei der Dest. ihres Trimethyldihydroxybenzols mit Zinkstaub erhalten Vf. nicht Mesitylen, sondern einen Kohlenwasserstoff vom Sdp. 137° des m- und p-Xylols. Eine Verb. der Formel II kann wohl aber deshalb nicht vorliegen, weil diese Substanz mit HJ kein Methoxyl abspaltet. — Bei einem Versuch, das

<sup>1)</sup> Chem. Soc. J. 77, 1114—1118. — <sup>2)</sup> Daselbst, S. 961—971.

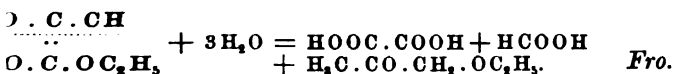


Rohprod. der Einw. von Jodmethyl mit Dinatriumdiacetylaceton durch sd. HCl in Pyron zu verwandeln, erhalten Vff. statt dessen ein neues *Trimethyldihydroxybenzol*,  $C_6H_3O_2$ , Smp. 105°. Dieser Verb. könnte die Formel III zukommen, wobei aber Vff. die Frage unentschieden lassen, welchem der beiden Stoffe, Smp. 150 und 105°, die Formel I und welchem die Formel III zukommen möge. Wird *Dimethylpyron* in absolutem A. mit Natriumäthylat behandelt, so entsteht ein *Additionsprod.*:  $H_5O_2 + NaOC_2H_5 = C_7H_5O_2 \cdot NaOC_2H_5$ . Ist der A. nicht absolut, entsteht Dinatriumdiacetylaceton. Wird die Natriumäthylatverb. mit rd. Säure zerlegt, so entsteht eine kristallisierende Verb.

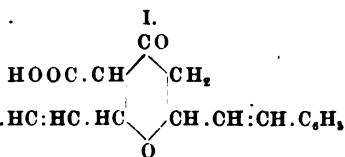


*diacetylaceton* (?),  $C_6H_4O_6$ , Smp. 57 bis 58°, welcher den A. beim Erhitzen für sich oder mit HCl verliert und in Dimethylpyron übergeht. Verb. gibt aber mit  $FeCl_3$  eine Blaufärbung, kann auch aus W. Ä. unverändert umkristallisiert werden. Deshalb wird die Substanz nicht als kristallalkoholhaltig anzusehen sein. Vff. möchten Formel IV zuschreiben.

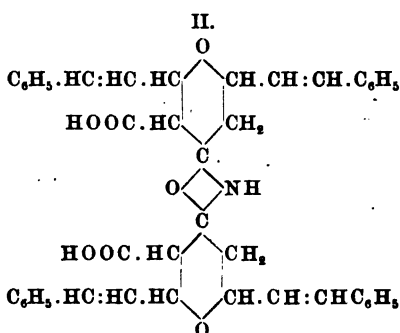
Oliveri Tortorici. Untersuchungen in der Pyrongruppe. VIII. als Diäthylcomenat<sup>1)</sup>. — Comensäuremonoäthylester wird nach dem zersetzlichen Silbersalz  $AgO \cdot C_6H_5O_2 \cdot CO_2C_2H_5$  verwandelt. Wird rasch auf dem Filter gesammelt und ungetrocknet mit Jodl. A. geschüttelt. So erhält man *Diäthylcomenat*,  $H_5C_2O \cdot C_6H_5O_2$ , Smp. 79 bis 80°, welches durch Kochen mit W. in *Äthylcomensäure*,  $H_5C_2O \cdot C_6H_5O_2$ , Smp. 239 bis 240°, übergeht. Es gelingt Vff., diese Äthylcomenat-Ätherbehandlung mit Ätzbaryt quantitativ in Oxalsäure, Ameisenacetoläther,  $C_6H_{10}O_2$ , Sdp. 124°, zu spalten. Diese Spaltung, noch nicht quantitativ verfolgt werden konnte, verläuft nach folgender Gleichung:



lo Coen. Bisphenyläthylentetrahydropyroncarbonsäure und Aldehyd, und zwar Zimtaldehyd auf Acetondicarbonsäure und in Ggw. von HCl erhält *Bisphenylpyroncarbonsäure* orangegelbes Kristall, Smp. 210 bis 211°,  $C_6H_5 \cdot \text{HC} : \text{HC} \cdot \text{HC} \cdot \text{CH} \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{C}_6H_5$ ,  $H_2O$ . Brom ver-



wandelt diese Verb. in ein *Monobromderivat*,  $C_{22}H_{19}BrO_4$ , durch A. und HCl wird sie in den Äthylester, Smp. 233°, übergeführt. Mit  $NH_3$

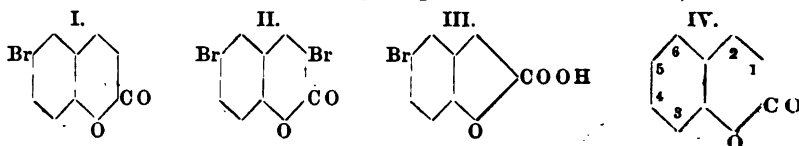


bei 120 bis 130° entstehen aus der neuen Verb. I drei isomere *Basen*, deren erstere, Smp. 244 bis 245°, in A., deren zweite, Smp. über 280°, in Essigester l. sind, deren dritte in allen Mitteln unl. ist. Die *Basen* entsprechen der Formel  $C_{44}H_{41}O_7N$ , die erste derselben gibt ein *Chloroplatinat*. VI. nimmt für diese Base die Konstitutionsformel II an. Fro.

P. Petrenko-Kritschenko.

Die Hydroxylaminderivate der Tetrahydropyryonverbindungen <sup>1)</sup>. — Das *o*-Diäthoxydiphenyltetrahydropyrynoxim kristallisiert mit *Glycerin*, Smp. etwa 126°,  $C_{21}H_{25}O_4N + C_3H_8O_3$ , mit  $2\frac{1}{2}$  Mol. Äthylenglycol, mit  $1\frac{1}{2}$  Mol. Benzol, mit 2 Mol. Tetrachlorkohlenstoff, mit 2 Mol. Chinolin, ferner mit Malonester, Acetessigester, Äthyläther, Amylalkohol, Valeriansäure, Äthylbromid und Nitrobenzol. Ebenso scheint *o*-Dimethoxydiphenyltetrahydropyrynoxim mit Malonester, Acetessigester und Essigsäure zu kristallisieren. *Diphenyltetrahydropyrynoxim* kristallisiert mit 2 Mol. Äthylenglycol,  $C_{17}H_{17}O_2N + 2 C_2H_4O_2$ , Smp. etwa 145°, mit 1 Mol. *Glycerin*, mit Malonester und Acetessigester. Das *Benzoylderivat des Oxims*,  $C_{24}H_{21}O_3N$ , Smp. 157°, kristallisiert mit Äthylenglycol. Fro.

H. Simonis und G. Wenzel. Über die gebromten Cumarine und einige Derivate derselben <sup>2)</sup>. (III. Schlußmitteilung.) — Vff. haben die Konstitution des Tribromcumarins durch seine Synthese endgültig erwiesen. 3,5-Dibromcumarindibromid wird in der Kälte tropfenweise mit alkoh. KOH behandelt, bis die Rk. alkalisch wird. Hierbei entsteht das *Tribromcumarin*, Smp. 196°; ein Überschuß von Alkali löst das Tribromcumarin zu *tribromcumarinsäurem Kali* auf. — 5-Bromsalicylaldehyd wird durch Natriumacetat und Essigsäureanhydrid zu 5-Bromcumarin (I), Smp. 160°, kondensiert, dieses addiert Brom zu 5-Bromcumarindibromid,  $C_9H_5BrO_4.Br_2$ , Prismen aus  $CS_2$ , Smp. 102 bis 105°.



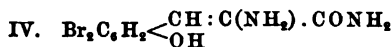
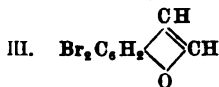
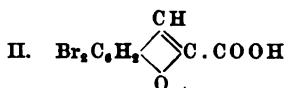
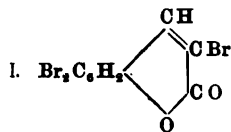
Dies Dibromid reagiert wie das oben erwähnte mit alkoh. KOH und liefert in der Kälte  $\alpha$ -Dibromcumarin (II), Smp. 180°, beim Kochen *Bromcumarinsäure* (III), Smp. 252°. Vff. schlagen vor, statt der Bezeichnung  $\alpha$ - und  $\beta$ -Bromcumarine eine neue Art der Bezeichnung zu wählen und sich dazu des Schemas IV zu bedienen. Zum Schluß werden die Beziehungen des Cumarins zu seinen Bromderivaten, sowie zu den

<sup>1)</sup> Ber. 33, 744—747. — <sup>2)</sup> Daselbst, S. 2326—2328.

treffenden Cumarilsäuren und Cumaronen in Tabellen zusammenfaßt.

Fro.

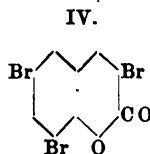
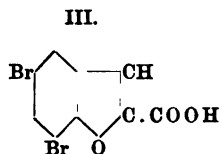
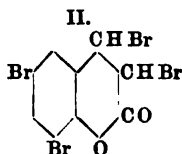
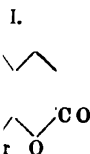
H. Simonis und G. Wenzel. Über ein Tribromcumarin und einige private desselben<sup>1)</sup>. — Wird Cumarin mit Brom und W. in Ggw. von d im Rohr auf 170° erhitzt, so entsteht ein *Tribromcumarin*,  $C_9H_3O_2Br_3$ , welches aus Eisessig, dem wahrscheinlich die Formel eines 1,3,5-*Tribromcumarins* (I) zukommt. Durch Kochen mit verd. KOH geht das Tribromcumarin in dibromcumarilsaures Kali,  $C_9H_3Br_2O_3K + H_2O$ , über, welchem durch Eisessig *Dibromcumarilsäure* (II),  $C_9H_4Br_2O_3$ , Nadeln, mp. 276°, abgeschieden wird. Dargestellt und analysiert werden von der Säure die Salze  $C_{18}H_6Br_4O_6Ba + 4H_2O$ ,  $C_9H_3O_3Br_2Na + H_2O$ ,  $H_3Br_2O_3)_2Cu + 4H_2O$  und der unzers. über 360° siedende *Methyl-*,  $C_{10}H_6Br_2O_3$ , Smp. 151°. Beim Erhitzen verliert die Dibromcumarilsäure  $CO_2$  und verwandelt sich in *Dibromcumaron* (III),  $C_8H_4Br_2O$ , p. 57,5, Sdp. 278 bis 280°, dessen Dibromid, das *Dibromcumaron-*mid,  $C_8H_4Br_4O$ , bei 108° schm.



ch  $NH_3$  wird das Tribromcumarin bei 70° in *Dibromaminocumaramid* (IV),  $C_9H_5Br_2O_2N_2$ , Smp. 184°, übergeführt, indem das Brom- des Cumarinkerns durch den Amidrest ersetzt und der Lactonring ringt wird.

Fro.

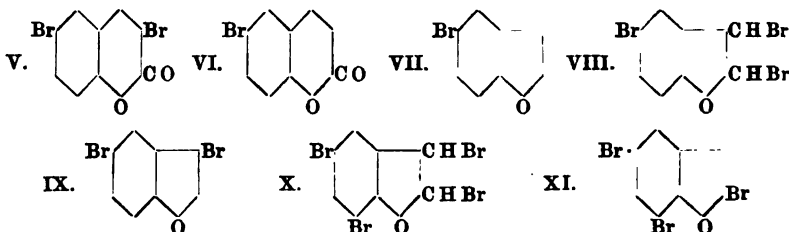
H. Simonis und G. Wenzel. Über Tribromcumarin und einige private desselben. [II. Mitteilung]<sup>2)</sup>. — Vff. ermitteln die Konstitution *Tribromcumarins* und der *Dibromcumarilsäure*<sup>3)</sup> durch Synthese letzteren. Salicylaldehyd wird durch Bromierung in 3,5-*Dibromsalicylaldehyd* verwandelt, letzterer läßt sich durch Essigsäureanhydrid Acetat zu  $\beta$ -3,5-*Dibromcumarin* (I) kondensieren, dieses in das *amid* (II) und die *Dibromcumarilsäure* (III) überführen.



ieselbe Dibromcumarilsäure aus dem Tribromcumarin entsteht, so eses als  $\alpha$ -Brom- $\beta$ -3,5-dibromcumarin (IV) aufzufassen. Das von in dargestellte  $\alpha$ -Dibromcumarin ist zweifellos die 1,5-Verb. V das  $\beta$ -Monobromcumarin die Verb. VI. Das  $\beta$ -Dibromcumarin ten Vff. aus o-Cumarsäure und Brom nach Ebert nicht, statt

) Ber. 33, 421—425. — \*) Daselbst, S. 1961—1967. — \*) Daselbst, S. 421; rrtstehendes Referat.

dessen das  $\alpha$ -Dibromcumarin von Perkin. Daß beide Verbb.  $\alpha$ -Dibromcumarin sind, ergibt sich aus dem Studium ihrer Derivate. Beide liefern mit alkoh. KOH *Monobromcumarilsäure*, Smp. 252°, letztere bei der Dest. das *Monobromcumaron* (VII), Smp. 8°. Monobromcumaron (VII) addiert 2 Br zum *Monobromcumarondibromid* (VIII), letzteres wird durch  $C_2H_5ONa$  in  $\alpha$ -Dibromcumaron (IX) verwandelt. Endlich erhalten Vff. aus dem  $\beta$ -Dibromcumarondibromid (X) das *Tribromcumaron* (XI).



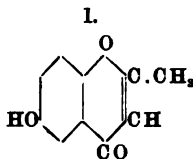
Aus Salicylaldehyd und der berechneten Menge Brom entsteht der Dibromsalicylaldehyd, welcher in Gestalt einer Na-Verb. mit Acetanhydrid *Triacetyldibromsalicylaldehyd*,  $H_3C.COO.C_6H_4.Br_2.CH(OCOCH_3)_2$ , Smp. 103°, liefert. Mit verd. Säuren spaltet die Triacetylverb. Essigsäure ab und liefert *Dibromacetylsalicylaldehyd*,  $OCH.C_6H_3.Br_2.OCOCH_3$ , Smp. 90°. Werden aber 20 g Dibromsalicylaldehyd mit 25 g entwässertem Natriumacetat und 20 g Essigsäureanhydrid 2 bis 2½ Stdn. im Sandbade unter Rückfluß gekocht, so erhält man  $\beta$ -Dibromcumarin (I),  $C_9H_4Br_2O_2$ , Smp. 177°, neben *Dibromacetylcumarsäure*.  $\beta$ -Dibromcumarin addiert Br zu *Dibromcumarindibromid* (II),  $C_9H_4Br_4O_2$ , Smp. 162°, welches durch alkoh. KOH in *Dibromcumarilsäure* (III), Smp. 276°, verseift wird. Das Kalisalz der Dibromcumarilsäure,  $C_9H_3Br_2O_3K$ , kristallisiert mit  $H_2O$ , durch trockene Dest. wird diese Säure in *Dibromcumaron*, Smp. 57,5°, übergeführt, welches Br zu *Dibromcumarondibromid* (X), Smp. 108°, addiert. Mit  $C_2H_5ONa$  wird dieses Dibromid zu Tribromcumaron (XI),  $C_9H_3Br_3O$ , Smp. 119°, gespalten. — Aus o-Cumarsäure erhalten Vff. durch Brom in  $CS_2$  das  $\alpha$ -Dibromcumarin (V) von Perkin, welches zur Bromcumarilsäure verseift wird. Letztere wird bei der Dest. mit Kalk in  $\beta$ -Bromcumaron (VII),  $C_9H_5BrO$ , Smp. 8°, verwandelt ( $\alpha$ -Bromcumaron schm. bei 39°). Brom wird von  $\beta$ -Bromcumaron addiert zum  $\beta$ -Bromcumarondibromid (VIII),  $C_9H_5Br_2O$ , Smp. 95°. Dieses wird durch Äthylat zu  $\alpha$ -Dibromcumaron (IX),  $C_9H_4Br_2O$ , Smp. 78,5°, gespalten. Fro.

M. Bloch und St. von Kostanecki. Über das  $\beta$ -Methylchromon<sup>1)</sup>. — *Methylsalicylsäuremethylester* und Aceton werden durch Natrium zu 2-Methoxyacetylacetophenon,  $H_3CO.C_6H_4.CO.CH_2.CO.CH_3$ , Prismen aus A., Smp. 36 bis 37°, kondensiert, welches durch kurzes Erwärmen mit HJ in  $\beta$ -Methylchromon (I),  $C_{10}H_8O_2$ , weiße Nadeln aus P.Ä., Smp. 70 bis 71°, verwandelt wird. Fro.

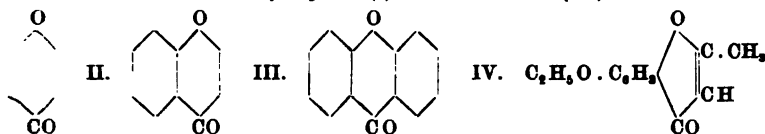
C. Crivelli und St. v. Kostanecki. Über das  $\beta$ -Methyl-2-oxychromon<sup>2)</sup>. — Aus *Chinacetophenondiäthyläther* und Essigsäureäthylester

<sup>1)</sup> Ber. 33, 1998—1999. — <sup>2)</sup> Daselbst, S. 2512—2514.

erhält man durch Natrium 2,5-Diäthoxyacetylaceton,  $(C_2H_5O)_2C_6H_3CO.CH_2.CO.CH_3$ , Smp. 60°, welches durch Kochen mit konz. HJ in  $\beta$ -Methyl-2-oxychromon (I),  $C_{10}H_8O_3$ , schwach gelbe Prismen aus A., mp. 247°, übergeführt wird. Das entsprechende  $\beta$ -Methyl-2-acetoxychromon,  $C_{12}H_{10}O_4$ , schm. bei 99°. Analog erhält man bei Verwendung von Benzoesäure-äthylester 2,5-Diäthoxybenzoylacetylaceton,  $(C_2H_5O)_2C_6H_3.CO.CH_2.CO.C_6H_5$ , Smp. 72 bis 74°, welches durch HJ in das bereits bekannte 2-Oxyflavon, Smp. 21 bis 232°, übergeführt wird.

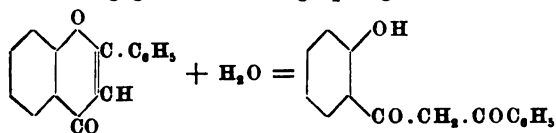


M. Bloch und St. v. Kostanecki. Über das  $\beta$ -Methyl-3-oxy- $\gamma$ -pyron [ $\beta$ -Methyl-3-oxychromon]<sup>1)</sup>. — Vff. suchen Verbb. synthetisch darzustellen, die dem Oxydationsprod. des Brasilins, dem 3-Oxy- $\gamma$ -pyronol nahe stehen. Für die Nomenklatur dieser Verbb. schlagen Vff. vor, das Phenon- $\gamma$ -pyron (II) Chromon zu nennen. Das Chromon würde zwischen  $\gamma$ -Pyron (I) und Xanthon (III) stehen:

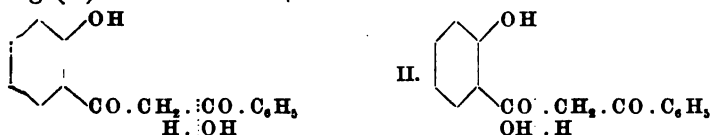


Acetylacetonendiäthyläther und Essigester werden durch Natrium zu  $\beta$ -Methyl-3-oxychromon (IV),  $C_{12}H_{10}O_3$ , Smp. 123 bis 124°, umgewandelt. Das neue Chromon löst sich in konz.  $H_2SO_4$  zu einer tiefblau fluoreszierenden Fl. und wird durch  $C_2H_5ONa$  zu Resacetosäuremonodiäthyläther,  $C_{10}H_{12}O_3$ , und Essigsäure aufgespalten. Neben dem  $\beta$ -Methyl-3-oxychromon entsteht beim Kochen mit HJ das alkalische  $\beta$ -Methyl-3-oxychromon,  $C_{10}H_8O_3$ , Smp. 249 bis 250°, welches in konz.  $H_2SO_4$  gleichfalls Fluorescenz zeigt.

St. v. Kostanecki und J. Tambor. Über den Aufbau des Flavons (seiner Spaltungsprodukten<sup>2)</sup>). — Flavonderivate werden durch Alkali leicht derart gespalten, daß der  $\gamma$ -Pyronring durch Aufnahme von Wasser in dem ätherartig gebundenen O gesprengt wird:



so entstandene Benzoylessigsäurederivat kann nach Feuerstein v. Kostanecki sowohl die Säurespaltung (I) als auch die Ketonspaltung (II) erleiden.



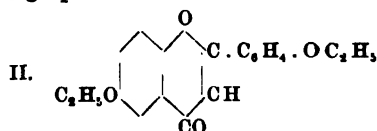
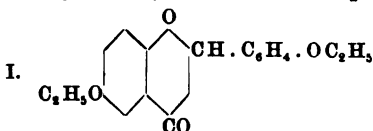
<sup>1)</sup> Ber. 33, 471—476. — <sup>2)</sup> Daselbst, S. 330—334.

Vff. vermochten nun sowohl Äthylsalicylsäureester und Acetophenon als auch 2-Äthoxyacetophenon und Benzoësäureester durch Na zu o-Äthoxybenzoylacetophenon,  $\text{H}_5\text{C}_2\text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ , Prismen aus A., Smp.  $86^\circ$ , zu kondensieren und dieses Diketon durch Kochen mit konz. HJ in Flavon,  $\text{C}_{15}\text{H}_{10}\text{O}_2$ , überzuführen. Fro.

S. Grossmann und St. von Kostanecki. Über das 4'-Oxyflavon<sup>1)</sup>. — Äthylsalicylsäureester und p-Äthoxyacetophenon werden zu 2,4-Diäthoxybenzoylacetophenon,  $\text{H}_5\text{C}_2\text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{OC}_2\text{H}_5$ , Smp.

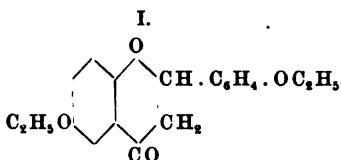
I. 110 bis  $111^\circ$ , kondensiert und das Diketon durch Kochen mit konz. HJ in 4-Oxyflavon (I),  $\text{C}_{15}\text{H}_{10}\text{O}_3$ , weiße Nadelchen aus Pyridin-Alkohol, Smp.  $268^\circ$ , übergeführt. 4'-Acetoxyflavon,  $\text{C}_{17}\text{H}_{12}\text{O}_4$ , schm. bei  $137^\circ$ , 4'-Äthoxyflavon,  $\text{C}_{17}\text{H}_{14}\text{O}_3$ , durch Äthyliren des Oxyflavons gewonnen, bei  $139$  bis  $140^\circ$ . Fro.

St. v. Kostanecki und A. Seifart. Über das 2,2'-Dioxyflavon<sup>2)</sup>. — Chinacetophenonmonoäthyläther und Äthylsalicylaldehyd werden durch alkoh. KOH zu 2,2'-Diäthoxyflavanon (I),  $\text{C}_{19}\text{H}_{20}\text{O}_4$ , Smp.  $100$  bis  $101^\circ$ , gepaart, dieses mit Br in  $\text{CS}_2$  in 2,2'-Diäthoxybromflavanon,  $\text{C}_{19}\text{H}_{19}\text{BrO}_4$ , Smp.  $101$  bis  $102^\circ$ , verwandelt, letzteres durch alkoh. KOH zu 2,2'-Diäthoxyflavon (II),  $\text{C}_{19}\text{H}_{18}\text{O}_4$ , Smp.  $106^\circ$ , gespalten.



Natriumalkoholat spaltet das 2,2'-Diäthoxyflavon zu Chinacetophenon und Äthylsalicylsäure, nebenbei entsteht durch „Ketonspaltung“ auch Äthylhydrochinoncarbonsäure, Smp.  $164^\circ$ . — Da, wie besondere Versuche lehren, Äthyl- und Methylsalicylsäure gegen alkoh. KOH beständig sind, so muß die Säure, welche früher bei der Spaltung des 3,2'-Diäthoxyflavons erhalten und als Salicylsäure angesprochen worden ist, Monoäthylresorcylsäure gewesen sein. Konz. HJ spaltet aus dem Diäthoxyflavon die Äthoxyle ab und führt es in 2,2'-Dioxyflavon,  $\text{C}_{15}\text{H}_{10}\text{O}_4$ , Smp.  $304$  bis  $305^\circ$ , über. Das entsprechende 2,2'-Diacetoxyflavon,  $\text{C}_{19}\text{H}_{14}\text{O}_6$ , schm. bei  $148$  bis  $149^\circ$ . Fro.

J. Blumstein und St. v. Kostanecki. Über das 2,3'-Dioxyflavon<sup>3)</sup>. — Chinacetophenonmonoäthyläther kann mit m-Äthoxybenzaldehyd zu 2,3'-Diäthoxyflavanon (I),  $\text{C}_{19}\text{H}_{20}\text{O}_4$ , farblose Nadeln aus A., Smp.  $96$  bis  $97^\circ$ , gepaart werden. Durch Br in  $\text{CS}_2$  wird das Flavanon in 2,3'-Diäthoxybromflavanon (II),  $\text{C}_{19}\text{H}_{19}\text{BrO}_4$ , Smp.  $112$  bis  $113^\circ$ , letzteres durch starke KOH in 2,3'-Diäthoxyflavon (III),  $\text{C}_{19}\text{H}_{18}\text{O}_4$ , weiße Blättchen aus A., Smp.  $135$  bis  $136^\circ$ , übergeführt. Das Diäthoxyflavon wird durch  $\text{NaO} \cdot \text{C}_2\text{H}_5$  in Chinacetophenonmonoäthyläther und m-Äthoxybenzoëssäure gespalten, durch starke HJ entalkyliert und liefert

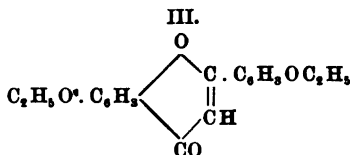
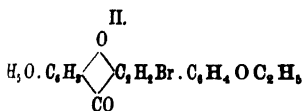


flavon wird durch  $\text{NaO} \cdot \text{C}_2\text{H}_5$  in Chinacetophenonmonoäthyläther und m-Äthoxybenzoëssäure gespalten, durch starke HJ entalkyliert und liefert

<sup>1)</sup> Ber. 33, 2515—2517. — <sup>2)</sup> Daselbst, S. 2509—2512. — <sup>3)</sup> Daselbst, S. 1478—1483.



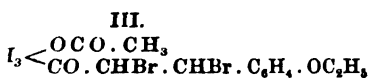
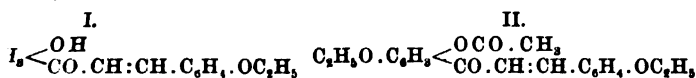
so 2,3'-Dioxyflavon,  $C_{15}H_{10}O_4$ , Nadelchen aus A., Smp. 300°, ll. in NaOH mit gelber Farbe, dessen Diacetylverb., das 2,3'-Diacetoxyflavon,  $C_{19}H_{14}O_6$ , bei 169 bis 170° schm. — Durch HCl-Gas hat Herstein Benzaldehyd und Resacetophenonmonoäthyläther zu Benzal-di-resacetophenonmonoäthyläther,  $C_{27}H_{20}O_4 = C_6H_5 \cdot CH(CH_2 \cdot CO \cdot C_6H_5 \cdot \begin{smallmatrix} OH \\ || \\ O \cdot C_2H_5 \end{smallmatrix})_2$ , Nadeln aus A., Smp. 211°, kondensiert.



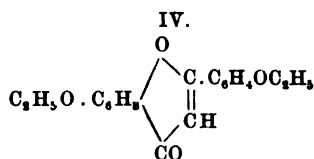
Diacetylverbindung dieses Stoffes,  $C_{31}H_{32}O_8$ , schm. bei 138 bis 139°. log wird Benzal-di-gallacetophenon,  $C_6H_5 \cdot CH[CH_2 \cdot CO \cdot C_6H_5(OH)_3]_2$ ;  $20O_8 + 2H_2O$ , Nadeln, Smp. 226°, dargestellt, welches Tonerden gelb anfärbt und die Hexaacetylverb.,  $C_{35}H_{32}O_{14}$ , Smp. 171 bis 172° liefert.

Fro.

3. v. Harpe und St. v. Kostanecki. Über das 3,3'-Dioxyflavon<sup>1)</sup>. 3-m-Äthoxybenzaldehyd und Resacetophenonmonoäthyläther erhält man 2'-Oxy-3,4'-diäthoxychalkon (I),  $C_{19}H_{20}O_4$ , gelbe Blättchen aus p. 85°, welches in 2'-Acetoxy-3,4'-diäthoxychalkon (II),  $C_{21}H_{22}O_5$ , übergeht, Nadeln aus A., Smp. 68°, und 2'-Acetoxy-3,4'-diäthoxychalkon-ol (III),  $C_{21}H_{22}O_5Br_2$ , weiße Nadeln aus A., Smp. 105°, übergeht. Das Dibromid wird durch starke KOH in alkoh. Lsg. Diäthoxyflavon (IV),  $C_{19}H_{18}O_4$ , weiße Nadeln aus verd. A., Smp. 154°, verwandelt.



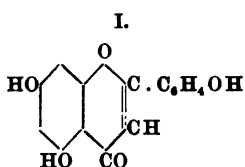
Phosphor spaltet das Diäthoxy-resacetophenonmonoäthyläther und Essigsäure. Konz. HJ spaltet aus



Flavon beide Äthylgruppen nacheinander ab. Man erhält beim Kochen vorwiegend 3-Äthoxy-3'-oxyflavon,  $C_{17}H_{14}O_4$ , Smp. 264°, dessen Acetylverb.,  $C_{19}H_{16}O_5$ , bei 126 bis 127° schm., beim Kochen 3,3'-Dioxyflavon,  $C_{15}H_{10}O_4 + H_2O$ , welches Kristallwasser verliert, bei 277 bis 278° schm. und eine Acetylverb.,  $C_{15}H_8O_2(OCOCH_3)_2$ , Smp. 152 bis 153°, liefert. Fro.

Nowinski, St. v. Kostanecki und J. Tambor. Synthese von Flavons [Apigenins]<sup>2)</sup>. — Aus den Arbeiten von Lindemann und aus seinen eigenen hat Perkin geschlossen, dass in ein 1,3,4'-Trioxyflavon (I) sei. Mit dieser Ansicht stimmen die Arbeiten des Apigenins, Bildung eines Tribenzoats, Bildung von p-Oxyacetophenon, Spaltung in Phloroglucin und p-Oxyacetophenon,

bzw. p-Oxybenzoesäure und Essigsäure überein. Das Auftreten von Protokatechusäure bei der Spaltung mit KOH ist allerdings nur schlecht mit der Formel in Einklang zu bringen. Vff. stellen nun 1,3,4'-Trioxyflavon (I) synthetisch dar. Anissäureäthylester und Chloracacophenon-

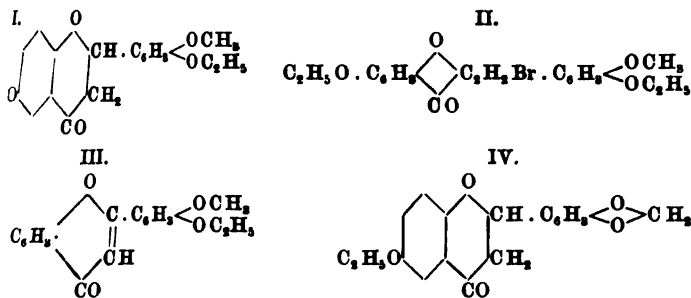


trimethyläther werden mit Na in Xylollsg. auf 220° erhitzt und liefern so 2,4,6,4'-Tetramethoxybenzoylacetophenon,  $(\text{H}_3\text{CO})_8 \cdot \text{C}_6\text{H}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_4\text{OCH}_3$ , farblose Tafeln oder Nadeln, Smp. 91°, welches beim Eintragen in warme HJ in 1,3,4'-Trimethoxyflavon,  $\text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{O}_6$ , in Rosetten gruppierte Nadeln aus A., Smp. 156°, verwandelt wird. Mehrstündiges Kochen mit starker HJ spaltet die Methoxyle ab und ergibt 1,3,4'-Trioxyflavon (I),  $\text{C}_{15}\text{H}_{10}\text{O}_6$ , Smp. 347°, welches gebeizte Baumwolle nicht anfärbt. Apigenin schm. indessen nach Vongerichten bei 292 bis 295° und verhält sich auch anders beim Acetylieren, indem es mit Acetylchlorid kein kristallisierendes Prod. liefert, während 1,3,4'-Trioxyflavon leicht in 1,3,4'-Triacetoxyflavon,  $\text{C}_{21}\text{H}_{16}\text{O}_8$ , Smp. 181 bis 182°, übergeht. Ein weiterer Vergleich des Verhaltens der natürlichen und der synthetischen Verb. ergibt folgendes: 3,4'-Dimethoxy-1-oxyflavon,  $\text{C}_{17}\text{H}_{14}\text{O}_6$ , schm. bei 170° bis 171°; Apigenindimethyläther schm. nach Perkin bei 171 bis 172°; 3,4'-Dimethoxy-1-acetoxyflavon,  $\text{C}_{19}\text{H}_{16}\text{O}_6$ , schm. bei 193 bis 194°, Acetylapienin-dimethyläther nach Perkin bei 195 bis 196°; 3,4'-Diäthoxy-1-oxyflavon,  $\text{C}_{19}\text{H}_{18}\text{O}_6$ , schm. bei 163 bis 164°, Apigenindiäthyläther nach Perkin bei 161 bis 162°; 3,4'-Diäthoxy-1-acetoxyflavon,  $\text{C}_{21}\text{H}_{20}\text{O}_6$ , schm. bei 148 bis 149,5°, die entsprechende Apigeninverb. bei 181 bis 182°. Der Umstand, daß, obwohl die Ausgangsmaterialien verschieden zu sein scheinen, drei Derivate die gleichen Smp. zeigen, veranlaßt Vff. zu der Ansicht, daß Apigenin keine einheitliche Substanz sei und dies um so mehr, als Perkin angibt, daß bei der Spaltung des Apigenindimethyläthers keine Protokatechusäure entstehe. — Vff. stellen nun mit einem Präparat von Vongerichten fest, daß aus demselben durch längeres Kochen mit HJ ein Prod. von anderer Löslichkeit erhalten werden kann, welches Tonerdebeizen stark gelb anfärbt, und schließen daraus, daß in der Petersilie außer dem Glycosid, welches 1,3,4'-Trioxyflavon enthält, ein anderes vorkommt, das den Protokatechusäurerest enthält. Nun werden 10 g Apiin von Merck in einem Liter sd. W. langsam mit konz. HCl versetzt, bis klare Lsg. erfolgt, und dann noch so viel HCl hinzugefügt, daß dieselbe 216 g beträgt. Hierbei resultiert ein 1,3,4'-Trioxyflavon, das schon ziemlich rein ist (Smp. 343°). Längeres Kochen dieses Rohprod. mit HJ und Kristallisationen aus A. liefern ein ganz reines Trioxyflavon, dessen Derivate mit denen des synthetischen Prod. durchaus identisch sind. Die erste alkoh. Mutterlauge aber enthält in geringer Menge den Stoff, der gebeizte Streifen intensiv anfärbt. Demnach sind reines Apigenin und 1,3,4'-Trioxyflavon identisch. Fro.

St. v. Kostanecki und Th. Schmidt. Über das 2,3',4'-Trioxyflavon<sup>1)</sup>. — Das 2,3',4'-Trioxyflavon enthält einen Hydrochinonkern und färbt übereinstimmend mit den Ansichten von Kesselkaul und

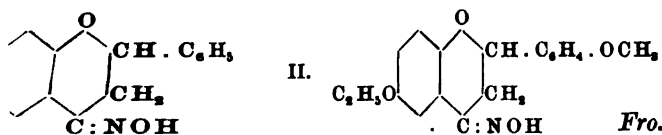
<sup>1)</sup> Ber. 33, 326—330.

Kostanecki Tonerdebeizen gelb an. Die Alkyläther des 2,3',4'-Trioxyflavons werden aus den entsprechenden Flavanonen dargestellt, letztere erhält man aus Chinacetophenonmonoäthyläther und den Alkyläthern des Protokatechualdehyds durch konz. KOH. So erhält man bei Verwendung von Äthylvanillin 2,4'-Dihydroxy-3'-methoxyflavanon (I),  $C_{20}H_{22}O_6$ , weiße Nadeln aus A., Smp. 127 bis 128°, welche durch Br in  $CS_2$  in 2,4'-Dihydroxy-3'-methoxybromflavanon (II),  $C_{20}H_{21}BrO_6$ , Smp. 133°, übergeführt werden. Starke KOH spaltet aus dem Bromid HBr ab und verwandelt in 2,4'-Dihydroxy-3-methoxyflavon (III),  $C_{20}H_{20}O_6$ , weiße Nadeln aus Smp. 168°, welches durch Natriumäthylat zu Chinacetophenonmonoäthyläther und Äthylvanillinsäure gespalten werden kann.



rhält man bei Verwendung von Piperonal 2-Äthoxy-3',4'-methylenanon (IV),  $C_{18}H_{16}O_6$ , Smp. 144°, weiße Nadeln, die sich in  $H_2SO_4$  mit roter Farbe lösen, und aus diesem Flavanon über ein nicht Bromid das 2-Äthoxy-3',4'-methylenendioxyflavon,  $C_{18}H_{14}O_6$ , 2. Beide alkylierte Flavone werden durch konz. HJ zu 2,3',4'-on,  $C_{16}H_{10}O_6$ , Smp. 328°, dessen Acetylverb. bei 208 bis 209° spalten. Fro.

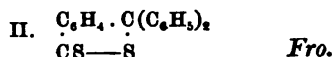
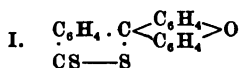
Kostanecki. Über die Oxime einiger Flavanone<sup>1)</sup>. — und Flavone, welche den  $\gamma$ -Pyronring enthalten, geben keine Oxime mit Dihydro- $\gamma$ -Pyronring, wie z. B. die Flavanone, geben Oxime. So werden dargestellt das Oxim des 2-Äthoxyflavons (I),  $C_{17}H_{17}O_5N$ , Smp. 185 bis 186°, das Oxim des 2-Äthoxyflavans (II),  $C_{18}H_{19}O_5N$ , Smp. 190 bis 191°, und dessen Oxim,  $C_{20}H_{21}O_5N$ , Smp. 168°.



e. Über Euxanthinsäure<sup>2)</sup>. — Spiegel hat gezeigt, dass Euxanthinsäuren Salze sich von der Formel  $C_{19}H_{18}O_{11}$  und Anhydridformel  $C_{19}H_{16}O_{10}$  ableiten. Kalium- und Baryumf. von Heyer analysieren ließ, entsprechen der Aufspiegel, das Silbersalz aber entspricht der Formel der Methylester, Smp. 212°, der Formel  $C_{19}H_{16}O_{10} \cdot CH_3$ .

und der Äthylester, Smp. 198°, der Formel  $C_{19}H_{15}O_{10} \cdot C_2H_5$ . Beide Ester sind gelb und liefern bei der Spaltung nicht etwa alkylierte Euxanthone, sondern *Euxanthon* selbst. Diese Ester geben übrigens mit Jod Prodd., welche fast 2 At. Jod auf ein Mol. Ester enthalten, und ein ähnliches Verhalten wie Jodstärke und Jodcholsäure zeigen. Die Untersuchungen der Jodprodd. und die folgenden sind in Gemeinschaft mit Aders ausgeführt. Die Ester werden beim Acetylieren in farblose Acetylprodd. verwandelt, die sich nicht von den Estern, sondern vom Anhydrid,  $C_{19}H_{16}O_{10}$ , ableiten. In alkal. Lsg. wird die Euxanthinsäure durch Benzoylchlorid in Benzoate des Anhydrids verwandelt, die an Benzoylgruppen reichste Verb. entspricht der Formel  $C_{19}H_{11}O_{10}(C_7H_5O)_5$ . Fro.

Richard Meyer und J. Szanecki. Über einige Thioderivate der Di- und Triphenylmethanreihe <sup>1)</sup>. — Durch Schmelzen von  $P_2S_5$  mit Fluoran entsteht *Dithiofluoran* (I),  $C_{20}H_{12}S_2O$ , rote Prismen, Smp. 156°, welches durch Kochen mit alkoh. KOH in Fluoran zurückverwandelt wird. Diphenylphtalid liefert mit  $P_2S_5$  *Dithiodiphenylphtalid* (II),  $C_{20}H_{14}S_2$ , rotgelbe Nadeln, l. in konz.  $H_2SO_4$  ohne Fluorescenz.



Richard Meyer. Über die chromophoren Eigenschaften des Schwefels <sup>2)</sup>. — Die vorliegende Arbeit deckt sich inhaltlich mit den Arbeiten von Richard Meyer und J. Szanecki: Über gefärbte Schwefelverbindungen der Di- und Triphenylmethanreihe <sup>3)</sup>. Fro.

### Pyridingruppe.

G. W. Chlopin. Die organischen Basen des russischen Erdöls <sup>4)</sup>. — Vf. zieht aus seinen Versuchen folgende Schlussfolgerungen. Das kaukasische Rohpetroleum und das Masut enthalten 0,005 bis 0,006 Proz. *Pyridinbasen*. Die sechs verschiedenen *Naphtapyridinbasen*, die als Pt-Salze ausgeschieden wurden, hatten Mol.-Geww. von 104 bis 308. Die Naphtabasen haben die allgemeine Zus.  $C_nH_{2n-15}N$ , wobei die komplizierteste *Naphtabase* mit der Formel  $C_{22}H_{29}N$  übereinstimmt und ein *Pt-Salz*,  $(C_{22}H_{29}NHCl)_2PtCl_4$ , bildete. Die Naphtabasen sind giftig für Fische, unschädlich für Meerschweinchen usw. und haben keine desinifizierenden Eigenschaften. Tr.

Frederic Charles Garrett und John Armstrong Smythe. Die Basen, welche im schottischen Schieferöl enthalten sind <sup>5)</sup>. — Obgleich die im Kohlenteer enthaltenen Basen genügend untersucht sind, so gilt doch nicht ein gleiches von dem genannten Öle. — Vf. haben sogenannte grüne Naphta, welche bei der Dest. von Schiefer neben Gas,  $NH_3$ , Ammoniakwasser und Koks erhalten wird, mit  $\frac{1}{4}\%$  iger  $H_2SO_4$  gewaschen, dann wurden durch Dampf ölige Beimengungen abgeblasen

<sup>1)</sup> Verh. d. Vers. deutsch. Naturf. u. Ärzte 1899, S. 96—98; Ref. Chem. Centr. 71, II, 575. — <sup>2)</sup> Naturw. Rundsch. 15, 465—467. — <sup>3)</sup> Ber. 33, 2570—2586; dieser JB., S. 1215. — <sup>4)</sup> Ber. 33, 2837—2841. — <sup>5)</sup> Chem. News 82, 277.

und nach dem Zusatz von NaOH mit überhitztem Wasserdampf die Basen abgetrieben. Die l. Basen des Destillats wurden hierauf durch festes Alkali abgeschieden und nach dem Trocknen mit festem KOH fraktioniert destilliert. Bei der Dest. gingen etwa 25 Proz. unter 170° und 46 Proz. zwischen 170 und 205° über. Das basische Öl wurde dann wiederholt fraktioniert und das Gemisch der Basen in den niedrig sd. Anteilen mit  $\text{HgCl}_2$  gefällt und die erhaltene Salzmischung fraktioniert kristallisiert. Nachgewiesen wurden  $\alpha$ -Picolin (Sdp. 128°), symmetrische Colidine ( $\alpha, \gamma, \alpha'$ -Trimethylpyridin), sowie zwei Basen, welche die bisher noch nicht beschriebenen Lutidine ( $\alpha\beta$ - und  $\alpha\beta'$ -Dimethylpyridine) sein können. Die erste Base sd. bei 160° und gibt ein bei 208° unter Zers. zsm. Pt-Salz, die zweite Base sd. bei 140° und bildet ein bei 73° schmelzendes Salz.

Tr.

Berliner Holz-Comptoir in Berlin-Charlottenburg. Pyridiniges Desinfektions- und Konservierungsmittel. [D. R.-P. Nr. 116 358]<sup>1)</sup>. Pyridin wird in flüssigen, schwer flüchtigen Kohlenwasserstoffen oder in verdunstbaren pflanzlichen Ölen gelöst.

Nach einem weiteren Patent derselben Firma „Pyridinhaltiges Desinfektionsmittel“ [D. R.-P. Nr. 116 359]<sup>2)</sup> wird Pyridin in Seifenlsg. aufgetragen. Die Lsg. soll zur Desinfizierung von Pflanzen, Bäumen, Sträuchern u. dgl. verwendet werden.

Nach einem weiteren Patent derselben Firma „Pyridinhaltiges Desinfektions- und Konservierungsmittel“ [D. R.-P. Nr. 116 360]<sup>3)</sup> werden die Verfahren kombiniert, indem man eine Lsg. von Pyridin in eine Seifenlsg. mischt. Das Präparat hält das Pyridin hartnäckig zurück als reines W. und ist von langer andauernder Wirkung.

Oett.

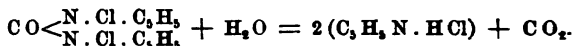
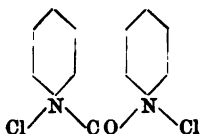
André. Einwirkung von schwefliger Säure und Schwefelwasserstoff auf Pyridin<sup>4)</sup>. — Sättigt man trockenes Pyridin mit  $\text{SO}_2$ , so färbt sich die Fl. stark gelb und setzt entweder sofort oder nach dem Stehen schöne gelbe Blätter ab, die sich sehr leicht zersetzen. Die Verb.  $\text{C}_5\text{H}_5\text{N} \cdot \text{SO}_2$  gibt, wenn sie in Lsg. mit metallischem Natrium in Verbindung kommt, eine weiße Schicht auf dem Metall. Behandelt man die weiße, in W. suspendierte Masse mit  $\text{H}_2\text{S}$  und läßt das Filtrat verdunsten, so erhält man nach nochmaliger Reinigung mit Wasser Kristalle eines Pyridintrithionats,  $(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2\text{S}_3\text{O}_6\text{H}_2$ . Tri- bzw. Tetra- des Pyridins hat Vf. schließlich dargestellt, indem er Pyridin mit  $\text{O}_2$ , dann mit  $\text{H}_2\text{S}$  sättigte. Zur Bereitung des Trithionats mischt man Pyridin mit der gleichen Menge W. vermischt. Pyridintetra- des,  $(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2 \cdot \text{H}_2\text{S}_4\text{O}_6$ , mit trockenem Pyridin oder in absolut alkoh. Lsg., weiße Blätter, Smp. etwa 135°, ll. in W. und A. Das Tetra- des erhält man nach dieser Methode in schönen, durchsichtigen Kristallen vom Smp. 105°.

Tr.

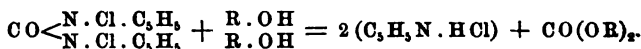
Chemische Fabrik von Heyden, Aktien-Gesellschaft in Dresden. Verfahren zur Darstellung von chlorhaltigen Pyridin-Basen der Pyridinreihe. [D. R.-P. Nr. 109 933]<sup>4)</sup>. — Pyridin,  $\text{COCl}_2$ , Perchlormethylformiat,  $\text{CO} \cdot \text{Cl} \cdot \text{OCCl}_3$ , und

<sup>1)</sup> 21, 1613. — <sup>2)</sup> Daselbst. — <sup>3)</sup> Bull. soc. chim. [3] 23, 663—666; 1900, 1714—1716. — <sup>4)</sup> Patentbl. 21, 628.

Hexachlordimethylcarbonat,  $\text{CO}(\text{OCCl}_2)_2$ , geben, mit den Basen der Pyridinreihe zusammengebracht, stets dasselbe Prod. So entsteht aus Pyridin die nebenstehende Verbindung. Die neuen Prodd. zersetzen sich mit W.:



Mit Alkoholen und Phenolen erhält man Kohlensäureester:



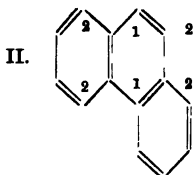
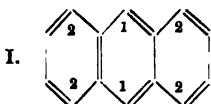
Die neuen Prodd. sollen zur Darst. von Kohlensäureestern und als W. abspaltende Agenzien verwendet werden.

Oett.

C. Willgerodt. Zur Kenntnis der Nomenklatur und Schreibweise von Chinopyridinen und Chinochinolinen, zu denen die sogenannten „Phenanthroline“ gehören <sup>1)</sup>. — Vf. nennt *Chinopyridine* Verbb., die 1 Benzol- und 2 Pyridin- oder 1 Chinolin- und 1 Pyridinkern enthalten. Als *Chinochinoline* bezeichnet Vf. die Verbb., die sich als Chinolin bzw. Doppelchinoline auffassen lassen. In ihnen sind beide Pyridinkerne mit dem Benzolkern kondensiert. Zu dieser Klasse zählen auch die drei bis jetzt bekannten *Phenanthroline* mit ihren Abkömmlingen. Chinopyridine im engeren Sinne sind die Chinolinabkömmlinge, in denen der zweite Pyridinring mit dem Pyridin- und nicht mit dem Benzolkern des Chinolins zusammenhängt. Die Verkettung des zweiten, neu-geschaffenen Pyridinkerns mit dem ursprünglichen Chinolinkern soll so zum Ausdruck gebracht werden, daß dasjenige C des Chinolins, mit dem das N-Atom des zutretenden Pyridinkernrestes zusammenhängt, zuerst, und das zu diesem C orthoständige C-Atom des Chinolinkerns, mit dem das vom N aus gezählte dritte C des neuen Pyridinringes verbunden ist, zu zweit aufgeführt wird, mit Hinzufügung der die Stellung der Chinolinkohlenstoffatome charakterisierenden Bezeichnungen: o-, m-, p-, a-;  $\alpha$ -,  $\beta$ -,  $\gamma$ -. Beide Buchstaben sollen dann durch einen Doppelpunkt verknüpft werden. Durch Beispiele wird diese Bezeichnungsweise vom Vf. erläutert. Vf. läßt ferner die Frage experimentell prüfen, ob es möglich ist, Chino-m:p- und Chino-p:m-chinoline zu erzeugen.

Tr.

C. Willgerodt. Zur Kenntnis der Ableitung und rationellen Benennung der gesamten „Chinopyridine“ <sup>2)</sup>. — Nach Vf. können bei den *Chinopyridinen* Verbb. vorkommen, die er als *Pseudoform* (I) bzw.



*Normalform* (II) unterscheidet. Zur weiteren Unterscheidung spricht Vf. von *Pyridinen* und *Isopyridinen*, wenn sich die N-Atome in Ringen befinden, die eine dreifache Doppelbindung aufzuweisen haben.

*Pseudo- und Isopseudopyridine* nennt er dagegen diejenigen, wenn die N-Atome Glieder von Ringen mit nur zwei Doppelbindungen sind. Zur Kürzung der Schreibweise werden die Bezeichnungen  $\psi$  bzw.  $i\psi$  gewählt.

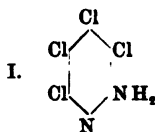
<sup>1)</sup> Chemikerzeit. 24, 311—312. — <sup>2)</sup> Daselbst, S. 437—439.



Durch zahlreiche Beispiele wird diese vom Vf. vorgeschlagene Bezeichnungsweise erläutert.

Tr.

W. J. Sell und F. W. Dootson. Die Chlorderivate vom Pyridin. V. Teil. Die Konstitution der Citrazinsäure. Bildung des 2, 6-Dichlorpyridins und der 2, 6-Dijodisonicotinsäure<sup>1)</sup>. — Um einen weiteren Beweis dafür zu erbringen, daß in der *Citrazinsäure* die beiden OH-Gruppen sich in 2, 6-Stellung zum N befinden, wurden von den Vffn. folgende Versuche ausgeführt. Das durch mehrtägiges Stehen von  $\beta$ -Hydroxyglutarsäureester mit starkem wäss.  $\text{NH}_3$  bereitete  $\beta$ -Hydroxyglutaramid,  $\text{H} \cdot \text{CH}(\text{CH}_2\text{CONH}_2)_2$ , gab beim 3- bis 4 stündigem Erhitzen mit  $\text{PCl}_5$  Hauptprod. ein bei 143 bis 144° schm. Prod. (Trichloraminopyridin), welches beim Erhitzen mit 2 Mol.  $\text{PCl}_5$  im Rohr auf 220 bis 230° ein bei 174 bis 175° schm. *Tetrachloraminopyridin*,  $\text{C}_5\text{H}_2\text{N}_2\text{Cl}_4$ , liefert, dem Formel I entspricht. Diese Verb. kristallisiert in langen Nadeln, in kalter konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ll. sind. Durch Einw. von  $\text{PCl}_5$  Citrazinsäure erhält man Dichlorisonicotinsäure, diese mit  $\text{NH}_3$  die Chloraminoisonicotinsäure, welche beim andigen Erhitzen mit  $\text{PCl}_5$  im Rohr auf 210 bis 220° bei 174 bis 175° schm. *Tetrachlor-2-aminopyridin*.



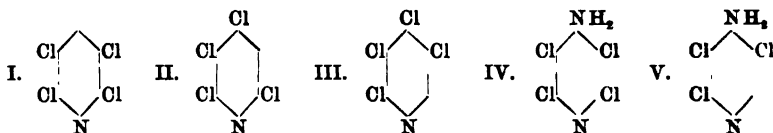
Letzteres ist mit der aus  $\beta$ -Hydroxyglutarsäure gewonnenen Substanz identisch. Behandelt man die *Lsg.* von Chloraminotinsäure in konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  mit  $\text{N}_2\text{O}_5$  und gießt die Rk.-Fl. nach Erwärmen in W., so gelangt man zur 6-Chlor-2-hydroxyisocotinsäure, die durch ihren *Methylester*,  $\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_3\text{NCl}$  (Smp. 189 bis identifiziert wurde. Wird diese Chlorhydroxyisocotinsäure mit starkem  $\text{NH}_3$  im Rohr auf 170 bis 180° erhitzt, so erhält man die 2-hydroxyisocotinsäure,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_3\text{N}_2$ . Dieselbe verkohlt ohne und ist in den üblichen organischen Lösungsmitteln unl. *Agbe* Nadeln. Erhitzt man die Aminohydroxyisocotinsäure mit Rohr einige Stunden auf 230 bis 240°, so entsteht Tetrachlorpyridin (Smp. 174 bis 175°), das mit dem 2-Aminotetrachloridentisch ist. Kocht man 2, 6-Dichlorisonicotinsäure mit  $\text{HJ}$  am Rührer, so kommt man zur 2, 6-Dijodisonicotinsäure,  $\text{C}_6\text{H}_3\text{O}_2\text{NJ}_2$ , bis 196°, von der das  $\text{NH}_4$ -, K-, Na-, Ca-, Ba-, Pb-, Fe-, Cu-, Cd-salz beschrieben sind. Mit  $\text{AgNO}_3$  liefert das  $\text{NH}_4$ -Salz der icotinsäure ein aus W. gut kristallisierendes *Ag*-Salz, das Trocknen beim Erhitzen im  $\text{CO}_2$ -Strome das 2, 6-Dichlor- $\text{H}_2\text{NCl}_2$  (farblose, bei 87 bis 88° schm. Schuppen), liefert, dem aus Pyridin durch Einw. von  $\text{PCl}_5$  erhaltenen *Di*identisch ist.

Tr.

Sell und F. W. Dootson. Die Chlorderivate des Pyridins. Konstitution der Tetrachlorpyridine<sup>2)</sup>. — Von den drei beschriebenen Chlorderivaten ist mit Sicherheit nur die Konstitution des 1° schm. Prod. als der Formel I entsprechend erkannt. Den anderen beiden noch bekannten Prodd. wurde anß das vom Smp. 21 bis 22° der Formel III und das vom 16° der Formel II entspreche. Um nun die Konstitution des 22° schm. *Tetrachlorpyridins* zu ergründen, haben Vf.

1) J. 77, 233—239. — \*) Daselbst, S. 1—4.

dasselbe mit alkoh.  $\text{NH}_3$  auf 130 bis 140° erhitzt und gelangten hierbei zum *Aminotrichlorpyridin*,  $\text{C}_5\text{HNC}_3\text{Cl}_3\cdot\text{NH}_2$ , dünne, bei 153 bis 153,5° schm. Nadeln. Diese Verb. ist unl. in kaltem W., l. in organischen Lösungsmitteln und in mäßig verdünnten Mineralsäuren.



Sie sublimiert und ist mit Wasserdampf flüchtig. In alkoh. Lsg. gibt sie mit  $\text{HgCl}_2$  ein Additionsprodukt (lange, seideglänzende, bei 213 bis 214° schm. Nadeln). *Pt-Salz*,  $(\text{C}_5\text{HNC}_3\text{Cl}_3\text{NH}_2)_2\text{H}_2\text{PtCl}_6 + 3\text{H}_2\text{O}$ , dicke, goldene Nadeln. Erhitzt man Aminotrichlorpyridin mit  $\text{PCl}_5$  im Rohr auf 220 bis 230°, so gelangt man zum *Aminotetrachlorpyridin*,  $\text{C}_5\text{H}_2\text{N}_2\text{Cl}_4$ , farblose Platten, Smp. 214 bis 215°. Dieses Aminotetrachlorpyridin ist aber identisch mit einem von Stokes und Pechmann beschriebenen Prod., dem die Formel IV zukommt. Da ferner das Aminotrichlorpyridin nur der Formel V entsprechen kann, wie aus den Untersuchungen der genannten Forscher sich ergibt, so bleibt somit für das bei 21 bis 22° schm. Tetrachlorpyridin nur die Konstitutionsformel III über.

Tr.

W. J. Sell und F. W. Dootson. Chlorderivate des Pyridins. VI. Teil. Orientierung einiger Aminochlorpyridine <sup>1)</sup>. — Um in dem bei 159 bis 160° schm. Trichloraminopyridin, welches ein 3,4,5-*Trichlor-2-aminopyridin* darstellt, die Konstitution zu ermitteln, ließen Vf.  $\text{PCl}_5$  auf dasselbe im Rohr bei 220 bis 225° einwirken und gelangten zu dem schon beschriebenen, bei 174 bis 175° schm. *Tetrachlor-2-aminopyridin* <sup>2)</sup>. Löst man das 3,4,5-Trichlor-2-aminopyridin in mäßiger Wärme in 80%iger  $\text{H}_2\text{SO}_4$  und fügt nach dem Abkühlen die theoretische Menge  $\text{KNO}_3$  zu, so kommt man zum 3,4,5-*Trichlor-2-hydroxypyridin*,  $\text{C}_5\text{H}_2\text{OCl}_3$ , lange, farblose Nadeln (aus W.). Beschrieben sind das  $\text{NH}_4$ -, K-, Na- und Ag-Salz. Beim Erhitzen von 3,4,5-Trichlor-2-hydroxypyridin mit  $\text{PCl}_5$  auf 182° wurde 2,3,4,5-*Tetrachlorpyridin* (Smp. 21 bis 22°) erhalten. Wird 3,5,6-*Trichlor-2-aminopyridin* mit  $\text{PCl}_5$  und  $\text{POCl}_3$  im Rohr auf 220 bis 225° erhitzt, so gelangt man zum Tetrachlor-2-aminopyridin (Smp. 174 bis 175°).

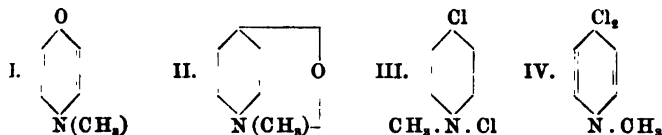
Tr.

E. Dehnel. Einwirkung von Brom auf  $\beta$ -Picolin <sup>3)</sup>. — Vf. hat  $\beta$ -Picolin in Ggw. von konz.  $\text{HCl}$  mit  $\text{Br}$  10 Stdn. im Rohr auf 150° erhitzt, und da die freie bromierte Säure sehr zersetzlich ist, dieselbe als Pikrat isoliert. Das wiederholt aus Bzl. umkristallisierte *Pikrat des  $\beta$ -Brompicolins*,  $\text{C}_{12}\text{H}_6\text{O}_7\text{N}_4\text{Br} = \text{C}_6\text{H}_6\text{NBr} \cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{N}_3\text{O}_7$ , bildet kleine, rosettenförmig angeordnete, bei 114° schm. Nadelchen. Kocht man dieses Pikrat mit W. 2 Stdn. am Rückflußkühler, so gelangt man zu dem *Pikrat des  $\beta$ -Picolyalkins*,  $\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{O}_8\text{N} = \text{C}_6\text{H}_6\text{N}(\text{OH}) \cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{N}_3\text{O}_7$ , seidenweiche, gelbe Nadeln, Smp. 128°. Das mit  $\text{NaOH}$  zerlegte Pikrat gab geringe Mengen des Alkins, dessen *Au-Salz*,  $\text{C}_6\text{H}_7\text{NO} \cdot \text{HCl} \cdot \text{AuCl}_3$ .

<sup>1)</sup> Chem. Soc. J. 77, 771—774. — <sup>2)</sup> Dasselbst, S. 233; vgl. Ref. S. 1523.  
— <sup>3)</sup> Ber. 33, 3498—3500.

gelbe, bei 136 bis 137° schm. Nadelchen, dessen *Pt-Salz*,  $(C_6H_7NO \cdot HCl)_2PtCl_4 + H_2O$ , braunrote, rhombische Tafelchen bildet, Smp. 193 bis 195°. Bei der Einw. von Br auf  $\beta$ -Picolin bilden sich auch noch höhere Bromsubstitutionsprodd., eine leicht bewegliche Fl. (40 bis 50°) und ein festes Prod. (Sdp. 90 bis 100°). Beide Prodd. scheinen annähernd gleich zusammengesetzt zu sein. Möglicherweise entspricht der feste Körper der Zus.  $C_{13}H_{10}N_2Br_5$ . *Tr.*

Hermann Decker. Zur Konstitution der Pyridone, Chinolone und ähnlicher Basen<sup>1)</sup>. — Für die *Pyridone* sind verschiedene Konstitutionsformeln bekannt. Einerseits werden sie als Ketonverb. (I), andererseits als Verb. mit einem Brückensauerstoffatom (II) betrachtet. Die letztere Annahme, wonach sie als quaternäre Ammoniumverb. anzusehen wären, widerspricht aber ihrem Verhalten in der Wärme.



Sie destillieren unzers., z. B.  $\alpha$ -Methylchinolon bei 325° unter sehr geringer Zers. Dies ist aber nur mit der stabilen Ketonformel zu erklären. Nach Vf. lassen sich auch einige für die andere Auffassung sprechende Beobachtungen im Sinne der Ketonformel erklären. Daß bei Einw. von  $PCl_5$  auf Pyridone Chlormethylate von chlorierten Basen (III) und nicht Verb. von Formel IV entstehen, wird verständlich, solange die Möglichkeit, die labile Form IV zu erhalten, nicht nachgewiesen ist. Wahrscheinlich wirkt  $PCl_5$  gar nicht auf die freien Pyridone, sondern auf eine doppelsalzartige Verb. von Pyridon und  $PCl_5$  ein. Daßerner  $\alpha$ -Pyridone nicht wie die  $\gamma$ -Pyridone Chlormethylate geben, liegt daran, daß im ersten Falle  $CH_2Cl$  abgespalten wird infolge der leichten ersetzlichkeit der  $\alpha$ -Chlormethylate. Gegen die Annahme eines Brückensauerstoffs spricht auch die von Knorr ausgeführte Einw. von Benzoylchlorid und Jodmethyl auf  $\alpha$ - und  $\gamma$ -Chinolone. Auch die Entstehung der Alkylpyridone aus den Jodalkylaten durch Oxydation der aus den Ammoniumhydroxyden durch Umlagerung entstehenden Oxydihydroxyden ist mit einer Brückensauerstoffformel nicht in Einklang zu bringen. Es gibt dann noch die Formeln an, wie die Verb., die durch Einw. von Anilin bzw. Naphtylamin auf Chloracridinchlormethylate entstehen, aufzufassen sind. Obgleich die Existenz einer labilen Brückenform nicht nachgewiesen ist, so ist eine solche Form doch bei niedriger Temperatur nach theoretisch denkbar. *Tr.*

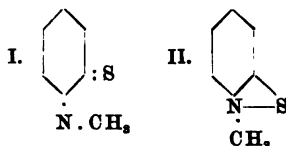
W. Marckwald, W. Klemm und H. Trabert. Untersuchungen der Pyridinreihe II<sup>2)</sup>. — Vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit den altigen Abkömmlingen des Pyridins.  $\alpha$ -Pyridylmercaptan ( $\alpha$ -Thiopyridon),  $C_5H_5NS = C_5H_4N \cdot SH$  oder  $C_5H_4(S)NH$ , erhält man, wenn man auf  $\alpha$ -Chlorpyridin 20%ige alkoh. KSH-Lsg. bei 130 bis 140° 1 tdn. lang reagieren läßt. Gelbe, bei 125° schm. Prismen, die sich verd. Mineralsäuren mit gelber Farbe, in konz. Säuren sowie verd.

<sup>1)</sup> J. pr. Chem. [2] 62, 266—270. — <sup>2)</sup> Ber. 33, 1556—1566.

Alkalien farblos lösen. Gibt mit den meisten Schwermetallsalzen mehr oder weniger gefärbte Niederschläge. *Kupferoxydsulfid*,  $(C_5H_4NS)_2Cu_2$ , rotgelbes Salz, mit Cu-Acetat bereitet, Filtrat enthält  $H_2SO_4$  und  $\alpha$ -Pyridinsulfosäure.  *$\alpha$ -Methylpyridylsulfid*,  $C_5H_4NSCH_3$ , aus dem Mercaptan mit  $CH_3J$  dargestellt, Öl, Sdp.  $197^\circ$ ; *Jodhydrat*,  $C_6H_7NS.HJ$ , weiße, bei  $155$  bis  $157^\circ$  schm. Kristalle; *Chlorhydrat*, weiße Kristalle; *Pt-Salz*, Smp.  $185$  bis  $187^\circ$ ; *Pikrat*, gelbe, bei  $155^\circ$  schm. Kriställchen. Oxydation des Mercaptans mit  $KMnO_4$  in essigsaurer Lsg. gibt  *$\alpha$ -Methylpyridylsulfon*,  $C_5H_4NSO_2CH_3$ , Öl, Sdp.  $325^\circ$ . Bildet mit  $HgCl_2$  die Verb.  $(C_5H_7NSO_2)_2HgCl_2$ , weiße, bei  $125^\circ$  schm. Kristalle. Chloressigsäure wirkt auf die Chlf.-Lsg. des Mercaptans ein unter Bildung von  *$\alpha$ -Pyridylthioglycolsäure*,  $C_5H_4N.S.CH_2.COOH$ , gelbliche, bei  $127^\circ$  schm. Kristalle; *Chlorhydrat*,  $C_7H_7NSO_2.HCl$ , gelbliche, bei  $166$  bis  $167^\circ$  schm. Kristalle. Jod macht aus dem Alkalisalz des Mercaptans  *$\alpha$ -Pyridyldisulfid*,  $(C_5H_4NS)_2$ , frei. Lange weiße, bei  $57$  bis  $58^\circ$  schm. Nadeln, bildet ein *Pt-Salz* (Smp.  $150^\circ$ ), sowie ein *Pikrat* (Smp.  $119^\circ$ ). Beim Erwärmen des Mercaptans mit verd.  $HNO_3$  entsteht  *$\alpha$ -Pyridinsulfosäure*,  $C_5H_4N.SO_3H$ , weiße Nadeln, Smp.  $239$  bis  $240^\circ$ , bildet ein kristallisiertes Ba-, sowie Ag-Salz. Aus  $\gamma$ -Chlor- $\alpha\alpha'$ -lutidin und KSH erhält man  *$\alpha\alpha'$ -Lutidylmercaptan* ( *$\gamma$ -Thio- $\alpha\alpha'$ -lutidon*),  $C_6H_2(CH_3)_2N.SH$  oder  $C_5H_2(CH_3)_2(S)(NH)$ , bräunlichgelbe Kristalle, Smp.  $224^\circ$ ; *Chlorhydrat*, Smp.  $258^\circ$ ; *Pikrat*, Smp.  $179^\circ$ ; Verb.  $C_7H_2NS.HgCl_2$ .  *$\alpha\alpha'$ -Lutidyl- $\gamma$ -methylsulfid*,  $C_7H_8N.SCH_3$ , farbloses, erstarrendes Öl, Smp.  $51^\circ$ , Sdp.  $233^\circ$ , bildet ein gelbliches öliges Hydrat,  $C_8H_{11}NS + 3H_2O$ ; *Jodhydrat*,  $C_8H_{11}NS.HJ$ , gelbe Nadeln, Smp.  $224$  bis  $225^\circ$ ; *Bichromat*, rotbraune Kriställchen, Smp.  $160^\circ$  unter Zers.; *Pt-Salz*, gelbe, bei  $245^\circ$  unter Zers. schm. Kriställchen; *Pikrat*, citronengelbe Nadeln, Smp.  $169^\circ$ .  *$\alpha\alpha'$ -Lutidyl- $\gamma$ -methylsulfon*,  $C_7H_8N.SO_2CH_3$ , lange, weiße, seideglänzende Nadeln; *Pt-Salz*, Smp.  $226^\circ$ ; *Bichromat*, Smp.  $119^\circ$  unter Zers.; *Pikrat*, Smp.  $221^\circ$  unter Zers. *Lutidylacetylthioisulfid*,  $C_7H_8N.S.CH_3.COCH_3$ , aus Chloraceton und Mercaptan dargestellt, weiße, glänzende Nadeln, Smp.  $83$  bis  $84^\circ$ ; *Chlorhydrat*, Smp.  $225^\circ$  unter Zers.; *Pt-Salz*,  $(C_{10}H_{13}NSO)_2.H_2PtCl_6 + H_2O$ , Smp.  $126$  bis  $127^\circ$ ; *Pikrat*, Smp.  $181$  bis  $182^\circ$ ; *Oxim*,  $C_{10}H_{14}N_2SO$ , weiße Kristalle, Smp.  $122$  bis  $123^\circ$ ;  *$\alpha\alpha'$ -Lutidyl- $\gamma$ -sulfid*,  $C_7H_8N.S.C_7H_8N$ , aus dem K-Salz des Mercaptans und Chlorlutidin bzw. aus letzterem und  $K_2S$  bereitet, bildet es weiße Kristalle (aus Ligroin), Smp.  $82$  bis  $83^\circ$ ; *Pt-Salz*, Smp.  $268^\circ$ ; *Pikrat*,  $(C_{11}H_{15}N_2S).2C_6H_5N_3O_7$ , schwefelgelbe, bei  $206$  bis  $207^\circ$  schm. Kristalle; *Bichromat*, purpurrote, bei  $180^\circ$  explosionsartig sich zers. Kristalle. *Di- $\alpha\alpha'$ -lutidyl- $\gamma$ -sulfon*,  $C_7H_8N.SO_2.C_7H_8N$ , aus vorigem Sulfid mit  $KMnO_4$  erhalten, lange weiße, bei  $114^\circ$  schm. Nadeln. Das Sulfon ist eine zweisäurige Base. *Nitrat*, Smp.  $175^\circ$  unter starker Zers.; *Pt-Salz*, Smp.  $262^\circ$  unter Zers.; *Bichromat*, Smp.  $185^\circ$  unter Zers.; *Dipikrat*, Smp.  $185^\circ$  unter Zers.; *Monopikrat*, Smp.  $193$  bis  $194^\circ$ .  *$\alpha\alpha'$ -Lutidyl- $\gamma$ -disulfid*,  $(C_7H_8NS)_2$ , bei  $57^\circ$  schm. Kristalle (aus Ligroin), zweisäurige Base; *Pt-Salz*,  $C_{14}H_{18}N_2S_2.H_2PtCl_6$ ; *Bichromat*, rotgelbe, bei  $250^\circ$  sich zers. Kristalle; *Pikrat*, Smp.  $184^\circ$  unter Zers. Das Disulfid wird durch  $H_2S$  zum Mercaptan red.  *$\alpha\alpha'$ -Lutidyl- $\gamma$ -sulfosäure*,  $C_7H_8N.SO_3H$ , aus dem Mercaptan durch Oxydation mit  $H_2O_2$  in alkalischer Lsg. bereitet, weiße Kristalle, bildet kristallinisches Ba- sowie Ag-Salz.

Tr.

A. Gutbier. Über Thio-N-methyl-pyridon und Chinolon<sup>1)</sup>. — V. hat auf Veranlassung von O. Fischer die Thioderivate des N-Methyl-pyridons und Chinolons dargestellt, um deren Verhalten gegen  $\text{NH}_4\text{OH}$  zu prüfen. Beide reagierten damit jedoch weder in neutraler noch in alkalischer Lsg. V-Methylthiopyridon,  $\text{C}_6\text{H}_7\text{NS}$  (I und II). Zur Darstellung dieses Körpers wurde N-Methylpyridon mit  $\text{P}_2\text{S}_5$  4 bis 5 Stdn. auf  $130^\circ$  erhitzt. Gelblichweiße Blättchen (aus W.), Smp.  $89^\circ$  bis  $90^\circ$ , unzersetzt destillierbar. Salzsäure-Lsg. gibt mit  $\text{HgCl}_2$  einen weißen, mit  $\text{PtCl}_4$  einen rotgelben, mit  $\text{AuCl}_3$  einen hellgelben Niederschlag. V-Methylthiochinolon,  $\text{C}_{10}\text{H}_9\text{NS}$ . Zollange, spitze, grünlichgelbe Nadeln der Prismen, Smp.  $118^\circ$ , besitzt schwach basische Eigenschaften. Tr.



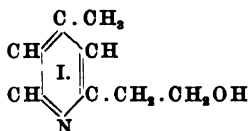
Ludwig Ternágyó. Über eine neue Darstellungsweise der Pyridincarbonssäure und über einige Derivate derselben<sup>2)</sup>. — Zur Darstellung der  $\gamma$ -Pyridincarbonssäure ging V. von der Cinchomeronsäure aus, führte dieselbe in den sauren Methylester der Cinchomeronsäure,  $\text{H}_3\text{N} \cdot (\text{COOCH}_3) \cdot \text{COOH}$ , vom Smp.  $154^\circ$  über und destillierte das daraus bereitete Ag-Salz im H-Strome, wobei unter Abspaltung von  $\text{H}_2\text{O}$  Isonicotinsäuremethylester ( $\gamma$ -Pyridincarbonsäuremethylester),  $\text{C}_6\text{H}_4\text{N} \cdot \text{COOCH}_3$ , entsteht. Letzterer bildet eine wasserklare, leicht bewegliche Fl., Sdp.<sub>20</sub>  $104^\circ$ , Sdp.  $207$  bis  $209^\circ$  unter minimaler Zers., erstarrt etwa  $1,5^\circ$  zu feinen, weißen Nadeln, die bei etwa  $8,5^\circ$  schm. Die  $\gamma$ -Pyridinmonocarbonssäure,  $\text{C}_6\text{H}_4\text{N} \cdot \text{COOH}$ , erhält man beim Verfeinern des Esters mit 4 bis 5%igem KOH. Dieselbe wurde durch ihren p.  $310^\circ$ , sowie ihr Pt-Salz,  $(\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2)_2 \cdot 2\text{HCl} \cdot \text{PtCl}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$ , als nicotinsäure identifiziert. Chlorhydrat des Isonicotinsäuremethylesters,  $\text{H}_4\text{N} \cdot \text{COOCH}_3 + \text{HCl}$ , entsteht beim Mischen der konz. wäss. Lsg.

HCl und bildet große weiße Tafeln und Nadeln, die sich bei  $257^\circ$  zers. Chloroplatinat,  $\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{O}_4\text{N}_2\text{PtCl}_6$ , prachtvoll glänzende, orangefarbene Nadeln, Smp.  $174$  bis  $175^\circ$ . Jodmethylat,  $\text{C}_6\text{H}_4\text{N} \cdot \text{COOCH}_3 \cdot \text{JCH}_3$ , steht bei Einw. von  $\text{CH}_3\text{J}$  unter Eiskühlung. Prachtvoll scharlachrote lange Nadeln oder Prismen, die bei  $179^\circ$  sich bräunen und bei  $184^\circ$  sich zers. Wird das Jodmethyl- oder das Chlormethylationsprod. des Isonicotinsäureesters mit AgOH geschüttelt, so erhält man das Isonicotinsäuremethylesterbetain,  $\text{C}_7\text{H}_7 \cdot \text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ , in schönen, zarten, langen Nadeln (aus wäss. Lsg. beim Eindunsten im Vakuum), Smp.  $264^\circ$ . Chloroplatinat,  $\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{O}_4\text{N}_2\text{Cl}_6\text{Pt} + \text{H}_2\text{O}$ , lange, glänzende, rote Nadeln, triklin,  $a:b:c = 0,7242:0,8439:1$ . Sättigt man bei  $0^\circ$  Methyl-A. mit  $\text{NH}_3$  und läßt diese Lsg. auf den Isonicotinsäuremethylester im Rohr bei  $140$  bis  $150^\circ$  einwirken, so gelangt man zum Isonicotinsäureamid,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{O} \cdot \text{N}_2$ , perlmutterglänzende Blättchen (aus Bzl.), Smp.  $155,5$  bis  $156^\circ$  (Bertelsmann gibt den Smp.  $117^\circ$  an). Tr.

Otto Engels. Über Anlagerung von Formaldehyd an  $\alpha\gamma$ -Lutidin Spaltung des  $\alpha\gamma$ -Lupetidins in seine optischen Isomeren<sup>3)</sup>. — V. hat, indem er  $\alpha\gamma$ -Lutidin mit 40%igem Formaldehyd 10 bis 12 Stdn. im Rohr

<sup>1)</sup> Ber. 33, 8358—8359. — <sup>2)</sup> Wien. Akad. Ber. 109, IIb, 355—369. — <sup>3)</sup> r. 33, 1087—1090.

auf 135 bis 140° erhitzte, das  $\alpha\gamma$ -*Lutidylalkin*,  $C_8H_{11}ON$  (I), dargestellt. Die freie Base bildet eine dicke, ölige, scharf riechende Fl., Sdp.<sub>16</sub> 130 bis 132°. *Pt-Salz*,  $(C_8H_{11}ON \cdot HCl)_2PtCl_4$ , kleine Täfelchen; *Au-Salz*,  $(C_8H_{11}ON \cdot HCl)AuCl_3$ , feine, gelbe Nadelchen.  $\alpha\gamma$ -*Lupetidin*, wurde aus gereinigtem  $\alpha\gamma$ -Lutidin mit Na in A. erhalten. Die Base ist inaktiv und läßt sich durch Versetzen mit d- und l-Weinsäure spalten. *Rechtsweinsäures Salz*, Smp. 49 bis 50°. Die freie Base (D. 0,845) gab ein Drehungsvermögen  $[\alpha]_D + 23,17^\circ$ . Die linksdrehende, aus dem entsprechenden *linksweinsäuren Salz* (Smp. 49 bis 50°) isolierte Base (D. 0,885) zeigte das Drehungsvermögen  $[\alpha]_D = -21^\circ$ . Tr.



A. Ladenburg und K. Scholtze. Über  $\alpha\alpha_1$ -Methylpyridincarbonensäure<sup>1)</sup>. — Das aus der Fraktion 142 bis 147° mit Hilfe des Hg-Salzes leicht rein zu gewinnende  $\alpha\alpha_1$ -Lutidin haben Vf. durch Oxydation mit 3%iger  $KMnO_4$ -Lsg. bei 50 bis 60° oxydiert und die hierbei entstehende  $\alpha$ -Picolin- $\alpha$ -carbonensäure mit Hilfe des in hellblauen Kristallen kristallisierenden *Cu-Salzes*,  $(C_7H_5O_2N)_2Cu + H_2O$ , isoliert. Das Cu-Salz zers. sich bei 252 bis 253°. Die freie Säure,  $C_7H_7O_2N + H_2O$ , bildet farblose, glänzende Nadeln, die bei 95° schm. Tr.

A. Pinner. Über Pyridincarbonensäuren<sup>2)</sup>. — Vf. hat Pyridinbasen vom Sdp. 128 bis 148°, die aus einem Gemenge verschiedener Basen bestanden, mit  $KMnO_4$  oxydiert und hat als Oxydationsprodd. die drei *Pyridincarbonensäuren*, die  $\alpha\alpha'$ -Methylpyridincarbonensäure und die  $\alpha\alpha'$ -Pyridincarbonensäure in größerer Menge rein erhalten können. Die  $\alpha\alpha$ -Methylpyridincarbonensäure,  $C_6H_5N(CH_3)COOH$ , ist die einzige der sechs isomeren Säuren, die in der Literatur noch nicht beschrieben ist. Die genannten Säuren, die nach der Oxydation als Kaliumsalze vorliegen, wurden zunächst durch die Cu-Salze, dann durch ihre verschiedene Löslichkeit getrennt und in reinem Zustande erhalten. Für die  $\alpha\alpha'$ -Pyridindicarbonensäure ist das schwer l. Salz,  $C_7H_4NO_4K \cdot C_7H_5NO_4 + 3H_2O$ , charakteristisch, welches entsteht, wenn man das gewöhnliche K-Salz in der dreifachen Menge kalten W. löst und die Hälfte seines Gew. konz. HCl zufügt. Die bei 128 bis 134° sd. Anteile der Pyridinbasen enthalten hauptsächlich  $\alpha$ -Picolin und eignen sich zur Bereitung der *Picolinsäure*, die bei 137 bis 142° sd. Anteile enthalten etwa gleiche Mengen  $\beta$ - und  $\gamma$ -Picolin neben wenig  $\alpha$ -Picolin und sehr viel *Dimethylpyridin*, eignen sich zur Darst. der *Nicotinsäure* und *Isonicotinsäure*. Vf. hat ferner die Pyridincarbonensäuren esterifiziert und aus ihren Estern und Essigester durch Einw. von  $C_2H_5ONa$  die *Pyridoylessigester* dargestellt. Es gelang nur bei der  $\gamma$ -Säure, den freien Ester rein darzustellen, da dieser allein fest ist und die anderen flüssigen sich bei der Vakuumdest. zers. Kalium- und Cu-Salze lassen sich jedoch rein gewinnen. Die vom Vf. geplante Einw. von  $C_2H_4Br_2$  auf Kaliumpyridoylessigester gab unerquickliche Rk.-Prodd. Tr.

A. Pinner und J. Lewin. Über  $\alpha\alpha'$ -Methylpyridincarbonensäure<sup>3)</sup>. — Durch Oxydation der bei 135 bis 142° sd. Anteile der aus Stein-

<sup>1)</sup> Ber. 33, 1081. — <sup>2)</sup> Daselbst, S. 1225—1230. — <sup>3)</sup> Daselbst, S. 1230—1231.



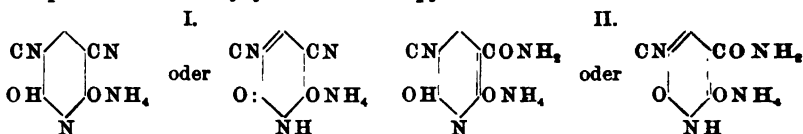
kohlenteer isolierten Pyridinbasen mit  $\text{KMnO}_4$  erhält man neben  $\beta$ - und  $\gamma$ -Pyridincarbonsäure die noch unbekannte  $\alpha\alpha'$ -Methylpyridincarbon-säure,  $\text{C}_7\text{H}_7\text{O}_2\text{N}$ . Lange, weiße, bei 84 bis 85° schm. Nadeln (aus Bzl.), ll. in W. und A. Chlorhydrat,  $\text{C}_7\text{H}_7\text{O}_2\text{N} \cdot \text{HCl}$ , bei 138° schm. Blätter; saures Sulfat,  $\text{C}_7\text{H}_7\text{O}_2\text{N} \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$ , farblose, hexagonale Prismen; Ba-Salz,  $(\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_2\text{N})_2\text{Ba}$ , glänzende Blätter; Cu-Salz,  $(\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_2\text{N})_2\text{Cu}$ , mit 1 oder 2  $\text{H}_2\text{O}$ , kristallisierend, blaue tafelförmige oder prachtvolle bläulich grüne Prismen. Bei der Oxydation liefert obige Säure die  $\alpha\alpha'$ -Pyridin-dicarbonsäure. Tr.

Alfred Kirpal. Über einige Derivate der Chinolinsäure und Cinchomeronsäure<sup>1)</sup>. — In einer früheren Arbeit<sup>2)</sup> hat Vf. einen sauren Ester der Chinolinsäure beschrieben, der besonders glatt durch Einw. von Methyl-A. auf Chinolinsäureanhydrid erhalten wird. Da dieser Ester bei 140° unter  $\text{CO}_2$ -Abspaltung in Nicotinsäuremethylester übergeht, so hatte ihn Vf. als einen Chinolinsäure- $\beta$ -methylester angesprochen. Da nun die Chinolin- $\alpha$ -ameisensäure beim 3 stündigen Erhitzen mit absolutem Methyl-A. im Rohr auf 100° denselben Chinolinmonomethylester (zunächst als  $\text{NH}_4$ -Salz) liefert, den Vf. aus Chinolinsäureanhydrid und Methyl-A. bereitet hatte, und andererseits auch die von Philips beschriebene Chinolinaminsäure (Smp. 168,5°) aus dem Chinolinsäuremonomethylester bei Einw. von konz. wäss.  $\text{NH}_3$  resultierte, so muß, da ein Ortswechsel bei obigen Rkk. sehr unwahrscheinlich ist, der früher als  $\beta$ -Ester bezeichnete Körper als Chinolinsäure- $\alpha$ -methylester angesprochen werden. Vf. hat ferner versucht,  $\alpha\beta$ -Diaminopyridin, von Chinolinsäure ausgehend, zu gewinnen, doch wurde hierbei das gewünschte Prod. nicht erhalten. Bei Ausführung dieses Versuches wurde aus Chinolinsäureanhydrid Chinolinaminsäure,  $\alpha$ -Aminonicotinsäure,  $\alpha$ -Aminonicotinsäureester und Amino-nicotinsäureamid dargestellt.  $\alpha$ -Aminonicotinsäuremethylester,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{ON}_2$ ,  $\cdot \text{OCH}_3$ , lange, weiße Nadeln, Smp. 85°.  $\alpha$ -Aminonicotinsäureamid,  $\text{C}_6\text{H}_7\text{ON}_3$ , erhält man aus vorigem Ester, wenn man diesen in wenig Methyl-A. löst und die Lsg. mit bei 0° gesättigtem wäss.  $\text{NH}_3$  in einer Druckflasche unter öfterem Schütteln stehen läßt. Farblose, prismatische Kristalle, Smp. 195°. Läßt sich aus W. kristallisieren und reagiert nicht bei Einw. von Methyl-A. unter Druck bei 100°. Läßt man Cinchomeronsäuremonomethylester mit konz. wäss.  $\text{NH}_3$  24 Stunden stehen und leitet nach Verschwinden des  $\text{NH}_3$ -Geruches  $\text{SO}_2$  in die das  $\text{NH}_4$ -Salz der Cinchomeronaminsäure enthaltende Fl. ein, so erhält man Cinchomeronaminsäure,  $\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_3\text{N}_2 + \text{H}_2\text{O}$ , in Form weißer prismatischer Tafeln vom Smp. 170°. Gibt beim Schmelzen das bei 225° schm. Cinchomeronsäureimid. Erhitzt man die Cinchomeronaminsäure mit Methyl-A. im Rohr auf 100°, so gewinnt man Cinchomeronsäuremethylester zurück. Tr.

G. Errera. Kondensation des Cyanacetamids mit Chloroform<sup>3)</sup>. — Vf. nimmt jetzt für die beiden Verbb., von denen die eine durch Einw. von  $\text{C}_2\text{H}_5\text{ONa}$  auf ein Gemisch von Cyanacetamid und  $\text{Chlf.}$ , die andere aus der ersten durch Einw. von konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  entsteht, folgende Konstitutionsformeln (I und II) an. Das  $\text{NH}_4$ -Salz des  $\alpha\alpha'$ -Dioxy- $\beta\beta'$ -dicyanpyridins (bzw. des tautomeren Oxyketodicyandihydropyridins),

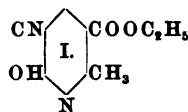
<sup>1)</sup> Wien. Akad. Ber. 109, IIb, 731—738. — <sup>2)</sup> Monatsh. Chem. 20, 766; vgl. JB. f. 1899, S. 2328. — <sup>3)</sup> Ber. 33, 2973—2976.

$C_7H_6O_2N_4 + H_2O$ , kann aus  $HCl$  (1,1) ohne Zers. umkristallisiert werden. Vf. ist es nicht gelungen, das dem  $NH_4$ -Salz entsprechende Dioxydicyanpyridin zu gewinnen.  $NH_4$ -Salz des  $\alpha'$ -Dioxy- $\beta\beta'$ -cyan-carbonamidpyridins (bzw. des tautomeren Oxyketocycanarbonamidhydro-pyridins),  $C_7H_8O_3N_4 + \frac{1}{2}H_2O$ , auch hier gelang die Isolierung des entsprechenden Dioxyeyanarbonamidpyridins nicht.



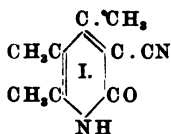
Beim starken Eindampfen der genannten Verb. mit viel überschüssiger  $KOH$  gelangt man beim nachherigen Ansäuern zum Monoamid der  $\alpha'$ -Dioxy- $\beta\beta'$ -pyridindicarbonsäure,  $C_7H_6O_5N_2 = C_5HN(OH)_2(COOH)(CONH_2)$ , weiße Nadelchen, Smp.  $213^\circ$  unter Zers. Tr.

G. Errera. Untersuchungen über die gemischten Methenylverbindungen. III. Einwirkung von Äthoxymethylenacetessigester auf Cyanacetamid<sup>1)</sup>. — Läßt man auf die Natriumverb. des Cyanacetamids Äthoxymethylenacetessigester einwirken und zers. dann den nach einigen Stunden abgeschiedenen Niederschlag mit  $HCl$ , so erhält man  $\alpha'$ -Oxy- $\beta'$ -cyan- $\alpha$ -picolin- $\beta$ -carbonsäureester,  $C_{10}H_{10}O_5N_2$  (I), farblose, glänzende Blättchen (aus Weingeist), über das Kaliumsalz,  $C_{10}H_9O_5N_2K$  (Blättchen), gereinigt. Der Ester gibt beim Verseifen mit konz.



$H_2SO_4$  oder mit wäss. Alkali die  $\alpha'$ -Oxy- $\beta'$ -cyan- $\alpha$ -picolin- $\beta$ -carbonsäure,  $C_8H_8O_4N_2 = C_5HN(CH_3)(OH)(CONH_2).COOH$ , farbloses, kristallinisches Pulver (aus sd. W.). Erhitzt man obigen Ester oder vorgenanntes Amid mit  $HCl$  (1,1) 2 Stdn. im Rohr auf  $120^\circ$ , so gewinnt man die  $\alpha'$ -Oxy- $\alpha$ -picolin- $\beta\beta'$ -dicarbonsäure,  $C_8H_7O_6N + H_2O = C_5HN(CH_3)(OH)(COOH)_2 + H_2O$ , viereckige Blättchen (aus W.), Smp.  $303^\circ$ . Wird genannte Säure mit  $HCl$  im Rohre mehrere Stunden auf  $120^\circ$  oder kurze Zeit auf  $130^\circ$  erhitzt, so entsteht das Chlorhydrat des Oxypticolins. Das  $\alpha'$ -Oxypticolin,  $C_8H_7ON = C_5H_5N(CH_3)(OH)$ , bildet schlecht entwickelte Kristalle (aus Bzl.), Smp.  $159^\circ$ ; Chlorhydrat, prismatische Kristalle; Pt-Salz, kristallinisch. Wäss. Oxypticolinlg. gibt mit Br.-W. das  $\beta\beta'$ -Dibrom- $\alpha'$ -oxypticolin,  $C_8H_6ONBr_2$ , weiße Nadeln, die unter vorherigem Erweichen bei  $238$  bis  $239^\circ$  schm. Tr.

Icilio Guareschi. Ein neues Trimethylpyridin<sup>2)</sup>. — Erhitzt man  $\beta$ -Cyan- $\gamma\beta$ ,  $\alpha_1$ -trimethyl- $\alpha$ -oxyppyridin (I) mit  $Zn$ -Pulver im  $H$ -Strome auf dunkle Rotglut, so entsteht unter  $CNH$ -Abspaltung ein Rk.-Prod., das durch Dest. in 2 Tle. (Sdp.  $180$  bis  $195^\circ$  und Sdp.  $260$  bis  $270^\circ$ ) getrennt werden kann. Der höher sd. Teil besteht aus 3,4,5-Trimethyl- $\alpha$ -oxyppyridin,  $C_8H_{11}ON$ , Smp.  $50^\circ$ . Das Hauptprod. ist im niedrig sd. Teil enthalten, es ist 3,4,5-Trimethylpyridin,  $C_8H_{11}N$ , farblose, scharf pyridinartig riechende Fl., die an der Luft sich färbt, Sdp.  $185$  bis  $188^\circ$ ,  $D_{15} 0,9127$ , l. in W., ll. in A. und Ä. Eine



<sup>1)</sup> Ber. 33, 2969—2973. — <sup>2)</sup> Extr. aus Atti della R. Accad. delle Scienze di Torino 35; Ref. Chem. Centr. 71, I, 1161.

gesättigte wäss. Lsg. trübt sich in der Wärme. Die alkalisch reagierende wäss. Lsg. gibt mit  $\text{CuSO}_4$  einen blauen, mit  $\text{FeCl}_3$  einen ziegelroten Niederschlag. *Chlorhydrat*, zerfließliche weiße Nadeln; *Platinsalz*,  $(\text{C}_8\text{H}_{11}\text{N})_2\text{H}_2\text{PtCl}_6$ , kurze, gelbe, bei 211 bis 212° schm. Prismen; *Goldsalz*,  $\text{C}_8\text{H}_{11}\text{N} \cdot \text{HAuCl}_4$ , gelbe Nadeln, die gegen 100° schm.; *Pikrat*, gelbe Kristalle. Ein *Rhodanplatinsalz* erhält man aus dem Chlorhydrat und Platinosulfo-cyanalkalium. Oxydation des Trimethylpyridins mit  $\text{KMnO}_4$  in der Wärme liefert die von Weidel beschriebene, gegen 250° schm;  $\alpha$ -*Carbocinchomeronsäure*,  $\text{C}_8\text{H}_9\text{N}(\text{COOH})_2$ , die durch ihr *Ba-Salz*,  $(\text{C}_8\text{H}_9\text{NO}_2)_2\text{Ba}$ , —  $8\text{H}_2\text{O}$ , charakterisiert wurde. Tr.

E. Mohr. Überführung von Lutidindicarbonsäureester in Diamidolutidin<sup>1)</sup>. — Erhitzt man Lutidindicarbonsäureester mit Hydrazinhydrat 12 bis 15 Stdn. zum gelinden Sieden, so erhält man *Lutidindicarbonsäurehydrazid*,  $\text{C}_9\text{H}_{13}\text{O}_2\text{N}_6 = (\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{HN}(\text{CONH} \cdot \text{NH}_2)_2$ , farblose, stark lichtbrechende, bei 228° unter geringer Zers. schm. Prismen, mit 1  $\text{H}_2\text{O}$  in feinen Nadeln erhalten, wenn man die kalt gesättigte wäss. Lsg. im Vakuum über  $\text{H}_2\text{SO}_4$  verdunsten läßt. *Chlorhydrat*,  $\text{C}_9\text{H}_{13}\text{O}_2\text{N}_6 + 3\text{HCl} + \text{H}_2\text{O}$ , schneeweiß, schm. bei 251° unter Aufschäumen. *Aceton-erzb.*,  $(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{HN}[\text{CONH} \cdot \text{N} : \text{C}(\text{CH}_3)_2]_2$ , entsteht beim Schütteln der wäss. Hydrazidlg. mit Aceton. Weißer, bei 298° unter Aufschäumen schm. Niederschlag. Mit wäss. Benzaldehydemulsion gibt das Hydrazid das *Dibenzallutidindicarbonsäurehydrazid*,  $\text{C}_{23}\text{H}_{21}\text{O}_2\text{N}_6$ . Kristalle (aus Eisessig), die über 300° schm. *Lutidindicarbonsäureazid*,  $(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{HN}(\text{CON} < \overset{\text{N}}{\underset{\cdot\cdot}{\underset{\cdot\cdot}{\text{N}}}})_2$ , bildet sich bei Einw. von  $\text{NOONa}$  und  $\text{HCl}$  auf das Hydr-

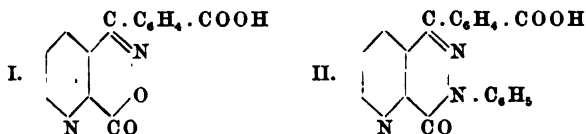
azid als weißes, lockeres, bei 79 bis 80° schwach explodierendes Pulver. *Diurethyllutidin*,  $\text{C}_{13}\text{H}_{19}\text{O}_4\text{N}_3 = (\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{HN}(\text{NHCOOC}_2\text{H}_5)_2$ , erhält man beim Erwärmen des Azids mit A. unter N- und  $\text{CO}_2$ -Entw. Wasserhelle, dicke Prismen. Erhitzt man Diurethyllutidin mit rauchender  $\text{HCl}$  im Rohre auf 100 bis 120°, so resultiert *Diamidolutidinchlorhydrat*,  $\text{C}_7\text{H}_{11}\text{N}_3 \cdot 2\text{HCl} + \text{H}_2\text{O}$ , rötliche Prismen oder Tafeln, die bei 110° in das Salz  $\text{C}_7\text{H}_{11}\text{N}_3 \cdot \text{HCl}$  übergehen. Kristallisiert man das Bichlorhydrat aus sd. W., so entsteht ein drittes Salz,  $\text{C}_7\text{H}_{11}\text{N}_3 + \text{HCl} + \text{H}_2\text{O}$ . Das *Diamidolutidin*,  $\text{C}_7\text{H}_{11}\text{N}_3$ , bildet gelblich gefärbte, bei 169 bis 170° schm. Prismen. Tr.

Hugo Ludwig Fulda. Über die p-Toluylicolinsäure und ihre Oxydationsprodukte<sup>2)</sup>. — Vf. hat die von A. Just<sup>3)</sup> aus Chinolinsäureanhydrid und Toluol in Ggw. von  $\text{AlCl}_3$  dargestellte p-Toluylicolinsäure,  $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_3\text{N} \cdot \text{COOH}$ , eingehender untersucht. Für die p-Stellung beweisend ist die Überführung dieser Säure in Terephthalsäure durch Oxydation mittels  $\text{KMnO}_4$  in alkalischer Lsg. Vom  $\text{KMnO}_4$  wurden 10 Mol. in 4%iger Lsg. bei Siedehitze zur Rk. gebracht. Bei Anwendung von 2 Mol.  $\text{KMnO}_4$  in alkalischer Lsg. bei 30 bis 40° erhält man hingegen  $\beta$ -Benzoylicolinsäure-p-carbonsäure,  $\text{C}_{14}\text{H}_9\text{NO}_6 + \text{H}_2\text{O} = \text{COOH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{N} \cdot \text{COOH} + \text{H}_2\text{O}$ . Kristalle (aus W.), die sich bei 190° unter Gasentw. zers. und dann bei 267° schm. *Cd-Salz*,  $\text{C}_{14}\text{H}_7\text{O}_6\text{NCd}$ , wird aus dem Kaliumsalz als sehr schwer l. weiße

<sup>1)</sup> Ber. 33, 1114—1120. — <sup>2)</sup> Wien. Akad. Ber. 109, IIb, 755—766. —

<sup>3)</sup> Monatsh. Chem. 18, 452; vgl. JB. f. 1897, S. 2508.

Substanz gewonnen. *Dimethylester*,  $C_{16}H_{13}O_5N$ , lange, farblose Nadeln, Smp. 110 bis 111°. *Oximanhydrid* (*Phenylpyridin-o-oxazinon-p-carbonsäure*),  $C_{14}H_8O_4N_2$  (I), erhält man unter  $H_2O$ -Austritt nach der Oxy-mierung. Mikroskopisch kleine, weiße Kristalle, Smp. 300°.



*Phenylhydrazonanhydrid* (*1n-Phenyl-3-phenylchinazolon-p-carbonsäure*),  $C_{20}H_{12}O_5N_2$  (II), bildet sich, wenn man obige Säure kurze Zeit mit Phenylhydrazin am Rückflußkühler erhitzt. Gelbe Kristallmasse, gibt mit  $FeCl_3$  und konz.  $H_2SO_4$  eine smaragdgrüne Färbung. Beim Erhitzen der obigen Dicarbonsäure bis auf 210° wird  $CO_2$  abgespalten, und es entsteht  $\beta$ -Phenylpyridylketon-p-carbonsäure,  $C_{13}H_8O_3N = COOH \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot N$ . Seideglänzende, farblose Blättchen, Smp. 267°. *Chlorhydrat*,  $C_{13}H_8O_3N \cdot HCl$ , gelblich weiße, verfilzte Nadeln; *Ag-Salz*,  $C_{13}H_8O_3N Ag$ , weißes, amorphes Pulver; *Cadmiumsalz*,  $(C_{13}H_8O_3N)_2 Cd + H_2O$ , schöne, zu Aggregaten vereinigte Blättchen. *Phenylhydrazon*,  $C_{19}H_{15}ON_3$ , gelbe Kriställchen, Smp. 246 bis 248° unter Zers. Tr.

H. Hartong van Ark. Über die Einwirkung von Bromacetophenon auf Pyridin<sup>1)</sup>. — Läßt man auf Pyridin Bromacetophenon in äth. Lag. bei gewöhnlicher Temperatur reagieren, so scheidet sich *Pyridinacetophenonbromid* (*Pyridinphenacylbromid*),  $C_{13}H_{12}ONBr = C_6H_5N(Br)CH_2 \cdot CO \cdot C_6H_5$ , ab. Farblose Kristalle mit  $1H_2O$ , die nach dem Trocknen bei 198° schm. Hieraus entsteht mittels  $AgCl$  das *Pyridinacetophenonchlorid*,  $C_{13}H_{12}ONCl + H_2O$ , farblose Kristalle, die, entwässert, bei 196 bis 198° schm. *Platinsalz*,  $(C_{13}H_{12}ONCl)_2 PtCl_4$ , kleine, orangefarbene Blättchen (aus W.), Smp. 229 bis 231°; *Goldsalz*,  $C_{13}H_{12}ONCl \cdot AuCl_3$ , gelbe, bei 174° schm. Nadeln; *Quecksilbersalz*,  $C_{13}H_{12}ONCl \cdot HgCl_2$ , farblose, bei 189° schm. Nadeln. Durch 5%ige Sodalsg. wird Pyridinacetophenonbromid im wesentlichen in Methylpyridinbromid und Benzoësäure gespalten. Einw. von Zn-Staub und  $HCl$  auf die wäss. Lag. von Pyridinacetophenonbromid führt erst zur Spaltung in die Komponenten, Pyridin und Acetophenonbromid, dann wird letzteres zu Acetophenon red. *Oxim des Pyridinacetophenonchlorids*,  $C_{13}H_{12}ON_2Cl = C_6H_5(Cl) \cdot CH_2 \cdot C(NO)C_6H_5$ , farblose, bei 210° schm. Kristalle. *Platinsalz*,  $(C_{13}H_{12}ON_2Cl)_2 PtCl_4$ , kristallinischer, bei 196 bis 198° schm. Niederschlag, der durch sd. W. unter Abspaltung von  $NH_2OH$  zers. wird. *Goldsalz*,  $C_{13}H_{12}ON_2Cl \cdot AuCl_3$ , gelber kristallinischer, bei 136° schm. Niederschlag, der nicht ohne Zers. umkristallisiert werden kann. Versuche, welche die Umlagerung des Oxims bezweckten, lehrten, daß  $CH_3COCl$ ,  $(CH_3CO)_2O$ ,  $C_6H_5COCl$  und  $HCl$  entweder das Oximchlorid nicht angriffen oder die Oximgruppe abspalteten. Übergießt man das Oximchlorid mit der 10-fachen Menge konz.  $H_2SO_4$ , erhitzt auf dem Dampfbade bis zum Verschwinden der  $HCl$ -Entw. und läßt nach dem Abkühlen und Verdünnen mit W. stehen, so erhält man Nadeln, die, aus W. umkristallisiert, der

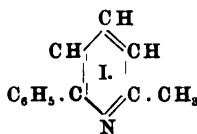
<sup>1)</sup> Arch. Pharm. 238, 321—330.

Zus. einer Verb.  $2\text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{SO}_4 + 3\text{H}_2\text{O}$  entsprechen und vermutlich eine Sulfonsäure oder deren Anhydrid darstellen. Durch  $\text{PCl}_5$  in Ggw. von  $\text{POCl}_3$  scheint allerdings eine Umlagerung des Oxims in die Verb.  $\text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{ON}_2\text{Cl} = \text{C}_6\text{H}_5\text{N}(\text{Cl})\text{CH}_2\cdot\text{CO}\cdot\text{NH}\cdot\text{C}_6\text{H}_5$  einzutreten. Es entsteht eine braune, zähflüssige Masse, deren *Au-Salz* orangegelbe, bei  $180^\circ$  schm. Blättchen und deren *Pt-Salz* kleine, bei  $210$  bis  $213^\circ$  schm. Kriställchen bildet.

Tr.

E. Roth. Über das *o*-Nitrophenyl- $\alpha$ -Picolylalkin und einige seiner Derivate, sowie über Phenyl- $\alpha$ -Picolylalkin <sup>1)</sup>. — Vf. hat auf Veranlassung von Ladenburg *o*-Nitrobenzaldehyd, sowie Benzaldehyd auf  $\alpha$ -Picolin einwirken lassen. Erhitzt man  $\alpha$ -Picolin, *o*-Nitrobenzaldehyd und W. im Rohr 7 bis 8 Stunden auf  $137$  bis  $140^\circ$ , so erhält man das *o*-Nitrophenyl- $\alpha$ -picolylalkin,  $\text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{O}_3\text{N}_2 = \text{NO}_2\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{CH}(\text{OH})\cdot\text{CH}_2\cdot\text{C}_5\text{H}_4\text{N}$ , in kleinen, schneeweißen, bei  $137$  bis  $138^\circ$  schm. Kristallen. In diesem Körper liegt der erste Aldolkörper mit zwei aromatischen Kernen vor. Oxydation zum Ketoprod. gelang nicht. *Au-Salz*,  $\text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{O}_3\text{N}_2\cdot\text{HCl}\cdot\text{AuCl}_3$ , Prismen, Smp.  $155^\circ$ ; *Pt-Salz*,  $(\text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_3)_2\cdot 2\text{HCl}\cdot\text{PtCl}_4$ , Smp.  $212^\circ$ ; *Ferrocyanat*,  $(\text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{O}_3\text{N}_2)_4\cdot\text{H}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ , hellgrünes, bei  $148^\circ$  unter Zers. schm. Salz; *Pikrat*, Smp.  $161^\circ$ ; *Acetylverb.*,  $\text{NO}_2\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{CH}(\text{OC}_2\text{H}_5\text{O})\cdot\text{C}_5\text{H}_4\text{N}$ , weiße, bei  $82^\circ$  schm. Kristalle. Bei der Reduktion in verd.  $\text{HCl}$  mit  $\text{Fe}$  oder  $\text{Zn}$  geht das Nitrophenylpicolylalkin in *o*-Amidophenyl- $\alpha$ -picolylalkin,  $\text{C}_{13}\text{H}_{14}\text{ON}_2 = \text{NH}_2\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{CH}(\text{OH})\cdot\text{CH}_2\cdot\text{C}_5\text{H}_4\text{N}$ , über, Kristalle, Smp.  $97$  bis  $98^\circ$ ; *Pikrat*,  $\text{C}_{13}\text{H}_{14}\text{ON}_2\cdot\text{C}_6\text{H}_3\text{N}_5\text{O}_7 + \text{H}_2\text{O}$ . Erhitzt man  $\alpha$ -Picolin, Benzaldehyd und W. im Rohre 10 Stdn. auf  $135^\circ$ , so erhält man Phenyl- $\alpha$ -picolylalkin,  $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CH}(\text{OH})\cdot\text{CH}_2\cdot\text{C}_5\text{H}_4\text{N}$ , weiße Blättchen, Smp.  $96$  bis  $97^\circ$ ; *Pt-Salz*, mit  $3\text{H}_2\text{O}$ , goldgelbe, bei  $104^\circ$  schm. Kristalle; *Au-Salz*, Smp.  $131$  bis  $132^\circ$ ; *Hg-Salz* (Smp.  $162^\circ$ ). Tr.

E. Dehnel. Über  $\alpha'$ -Phenyl- $\alpha$ -Stilbazol und  $\alpha'$ -Phenyl- $\alpha$ -Oxystilbazol <sup>2)</sup>. — Von M. Scholtz <sup>3)</sup> ist aus dem Oxim des Cinnamylacetons durch  $\text{H}_2\text{O}$ -Abspaltung das  $\alpha'$ -Phenyl- $\alpha$ -methylpyridin (I) dargestellt worden. Vf. hat nun dieses Pyridin mit Benzaldehyd bzw. Salicylaldehyd kondensiert.  $\alpha'$ -Phenyl- $\alpha$ -stilbazol,  $\text{C}_{19}\text{H}_{15}\text{N} = \text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{C}_5\text{H}_4\text{N}\cdot\text{CH}:\text{CH}\cdot\text{C}_6\text{H}_5$ , durch Erhitzen der Komponenten im Rohr auf  $250$  bis  $260^\circ$  dargestellt, weiße Nadeln, Smp.  $79^\circ$ ; *Chlorhydrat*,  $\text{C}_{19}\text{H}_{15}\text{N}\cdot\text{HCl} + 4\text{H}_2\text{O}$ , lange Nadeln; *Au-Salz*,  $\text{C}_{19}\text{H}_{15}\text{N}\cdot\text{HCl}\cdot\text{AuCl}_3$ , derbe, rote, bei  $179^\circ$  schm. Kristalle; *Pt-Salz*,  $(\text{C}_{19}\text{H}_{15}\text{N}\cdot\text{HCl})_2\cdot\text{PtCl}_4$ , gelber, flockiger Niederschlag, Smp.  $220^\circ$ ; *Zn-Salz*,  $(\text{C}_{19}\text{H}_{15}\text{N}\cdot\text{HCl})_2\cdot\text{ZnCl}_2$ , gelbe, rundliche Kristalle. Läßt man auf  $\alpha'$ -Phenyl- $\alpha$ -stilbazol in  $\text{CS}_2$ -Lsg. bei Wasserbadwärme  $\text{Br}$  einwirken, so entstanden kleine, schwach rosa gefärbte, sechseckige Täfelchen vom Smp.  $172^\circ$ , die vermutlich der Formel  $\text{C}_{19}\text{H}_{15}\text{NBr}_4\cdot\text{HBr}$  entsprechen. Gibt beim Kochen mit A. das  $\alpha'$ -Phenyl- $\alpha$ -stilbazoldibromid,  $\text{C}_{19}\text{H}_{15}\text{NBr}_2 = \text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{C}_5\text{H}_4\text{N}\cdot\text{CHBr}\cdot\text{CHBr}\cdot\text{C}_6\text{H}_5$ , weiße, glänzende Blättchen, Smp.  $190^\circ$ . Bei der Reduktion von Phenylstilbazol in A. mit  $\text{Na}$  erhält man  $\alpha'$ -Phenyl- $\alpha$ -stilbazolin (weißer Sirup). *Chlorhydrat*,  $\text{C}_{19}\text{H}_{23}\text{N}\cdot\text{HCl} = \text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{C}_5\text{H}_4\text{N}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{HCl}$ , weiße, sternförmig gruppierte Nadelchen, die sich



<sup>1)</sup> Ber. 33, 3476—3479. — <sup>2)</sup> Daselbst, S. 3494—3497. — <sup>3)</sup> Ber. 28, 1726; vgl. JB. f. 1895, S. 2380.

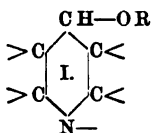
bei 160° bräunen und bei 200° zers. *Pt-Salz*, rotgelbe, bei 155 bis 156° schm. Flocken. Wird  $\alpha'$ -Phenyl- $\alpha$ -methylpyridin mit Salicylaldehyd 8 bis 10 Stdn. auf 200° erhitzt, so entsteht  $\alpha'$ -Phenyl- $\alpha$ -o-oxystilbazol,  $C_{19}H_{15}ON = C_6H_5 \cdot C_6H_3N \cdot CH:CH \cdot C_6H_4OH$ , kleine, weiße Nadeln, Smp. 138°; *Chlorhydrat*,  $C_{19}H_{15}ON \cdot HCl + H_2O$ , dunkelgelbe, bei 126 bis 127° schm. Nadeln; *Au-Salz*,  $C_{19}H_{15}ON \cdot HCl \cdot AuCl_3$ , braunrote Nadeln, Smp. 189°; *Pt-Salz*, amorph, Smp. 190°. Tr.

## Hydropyridine.

Cesare Paderi. Beziehungen zwischen chemischer Konstitution und physiologischer Wirkung. Über die physiologische Wirkung einiger Alkine des Piperidins<sup>1)</sup>. — Geprüft wurden die nach Ladenburg bereiteten Verbb. *Piperylalkin*, *Pipecolylalkin* und *Methylpipecolylalkin*. Bei der physiologischen Prüfung dieser Verbb. zeigte sich, daß Piperylalkin und Pipecolylalkin eine paralyisierende Wirkung auf das zentrale Nervensystem ausüben, ähnlich wie es Piperidin äußert. Das Methylpipecolylalkin zeigt Curarewirkung. Die Einführung des Glycols in das Piperidinmol., sei es an Stelle des Imido-H oder an Stelle eines H im Piperidinkern, verändert die fundamentale Wirkung des Piperidins nicht. Einführung des Glycols an Stelle eines H im Piperidinkern und gleichzeitige Substitution des Imido-H durch  $CH_3$  bedingt in der Substanz eine ausgesprochene Curarewirkung. Tr.

Carl Goldschmidt. Über ein neues Gichtmittel<sup>2)</sup>. — Nach Vf. ist das von der Firma Jaffé u. Darmstädter unter dem Namen *Sidonal* in den Handel gebrachte Gichtmittel besonders gut. Noch besser als dieses soll ein Gemenge von 1 Tl. *weinsauerm Piperidin* und 1 Tl. Chinasäure sein. Chinasäure und Weinsäure haben beide die Fähigkeit, die Bildung von Harnsäure herabzusetzen. Chinasäure verhütet auch die buttersaure und milchsäure Gärung im Darne, die wahrscheinlich auch eine Beziehung zu den Gichterkrankungen hat. Die Giftigkeit des Piperidins ist nach Vf. nur eine sehr geringe. Tr.

Chemische Fabrik auf Aktien (vorm. E. Schering) in Berlin. Verfahren zur Darstellung von in der Hydroxylgruppe substituierten Alkaminen und Alkamincarbonsäureestern. [D. R.-P. Nr. 106492]<sup>3)</sup>. — Man erhält in der Hydroxylgruppe substituierte Alkamine oder Alkamincarbonsäureester durch Ersatz des Alkalimetallatoms durch geeignete Radikale in den nach dem Verfahren des Patents Nr. 108223<sup>4)</sup> erhaltenen Metallalkaliverbb. der  $\gamma$ -Oxy-piperidine. Halogenalkyle, Säurechloride, Halogenfettsäureester, Harnstoffchloride usw. liefern (I). Nach diesem Verfahren werden Derivate des n-Methyltriacetonalkamins, des n-Methylvinyldiacetonalkamins, des n-Methyltetramethyl- $\gamma$ -oxy-piperidincarbonsäuremethylesters, des Tropins usw. erhalten. Die Prodd. sollen medizinische Verwendung finden. Oett.

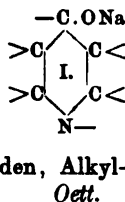


<sup>1)</sup> Ann. chim. farm. 1900, S. 181—194. — <sup>2)</sup> Chemikerzeit. 24, 816. —

<sup>3)</sup> Patentbl. 21, 296. — <sup>4)</sup> Daselbst, S. 297; vgl. nachstehendes Referat.



Chemische Fabrik auf Aktien (vorm. E. Schering) in Berlin. Verfahren zur Darstellung von Alkalimetallverbindungen von  $\gamma$ -Oxy-piperidinen. [D. R.-P. Nr. 108223]<sup>1)</sup>. — Der H des OH der zur Triacetaminreihe gehörigen Alkamine oder deren n-Alkyl-derivate, wie eines n-Alkyltriacetonalalkamins, n-Alkylvinyl-diacetonalkamins, n-Alkylbenzaldiacetonalkamins, des Tropins, oder von n-Alkyl- $\gamma$ -oxypiperidincarbonsäureestern kann durch Einw. von Na auf die mit Ä. oder Xylol verd. Basen durch Natrium ersetzt werden (I). Die Alkamine sollen nach Patent Nr. 106492<sup>2)</sup> zur Umsetzung mit Säurechloriden, Alkyl-halogeniden usw. technisch verwendet werden.



Herm. Hildebrandt. Über einige Synthesen im Tierkörper. I. Mit-teilung<sup>3)</sup>. — 1. *Piperidinderivate*. Formaldehyd, Phenole und Piperidin liefern gut kristallisierende Piperidide, indem vom Phenol 1 H des Kerns, sowie der H der Imidogruppe des Piperidins mit dem Aldehydsauerstoff austreten. *Thymotinpiperidid*,  $C_{16}H_{25}ON$ , Smp. 149,5°. Zur Darst. des-selben gibt man zu geschmolzenem Thymol Ä., W., HCOH, Piperidin und NaOH. *Carvacrylpiperidid*, Smp. 182°, *p-Kresylpiperidid*, Smp. 45°,  *$\alpha$ -Naphthylpiperidid*, Smp. 135°,  *$\beta$ -Naphthylpiperidid*, Smp. 96°. Die physio-logische Wirkung der genannten Piperidide beim Kaninchen ist annähernd die gleiche wie bei Piperidin. Bei Eingabe von Thymotinpiperidid enthielt der Harn eine neutrale, bei 192° schm. *Verb.*, scheinbar eine Glycuron-säureverb. vom methylierten Thymotinpiperidid. Solche Glycuronsäure-verb. sind ungiftig. Fütterung der Kaninchen mit Traubenzucker, Rohr-zucker oder Maltose vor Darreichung der Piperidide hebt die toxische Wirkung der sonst tödlichen Dosis auf.

Tr.

H. Hartong van Ark. Über die Einwirkung von Bromaceto-phenon auf Piperidin<sup>4)</sup>. — Fügt man eine äth. Lsg. von Bromacetophenon unter Abkühlung zu einer äth. Lsg. von Piperidin, so entsteht das *Hydro-bromid von Piperidoacetophenon*,  $C_{13}H_{18}ONBr = C_5H_{10}NCH_2.CO.C_6H_5.HBr$ , weiße, nadelförmige, bei 220° schm. Kristalle (aus Ä.). Als Neben-prod. bildet sich Piperidodiacetophenonbromid. Weniger glatt verläuft die Rk., wenn man die genannten Komponenten in Bzl. in der Wärme aufeinander einwirken läßt. *Platinsalz*,  $(C_{13}H_{18}ONCl)_2PtCl_4$ , kleine, orangefarbene, bei 204 bis 205° schm. Nadeln. Zur Darst. dieses Salzes muß obiges Hydrobromid erst mittels AgCl in das Hydrochlorid um-gewandelt werden. *Goldsalz*,  $C_{13}H_{18}ONCl.AuCl_3$ , gelbe, bei 153 bis 154° schm. Blättchen. Das aus dem Hydrobromid mit NaOH gewonnene freie *Piperidoacetophenon* ist ölig. *Piperidoacetophenonmethyljodid*,  $C_{14}H_{20}ONJ$ , farblose, bei 185° schm. Nadeln (aus W.). Mit AgCl liefert dieses Jodid das entsprechende Chlorid. Hieraus erhält man das in gelben, bei 129 bis 130° schm. Blättchen (aus verd. Ä.) kristallisierende *Gold-salz*,  $C_{14}H_{20}ON.AuCl_3$ , sowie das amorphe, bei 222° unter Zers. schm. *Platinsalz*,  $(C_{14}H_{20}ONCl)_2PtCl_4$ . Einw. von AgOH auf das ölige Methyl-jodid liefert *Piperidoacetophenonmethylhydroxyd* in Form eines alkalisch reagierenden Sirups, der bei der Dest. Piperidin und Methylpiperidin gab

<sup>1)</sup> Patentbl. 21, 297. — <sup>2)</sup> Dasselbst, S. 296; vgl. vorstehendes Referat. —

<sup>3)</sup> Arch. experim. Pathol. u. Pharmakol. 44, 278—316; Ref. Chem. Centr. 71, II, 202—203. — <sup>4)</sup> Arch. Pharm. 238, 330—334.

und mit  $\text{CH}_3\text{J}$  bei  $100^\circ$  das obige Jodid wieder zurückbildete. *Piperido-diacetophenonbromid*,  $\text{C}_{21}\text{H}_{24}\text{O}_2\text{NBr} = \text{C}_5\text{H}_{10}\text{N}(\text{Br})(\text{CH}_2\text{CO}\text{C}_6\text{H}_5)_2 + \text{H}_2\text{O}$ , ist bei der beschriebenen Rk. in der äth. Mutterlauge enthalten. Seideglänzende, zu Drusen gruppierte Nadeln (aus A.), Smp.  $164^\circ$  nach vorherigem Trocknen. *Platinsalz*,  $(\text{C}_{21}\text{H}_{24}\text{O}_2\text{NCl})_2\text{PtCl}_4$ . Zur Darst. setzt man erst mit  $\text{AgCl}$  das vorgenannte Bromid in das Chlorid um. Das aus letzterem bereitete Pt-Salz ist amorph und schm. bei  $205^\circ$ . *Tr.*

J. v. Braun. Die Einwirkung von Bromcyan auf tertiäre Amine<sup>1)</sup>. — Vf. ließ auf in Ä. gelöstes *Methylpiperidin*  $\text{BrCN}$  unter Kühlung einwirken. Es bildete sich zunächst ein Additionsprod., dessen Menge nach einigem Stehen sich verminderte, indem die äth. Lsg. sich gleichzeitig gelb färbte. Filtriert man den nach dem Stehen gebildeten Rückstand ab und reinigt ihn aus A. durch Füllen mit Ä., so erhält man eine bei  $175$  bis  $180^\circ$  schm., an der Luft sehr zerfließliche Verb., das *Dimethylpiperidiniumbromid*,  $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{N}(\text{CH}_3)_2\text{Br}$ , welches in das Pt-Salz des *Dimethylpiperidiniumchlorids*,  $[\text{C}_5\text{H}_{10}\text{N}(\text{CH}_3)_2\text{Cl}]_2\text{PtCl}_4$ , lange Nadeln, Smp.  $209$  bis  $210^\circ$ , übergeführt wurde. Die äth., vom Dimethylpiperidiniumbromid abfiltrierte Lsg. enthielt *Cyanpiperidin* (Sdp.<sub>10</sub>  $102$  bis  $104^\circ$ ). Analog scheint die Einw. von  $\text{BrCN}$  auf *Tropidin* zu erfolgen. *Tr.*

A. Lipp. Über eine neue Bildungsweise des  $\alpha$ -Äthylpiperidins und über seine Eigenschaften<sup>2)</sup>. — Vf. zeigt, daß die Reduktion von Picolylalkin in alkoh. Lsg. mit Na, wenigstens der Hauptmenge nach Äthylpiperidin liefert. Nebenbei entstehen in geringer Menge auch noch andere leicht flüssige Basen, deren Natur bisher noch nicht ermittelt wurde.  *$\alpha$ -Äthylpiperidin*,  $\text{C}_7\text{H}_{14}\text{NH}$ , Sdp.<sub>719</sub>  $142$  bis  $143^\circ$ ,  $D_4^{20}$   $0.8651$ , im 20fachen Vol. W. l., gesättigte Lsg. trübt sich bei Handwärme. *Chlorhydrat*,  $\text{C}_7\text{H}_{14}\text{NH.HCl}$ , flache, durchsichtige Prismen, Smp.  $181$  bis  $182^\circ$ . *Pt-Salz*,  $(\text{C}_7\text{H}_{14}\text{NH.HCl})_2\text{PtCl}_4$ , orangerote, lebhaft glänzende, schief abgeschnittene Prismen (aus W.), Smp.  $208$  bis  $210^\circ$  unter Gasentw. (Ladenburg gibt den Smp.  $180$  bzw.  $178^\circ$  an). *Au-Salz*,  $\text{C}_7\text{H}_{14}\text{NH.HCl.AuCl}_3$ , gelbe, kreuzförmig verwachsene Nadeln, Smp.  $129$  bis  $130^\circ$ . *Pikrat*,  $\text{C}_7\text{H}_{14}\text{NH.C}_6\text{H}_5\text{N}_3\text{O}_7$ , gelbe Nadeln oder Tafeln, Smp.  $133^\circ$ . *Nitrosoverb.*,  $\text{C}_7\text{H}_{14}\text{N.NO}$ , gelbliches Öl, Smp.<sub>727</sub>  $231$  bis  $232^\circ$ . *Benzolsulfon- $\alpha$ -äthylpiperidin*,  $\text{C}_7\text{H}_{14}\text{N.SO}_2\text{C}_6\text{H}_5$ , wasserklare, glasglänzende Blättchen oder Tafeln (aus wäss. A.), Smp.  $64$  bis  $65^\circ$ . Methyliert hat Vf. das Äthylpiperidin sowohl mit Jodmethyl als auch mit methylschwefelsaurem Kalium, das Rk.-Prod. wurde von unangegriffenem Äthylpiperidin mit Hilfe von  $\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_2\text{Cl}$  getrennt. *N-Methyl- $\alpha$ -äthylpiperidin*,  $\text{C}_7\text{H}_{14}\text{NCH}_3$ , farblose, leicht bewegliche Fl., Sdp.<sub>730</sub>  $153,5$  bis  $154,5^\circ$ ,  $D_4^{20}$   $0.8541$ , ziemlich schwer l. in W. *Chlorhydrat*, lange, bei  $153$  bis  $154^\circ$  schm. Nadeln. *Au-Salz*,  $\text{C}_7\text{H}_{14}\text{N}(\text{CH}_3)\text{HCl.AuCl}_3$ , gelbe, bei  $118$  bis  $119^\circ$  schm. Nadeln. *Pt-Salz*,  $(\text{C}_7\text{H}_{14}\text{NCH}_3.\text{HCl})_2\text{PtCl}_4$ , kleine, warzig verwachsene Nadelchen. *Hg-Salz*,  $\text{C}_7\text{H}_{14}\text{N.CH}_3.\text{HCl.6HgCl}_2$ , kleine, rhombische, nicht glatt bei  $202$  bis  $205^\circ$  schm. Kristalle. *Pikrat*,  $\text{C}_7\text{H}_{14}\text{NCH}_3.\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_3\text{O}_7$ , gelbe Nadeln, Smp.  $175$  bis  $176^\circ$ . *Chlormethylat*, nadelförmige, sehr hygroskopische Kristalle, wurde in *Au-Salz*,  $\text{C}_7\text{H}_{14}\text{N}(\text{CH}_3)_2\text{Cl.AuCl}_3$ ,

<sup>1)</sup> Ber. 33, 2734—2736. — <sup>2)</sup> Daselbst, S. 3513—3519.

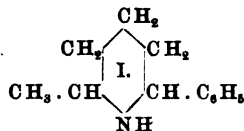
be Blättchen, Smp. 245° unter Gasentw., sowie in das *Pt-Salz*,  $[C_7H_{14}N(H_2)_2Cl]_2PtCl_4$ , orangefarbene, oktaëdrische, bei 240 bis 245° sich zers. Kristalle übergeführt.

Tr.

Hans Fresè. Über Rechts- und Links- $\alpha$ -äthylpiperidin<sup>1)</sup>. — Vf. auf Veranlassung von Ladenburg das  $\alpha$ -Äthylpiperidin (Sdp. 142 bis 145°) mittels d- bzw. l-Weinsäure in die entsprechenden Salze verandelt und aus diesen Salzen mit KOH die freien Basen gewonnen. Das *rechtsweinsäure Salz* schm. bei 105,5° und lieferte die *Rechtsbase* (Sdp. 142 bis 143,5°,  $[\alpha]_D = 17^\circ 5'$ , D. 0,8680. Die aus der Muttergasse des rechtsweinsäuren Salzes durch KOH frei gemachte Base gab mit l-Weinsäure das *linksweinsäure Salz*. Hieraus erhält man die *Linksbase*, Sdp. 138 bis 142°,  $[\alpha]_D = 14^\circ 55'$ .

Tr.

M. Scholtz und Helmuth Müller. Über stereoisomere  $\alpha$ -Phenylmethylpiperidine<sup>2)</sup>. — Diese durch Reduktion von  $\alpha$ -Phenyl- $\alpha'$ -methylpiperidin mit Na und A. gewonnene Piperidinbase (I) vom Sdp. 254 bis 258° besitzt zwei asymmetrische C-Atome. Es gelang den Vffn., sie in zwei optisch-inaktive Stereoisomere zu zerlegen, deren jedes wieder in zwei optisch-aktive Verbb. spaltbar ist. Die Spaltung gelang bei beiden inaktiven Isomeren, wenn



die verschiedene Löslichkeit der Chlorhydrate in Aceton benutzt. Das in heißem Aceton unl. *Chlorhydrat* des  $\alpha$ -Phenylmethylpiperidins,  $C_6H_5 \cdot C_6H_9N \cdot CH_3 \cdot HCl$ , bildet, aus A. mit Ä. gefällt, eine glänzende, bei 215 bis 216° schm. Nadeln und läßt sich zum Unterschiede von dem aus  $\alpha$ -Phenyl- $\alpha'$ -methylpiperidin direkt dargestellten *Chlorhydrat* aus W. umkristallisieren. Die *freie Base* ist völlig farblos, Sdp. 248 bis 249°,  $n_D = 1,526$ . *Pt-Salz*,  $(C_{12}H_{17}N)_2H_2PtCl_6$ , schöne, prismatische, bei 208 bis 209° schm. Kristalle. *Au-Salz*,  $(C_{12}H_{17}N)HAuCl_4$ , körnige, bei 167 bis 168° schm. Nadeln. *Jodhydrat*, Tafeln, Smp. 230°. *Bromhydrat*, bei 180 bis 181° schm. Blättchen. Aus der Lösung in Aceton l. Modifikation des Chlorhydrats wurde das *Chlorhydrat* vom Smp. 170 bis 171° bereitet. Die hieraus isolierte Base, das  $\alpha$ -phenyl- $\alpha'$ -methylpiperidin, riecht coniinartig, Sdp. 254 bis 258°,  $n_D = 1,534$ . *Bromhydrat*, weiße Blättchen, Smp. 182 bis 183°. *Jodhydrat*, weiße, zarte, bei 172 bis 173° schm. Nadeln. *Pt-Salz*, Nadeln, Smp. 195 bis 196°. *Au-Salz*, glänzende Blättchen, Smp. 120 bis 121°. *Spaltung des  $\alpha$ -Phenyl- $\alpha'$ -methylpiperidins*. Dieselbe geschieht mit d- bzw. l-Weinsäure. *Rechtsweinsäures Salz*,  $C_{12}H_{17}N \cdot C_4H_6O_6 + H_2O$ , prismatisch hemiëdrische Kristalle, *freie Base* ist wasserhell, Sdp. 247 bis 248°,  $D_{20} = 0,9486$ , linksdrehend,  $[\alpha]_D = -44,44^\circ$ . Zus. und Kristall- des *linksweinsäuren Salzes* sind dieselben wie beim *Rechtssalz*, *freie Base* ist rechtsdrehend, Sdp. 247 bis 248°,  $D_{20} = 0,9497$ ,  $[\alpha]_D = +44,81^\circ$ . *Spaltung des Iso- $\alpha$ -phenyl- $\alpha'$ -methylpiperidins* geschah mit d-Campher-säure und führte zu den beiden Basen mit den Drehungsvermögen  $= +0,92^\circ$  bzw.  $[\alpha]_D = -0,72^\circ$ .

Tr.

B. Kühn. Eine neue Reaktion des Phosgens<sup>3)</sup>. — Vf. hat in Gemeinschaft mit W. Spindler und P. v. Gartzen gefunden, daß  $COCl_2$

<sup>1)</sup> Ber. 33, 3483—3484. — <sup>2)</sup> Daselbst, S. 2842—2847. — <sup>3)</sup> Daselbst, S. 2900—2904.

imstande ist, die Bindung zwischen C und tertiärem Amin-N zu lösen, indem die hierbei frei werdenden Valenzen durch die Bruchstücke des  $\text{COCl}_2$  gesättigt werden. Vf. hat diese Rk. an den Acetylverb. des o-, m- und p-Amidobenzylpiperidins studiert. *o*-Acetylamidobenzylpiperidin,  $\text{C}_{14}\text{H}_{20}\text{ON}_2 = \text{CH}_3\text{CO.NH.C}_6\text{H}_4.\text{CH}_2\text{N.C}_5\text{H}_{10}$ , wird bei Einw. von Essigsäureanhydrid auf o-Amidobenzylpiperidin erhalten. Kleine, weiße Nadeln, Smp.  $76^\circ$ . Läßt man auf die Chlf.-Lsg. von o-Acetylamidobenzylpiperidin in Toluol gelöstes Phosgen einwirken, so erhält man neben *Dipiperidylcarbamid* das *o*-Acetylamidobenzylchlorid,  $\text{C}_9\text{H}_{10}\text{ONCl} = \text{Cl.CH}_2.\text{C}_6\text{H}_4.\text{NH.COCH}_3$ , kleine, weiße, bei  $114^\circ$  schm. Nadeln. Aus *p*-Amidobenzylpiperidin und Essigsäureanhydrid entsteht zunächst in kleinen, rhombischen, bei  $114^\circ$  schm. Kristallen das *p*-Acetylamidobenzylpiperidinacetat,  $\text{C}_{16}\text{H}_{24}\text{O}_5\text{N}_2 = \text{CH}_3\text{CO.NH.C}_6\text{H}_4.\text{CH}_2\text{N.C}_5\text{H}_{10}.\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$ . Hieraus erhält man mit NaOH das *p*-Acetylamidobenzylpiperidin,  $\text{C}_{14}\text{H}_{20}\text{ON}_2$ , in bei  $146^\circ$  schm. Blättchen. Einw. von Phosgen auf p-Acetylamidobenzylpiperidin gibt neben salzsaurem Dipiperidylcarbamid das *p*-Acetamidobenzylchlorid,  $\text{C}_9\text{H}_{10}\text{ONCl}$ , rhombische, bei  $135^\circ$  schm. Nadeln, die mit Piperidin in Bzl.-Lsg. wieder das bei  $146^\circ$  schm. p-Acetylamidobenzylpiperidin liefern, dessen Chlorhydrat bei  $218^\circ$  schm. *m*-Acetylamidobenzylpiperidin,  $\text{C}_{14}\text{H}_{20}\text{ON}_2$ , weiße, glänzende, bei  $95^\circ$  schm. Nadelchen. *m*-Acetylamidobenzylchlorid,  $\text{C}_9\text{H}_{10}\text{ONCl}$ , Nadeln, Smp.  $89^\circ$ . Aus o-Amidophenylpiperidin und Essigsäureanhydrid entsteht *o*-Acetylamidophenylpiperidin,  $\text{C}_{13}\text{H}_{18}\text{ON}_2$ , hellgelbes Öl, Sdp.  $340^\circ$ . Hieraus entsteht mit  $\text{COCl}_2$  das Amidchlorid, dann das Imidchlorid,  $\text{CH}_3.\text{CCl:N.C}_6\text{H}_4.\text{N.C}_5\text{H}_{10}$ . Letzteres wurde durch Einw. von Anilin in *Äthenyldiphenylpiperidylamidin*,  $\text{C}_{19}\text{H}_{25}\text{N}_3 = \text{CH}_3.\text{C}(\text{NHC}_6\text{H}_5):\text{N.C}_6\text{H}_4.\text{N.C}_5\text{H}_{10}$  (hellbraune, bei  $135^\circ$  schm. Nadeln), verwandelt.

Tr.

Giuseppe Teyxeira und Bimbi Ferruccio. Natürlicher und künstlicher Pfeffer<sup>1)</sup>. — Reiner Pfeffer ergab folgende Zus.: wäss. Extrakt 20,57, alkoh. Extrakt 6,45, W. 11,54, Asche 4,52, Piperin 5,2, Harz 1,25, flüchtiges Öl 1,4, Cellulose 33,84; künstlicher Pfeffer gab 8,09 wäss. Extrakt, 4,20 alkoh. Extrakt, 9,44 W., 8,87 Asche, 1,07 Piperin, 0,23 Harz, 4,92 Fett, 8,58 Stärke, 70,25 Holzsubstanz, 0,09 Cl. Das alkoh. Extrakt bei echtem Pfeffer hat stets den charakteristischen Pfeffergeruch und -Geschmack, die stets alkalisch reagierende Asche enthält K, Na, Mg, Ca, Fe, 0,423 Proz.  $\text{PO}_4\text{H}_3$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , 0,378 Proz. HCl. Natürlicher gemahlener Pfeffer behält beim mehrstündigen Erwärmen auf  $100^\circ$  seinen Geruch und Geschmack bei, künstlicher verliert ihn beim Erhitzen auf  $100^\circ$  oder Liegen an der Luft. Zur Unterscheidung von natürlichem und künstlichem Pfeffer können die mit  $\text{HNO}_3$ , KOH und  $\text{H}_2\text{SO}_4$  entstehenden Farbenrkk. dienen. Mineralische Zusätze erkennt man, wenn der Aschengehalt über 8 Proz. beträgt, vegetabilische Zusätze verraten sich durch einen Fettgehalt des Pfeffers, sowie bei der mikroskopischen Untersuchung. Zur Bestimmung des *Piperins* rühren Vf. 10 g des gepulverten Pfeffers mit 20 g CaO und W. zu einem flüssigen Brei an, kochen 15 Min., extrahieren den Trockenrückstand mit Ä., kristallisieren das beim Abdampfen des Ä. zurückbleibende Piperin aus Ä. und zers. es mit  $\text{HNO}_3$  in Piperidin und Piperinsäure. Durch Digerieren des alkoh. Extrakts mit konz. NaOH

<sup>1)</sup> Boll. chim. farm. 39, 534—541; Ref. Chem. Centr. 71, II, 736.

trennt man das Harz vom darin unl. Piperin. Zur Bestimmung der *Cellulose* werden 5 g gepulverter trockener Pfeffer mit 50 g verd.  $H_2SO_4$  3 Stdn. bei 70 bis 80° digeriert, dann sammelt man die unl. Cellulose, wäscht mit W., verd. KOH, W., sd. A. und Ä. Als Verfälschungen spielen Oliventrester eine wichtige Rolle.

Tr.

### Chinolingruppe.

G. Gaebler. Über die Zusammensetzung des Crurins<sup>1)</sup>. — Das genannte Prod. ist eine organische Wismutverb., die Chinolin und Rhodan enthält. Vf. hat an Handelspräparaten die Zus. zu erforschen gesucht und will mit seinen Analysen beweisen, daß die dafür angegebenen Formeln ein falsches Bild geben. Ein älteres Präparat erwies sich als sehr  $K_2SO_4$ -haltig, während ein neueres Prod. nur Spuren davon enthielt. Nach den Analysen des Vfs. scheinen auf 1 Mol. Wismutrhodanat 4 bis 5 Moll. *Chinolinrhodanat* zu kommen.

Tr.

W. Marckwald und Erwin Meyer. Notiz über das Chinolinjodmethylat<sup>2)</sup>. — Vff. warnen, wenn es sich bei Darst. dieses Präparats um größere Mengen handelt, dringend vor der Anwendung geschlossener Gefäße, da sich die Rk. zwischen *Chinolin* und  $CH_3J$  in der Kälte sehr langsam, allmählich aber unter explosionsartigen Erscheinungen vollzieht. Man soll deshalb in offenen Gefäßen mit gut wirkendem Rückflußkühler arbeiten. Der von La Coste für Chinolinjodmethylat angegebene Smp. 72° entspricht dem Smp. eines *Monohydrats des Chinolinjodmethylats*,  $C_{10}H_{10}NJ + H_2O$ , während der Smp. des *Chinolinjodmethylats*,  $C_{10}H_{10}N$ , bei 133° liegt.

Tr.

Hermann Decker. Über einige Ammoniumverbindungen. Nitrierung von Chinolinalkyliumsalzen<sup>3)</sup>. — Vf. hat die genannte Rk. studiert, um die von Claus ausgesprochene Hoffnung, daß man auf diesem Wege Ortho-nitroverb. erhalten könne, zu prüfen. Durch Addition ließen sich o-Nitrochinolinjodalkylate nicht gewinnen. Vf. empfiehlt zunächst für die Darst. von Jodmethylaten des Chinolins, Isochinolins und Pyridins, mit  $CH_3J$  nicht in Ä., sondern in Bzl.-Lsg. zu arbeiten. Vorteilhafter ist bei der Darst. von quaternären Salzen auch die Anwendung von Dialkylschwefelsäureester. Vf. hat nun zunächst, um zum *Chinolinäthylumnitrat* zu gelangen, aus dem Jodid unter Bzl. die Base frei gemacht und dieselbe dann mit  $HNO_3$  unter gewissen Vorsichtsmaßregeln aufgenommen. Das beinahe zur Trockne eingedampfte Chinolinäthylumnitrat wurde durch Stehenlassen mit  $HNO_3 + H_2SO_4$  in *Nitrochinolinäthylumnitrat* übergeführt, aus dem Nitrierungsgemisch wurde dann mit Alkali die Base frei gemacht und mit  $K_3Fe(CN)_6$  zu Nitroäthylchinolon oxydiert. Es gelang so, das bei 135° schm. *ana-Nitroäthylchinolon* zu isolieren. In der Mutterlauge war noch eine niedriger schm. Verb., vielleicht das Orthoisomere, enthalten.

Tr.

Albert Edinger und A. Schumacher. Über jodiertes Chinolin, Isochinolin und o-Toluchinolin<sup>4)</sup>. — Vff. haben verschiedene Jodabkömm-

<sup>1)</sup> Pharm. Zeitg. 45, 842—843. — <sup>2)</sup> Ber. 33, 1884. — <sup>3)</sup> Daselbst, S. 2275—2277. — <sup>4)</sup> Daselbst, S. 2886—2892.

linge von genannten Basen dargestellt, um an ihnen die Jodfestigkeit zu prüfen. *Trijodchinolin*,  $C_9H_4J_3N$ . Zur Darst. dieser Verb. trugen Vff. schwefelsaures Chinolin und Jod langsam unter Eiskühlung in  $H_2SO_4$  (mit 50 Proz.  $SO_3$ ) ein, erhitzen 5 bis 6 Stdn. auf dem Dampfbade und gossen schließlich das Reaktionsgemisch in schweflige Säure. Aus Bzl. erhält man das Trijodchinolin in gelben, derben Kristallen, aus A. in weißen Nadelchen, die bei  $189^\circ$  schm. und  $290^\circ$  sublimieren. *Sulfat*,  $C_9H_4J_3N \cdot H_2SO_4$ , hellgelbes, kristallinisches Prod. *Chlorhydrat*,  $C_9H_4J_3N \cdot HCl + HCl$ , goldgelbe Kristalle. *Pt-Salz*,  $(C_9H_4J_3N \cdot HCl)_2PtCl_4$ , gelbes, kristallinisches Prod. Mit rauchender  $HNO_3$  gibt das Trijodchinolin ein *Dijodnitrochinolin*,  $C_9H_4(NO_2)J_2N$ , kleine, hellgelbe, bei  $203^\circ$  schm. Nadelchen. Wird Trijodchinolin mit  $HNO_3$  (1,12) im Rohr auf  $210^\circ$  erhitzt, so bildet sich neben *Trijodnitrochinolin*,  $C_9H_3J_3(NO_2)N$  (hellgelbe, bei  $270^\circ$  schm. Kristalle), das *Dijodnitrochinolin*. Analog dem Trijodchinolin wurde *Trijodisochinolin*,  $C_9H_4J_3N$  (hellbräunliche, bei  $253^\circ$  schm. Nadeln), dargestellt. Das *Chlorhydrat*, sowie das *Sulfat* sind hellgelbe Nadelchen. *Nitrat*,  $C_9H_4J_3N \cdot HNO_3$ , goldgelbe, lange Kristalle. *Pt-Salz*,  $(C_9H_4J_3N \cdot HCl)_2PtCl_4 + \frac{1}{2}H_2O$ , *Jodmethylat*,  $C_9H_4J_3N \cdot CH_3J$ , hellgelbe, bei  $280$  bis  $285^\circ$  sich zers. Nadelchen. Rauchende  $HNO_3$  gibt mit Trijodisochinolin ein *Dijodnitroisochinolin*,  $C_9H_4J_2(NO_2)N$ , hellgelbe, bei  $208^\circ$  schm. Nadelchen. Das *Dijodisochinolin*,  $C_9H_5J_2N$  (weiße, bei  $151^\circ$  schm. Nadeln), bildet sich als Nebenprod. bei Darst. des Trijodisochinolins. Es gibt ein *Pt-Salz*,  $(C_9H_5J_2N \cdot HCl)_2PtCl_4 + \frac{1}{2}H_2O$ , goldgelbe Kristalle. *Dijod-o-toluchinolin*,  $C_9H_4J_2(CH_3)N$ , erhält man bei Einw. von J auf Toluchinolisulfat in Ggw. rauchender  $H_2SO_4$ . Weiße Nadeln (aus Xylol). Smp.  $171^\circ$ . *Chlorhydrat*,  $C_9H_4J_2(CH_3)N \cdot HCl$ , gelbe Nadelchen. *Sulfat*, hellgelbe Nadelchen. *Nitrat*, goldgelbe Kristalle. *Pt-Salz*, mit  $\frac{1}{2}H_2O$ , gelbes Prod. Neben dem Dijodtoluchinolin bildet sich als Nebenprod. die *Dijodtoluchinolinsulfosäure*,  $C_9H_4J_2(CH_3)N \cdot SO_3H$ , Kristalle (aus W.). die bei  $270^\circ$  anfangen sich zu zers. *Ba-Salz*, mit  $1\frac{1}{2}H_2O$ , weiße Nadelchen. Wird Dijodtoluchinolin mit rauchender  $HNO_3$  behandelt, so resultiert *Dijodnitrochinolin*,  $C_9H_4J_2(NO_2)N$ , vom Smp.  $206^\circ$ . Tr.

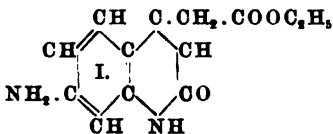
Béla v. Fenyvessy. Über das Schicksal einiger isomeren Oxychinoline (Carbostyryl und Kynurin) im Tierkörper<sup>1)</sup>. — Versuche, die Vf. an Kaninchen und Fröschen mit Carbostyryl, welches per os gegeben wurde, machte, zeigten, daß dem Carbostyryl eine curareähnliche Wirkung zukommt. Harn von mit Carbostyryl behandelten Kaninchen zeigte nach einiger Zeit deutlich Linksdrehung. Aus solchem Harn gelang es dem Vf., *Carbostyrylglucuronsäure*,  $C_{16}H_{17}O_6N$  (kleine, sternförmige Kristalle ohne scharfen Smp.), zu isolieren. Das *Kaliumsalz*,  $C_{16}H_{16}O_6NK$ , bildet schwefelgelbe Nadeln, ist ll. in W., die Lsg. reagiert neutral, dreht stark links. Das Salz verkohlt bei  $270$  bis  $272^\circ$ . Als ähnliche Versuche mit *Kynurin*,  $C_9H_7ON + 3H_2O$ , an Kaninchen ausgeführt wurden, enthielt der Harn, welcher linksdrehend war und nach verhältnismäßig kurzem Erhitzen mit  $HCl$  alkalisches  $CuO$  red., eine Verb., die nicht einer bloßen Verb. von Kynurin und Glucuronsäure entsprach, sondern auch noch gebundene  $H_2SO_4$  enthielt. Die Untersuchung dieser Verb. wird fortgesetzt.

Tr.

<sup>1)</sup> Zeitschr. physiol. Chem. 30, 552—564.



E. Besthorn und E. Garben. Über die Einwirkung von Acetondicarbonsäureester auf Metaphenylendiamin<sup>1)</sup>. — Bei der Einw. von Acetondicarbonsäureester auf  $m\text{-C}_6\text{H}_4(\text{NH}_2)_2$  im Rohr bei  $100^\circ$  entsteht *Bs-Amidochinolon- $\gamma$ -essigsäureester*,  $\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{O}_3\text{N}_2$  (I). Derselbe gibt bei der Verseifung mit HCl das Chlorhydrat der Säure, das, nach dem Absaugen mit W. bis zum Verschwinden der Cl-Rk. gewaschen, infolge Dissoziation die reine Säure liefert. Die *Bs-Amidochinolin- $\gamma$ -essigsäure*,  $\text{C}_{11}\text{H}_{10}\text{O}_3\text{N}_2$ , bildet haarfeine, farblose Nadelchen (aus W.), die wäss. Lsg. fluoresciert blau. Bei  $260^\circ$  beginnt die Säure zu sintern und schm. gegen  $271^\circ$  unter Bräunung. *Ca-Salz*,  $(\text{C}_{11}\text{H}_9\text{O}_3\text{N}_2)_2\text{Ca} + 5\text{H}_2\text{O}$ , farblose Täfelchen. Der aus der Säure bereitete *Ester*,  $\text{C}_{13}\text{H}_{14}\text{O}_5\text{N}_2$ , bildet weiße, bei  $197$  bis  $198^\circ$  schm. Nadeln. Wird getrocknete Säure rasch auf  $300^\circ$  erhitzt, so geht sie unter  $\text{CO}_2$ -Abspaltung in *Bs-Amidolepidon*,  $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{ON}_2$  (Smp.  $270^\circ$ ), über. Durch Diazotierung geht die Amidochinolonesäure in *Bs-Oxychinolon- $\gamma$ -essigsäure*,  $\text{C}_{11}\text{H}_9\text{O}_4\text{N}$ , weiße, verfilzte, gegen  $320^\circ$  unter Bräunung schm. Nadelchen, über, gibt beim vorsichtigen Erhitzen *Bs-Oxylepidon*. Bei der Esterifizierung der Oxychinolonesäure erhält man den *Ester*,  $\text{C}_{13}\text{H}_{13}\text{O}_4\text{N}$ , farblose, feine Nadelchen, die bei  $180^\circ$  erweichen und bei  $204$  bis  $205^\circ$  schm.



Tr.

Herman Decker. Notiz über das Leuchten des N-Äthyl- $\alpha$ -chinolons<sup>2)</sup>. — Vf. hat an genanntem Präparat beim Zerdrücken der Kristalle bzw. beim Schütteln derselben in einem Gefäß die sog. Tribolumineszenzerscheinungen beobachtet.

Tr.

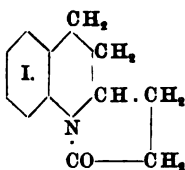
Hjalmar Wikander. Über einige neue Derivate des o-p-ana-Trimethylchinolins<sup>3)</sup>. — Vf. gibt zunächst eine Vorschrift für die Darst. dieser Verb. aus s-Pseudocumidin. o-p-ana-Trimethylchinolinjodmethylat,  $\text{C}_9\text{H}_4(\text{CH}_3)_3\text{N} \cdot \text{CH}_3\text{J}$ , entsteht beim Erhitzen der Komponenten im geschlossenen Gefäß bei  $100^\circ$ . Große, gelbe, prismatische Säulen oder Nadeln, Smp.  $208$  bis  $209^\circ$  unter Zers. Auf Zusatz von  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  zur wäss. Lsg. des Jodmethylats erhält man o-p-ana-Trimethylchinolinbichromatmethylat,  $[\text{C}_9\text{H}_4(\text{CH}_3)_3\text{N} \cdot \text{CH}_3]_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ , gelbe, glänzende Nadelchen, die bei  $216^\circ$  explodieren. AgCl gibt mit der wäss. Lsg. des Jodmethylats das o-p-ana-Trimethylchinolinchlormethylat,  $\text{C}_9\text{H}_4(\text{CH}_3)_3\text{N} \cdot \text{CH}_3\text{Cl} + 1\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ , kleine, bläulich-grünstichige Prismen, die bei  $82^\circ$  erweichen und bei  $135^\circ$  schm. Einw. von Brom auf die Eisessiglsg. des o-p-ana-Trimethylchinolins führt zu großen, dunkelgelben Nadeln des Dibromids,  $\text{C}_9\text{H}_4(\text{CH}_3)_3\text{N} \cdot \text{Br}_2$ . Ein o-p-ana-Trimethyltetrahydrochinolin,  $\text{C}_9\text{H}_8(\text{CH}_3)_3\text{N}$ , erhält man bei der Reduktion von Trimethylchinolin mit Sn und HCl. Es bildet ein dickflüssiges, stark riechendes Öl, Sdp.  $287$  bis  $290^\circ$ . Chlorhydrat,  $\text{C}_9\text{H}_8(\text{CH}_3)_3\text{N} \cdot \text{HCl}$ , kleine, filzartige Nadelchen, die bei  $238$  bis  $239^\circ$  unter Zers. schm.

Tr.

Wilhelm Königs. Über Tetrahydro- $\alpha$ -chinolylpropionsäure<sup>4)</sup>. — Gelegentlich der Darst. von reinem  $\alpha$ -Äthylchinolin aus  $\alpha$ -Chinolylpropion-

<sup>1)</sup> Ber. 33, 3448—3453. — <sup>2)</sup> Daselbst, S. 2277—2278. — <sup>3)</sup> Daselbst, S. 646—648. — <sup>4)</sup> Daselbst, S. 218—228.

säure erhielt Vf. außer der genannten Säure noch die von Einhorn und Sherman<sup>1)</sup> schon beschriebene Verb.  $C_{12}H_{13}NO$ . Das Verhalten dieser Verb., sowie ihre Entstehung bei energischer Reduktion der Chinolylacrylsäure machten es Vf. wahrscheinlich, daß in der

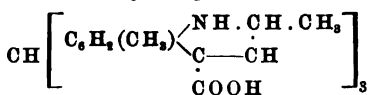


Verb.  $C_{12}H_{13}NO$  ein inneres *Anhydrid der Tetrahydro- $\alpha$ -chinolylpropionsäure* (I) vorliegt, welches mit dem  $\alpha$ -Chinolylpropylalkohol identisch ist. Die  $\alpha$ -Chinolylpropionsäure,  $C_9H_9N \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot COOH$  (Smp. 123°), erhält man in nahezu quantitativer Ausbeute, wenn man Chinolylacrylsäure mit Eisessig, HJ und P erwärmt.

*Tetrahydro- $\alpha$ -chinolylpropionsäure*,  $C_9H_{10}N \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot COOH$ , kann man direkt aus  $\alpha$ -Chinolylacrylsäure durch Reduktion mit Na und A. bereiten. Die Salze dieser Säure mit Metalloxyden sind wenig charakteristisch und haben wenig Neigung zum Kristallisieren. Das Na-Salz bildet eine gelblich gefärbte, kristallinische Masse. Aus diesem Salze fällt mit Essigsäure die freie Säure harzig aus. Erwärmen der Salze mit verd. Mineralsäuren führt zum *Anhydrid*,  $C_{12}H_{13}ON$ , farblose Nadeln (aus Ligroin), Smp. 115 bis 116°. *Nitrosamin*,  $C_{12}H_{14}O_3N_2 = C_9H_9N(NO) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot COOH$ , bildet sich aus dem Na-Salz bei Einw. von  $NOONa$  und  $H_2SO_4$  unter Kühlung. Schwach gelblich gefärbte Kristalle, Smp. 116 bis 117° unter Gasentw. Vff. haben ferner, um die Identität des Chinolylpropylalkohols mit obigem Anhydrid zu beweisen, den sog. Chinolylpropylalkohol durch länges Kochen mit einer alkoh. Auflsg. von Na aufgespalten und gelangten hierbei zum Na-Salz einer Säure, die in allen ihren Eigenschaften mit der Tetrahydrochinolylpropionsäure übereinstimmte. Das Anhydrid dieser Säure gibt in  $H_2SO_4$ -Lsg. mit  $K_2Cr_2O_7$  eine intensiv violette Färbung wie das Strychnin. Tr.

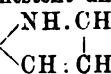
Emil Tischler. Über die Kondensation von o-Amidobenzophenon mit Brenztraubensäure<sup>2)</sup>. — Bei der genannten Umsetzung entstand *Phenylchinolincarbonensäure*,  $C_9H_5N(C_6H_5)COOH$ , Smp. 170,5°, die auf anderem Wege schon von anderen Forschern dargestellt ist. Tr.

O. Doebner. Über Glauconinsäuren<sup>3)</sup>. — Es handelt sich in dieser Arbeit um die aus p-Toluidin und p-Anisidin gewonnenen Glauconinsäuren. *Hydro-p-methylglauconinsäure*,  $C_{37}H_{37}O_6N_3$  (nebenstehende



Formel), erhält man, wenn man Brenztraubensäure und p-Toluidin in A. bis zum Aufhören der  $CO_2$ -Entw. erhitzt und dann mit 40%iger Formaldehyd-

lsg. bis zur Beendigung der  $CO_2$ -Entw. erwärmt. Die Säure bildet farblose Nadeln bzw. große Prismen, schm. bei 272°, ist l. in heißem W. Beim Erhitzen mit Natronkalk entsteht unter Abspaltung von  $CO_2$  das

*Dihydro-p-methylchinaldin*,  $C_7H_8$  , braunes Öl, Sdp. 262

bis 264°. Pt-Salz,  $(C_{11}H_{13}N \cdot HCl)_2PtCl_4$ , gelbrote Nadeln. *p-Methylglauconinsäure*,  $C_{37}H_{35}O_6N_3$ , erhält man aus der Hydro-p-methylglauconinsäure durch Oxydation mit  $HCOH$  oder  $K_3Fe(CN)_6$  in alkalischer Lsg.

<sup>1)</sup> Ann. Chem. 287, 26; vgl. JB. f. 1895, S. 2393. — <sup>2)</sup> Österr. Chemikerzeit. 3, 470—471. — <sup>3)</sup> Ber. 33, 677—680.

Die Alkalisalze dieser Säure kristallisieren in haarfeinen blauen Nadeln mit Metallglanz. Ba- und Al-Salze bilden dunkelblaue Niederschläge. *p*-Methoxyhydroglauconinsäure,  $C_{37}H_{37}O_9N_3$ , wird aus *p*-Anisidin, Brenztraubensäure und Formalin in alkoh. Lsg. erhalten. Braungelbe Nadeln, Smp. 228 bis 230° unter Zers. Aus dieser Hydrosäure bildet sich mit HCOH oder  $Fe(CN)_2K_2$  die *p*-Methoxyglauconinsäure,  $C_{37}H_{35}O_9N_3$ , deren Alkalisalze blaue, kupferglänzende Nadeln bilden.

Tr.

Chr. Rudolph in Offenbach a. M. Darstellung von Dioxy- $\alpha$ -naphtochinolin. [D. R.-P. Nr. 110175]<sup>1)</sup>. — Dioxy- $\alpha$ -naphtochinolin wird aus der sulfurierten  $\alpha_1\alpha_3$ -Naphtochinolinsulfosäure durch Erhitzen mit konz. Alkalien auf 200 bis 220° erhalten. Die  $\alpha_1\alpha_3$ -Naphtochinolinsulfosäure wird nach dem Verfahren des Patents Nr. 26430<sup>2)</sup> dargestellt. Das Prod. soll zur Darst. von Farbstoffen und pharmazeutischen Präparaten benutzt werden.

Oett.

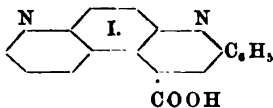
Chr. Rudolph in Offenbach a. M. Verfahren zur Darstellung basischer Farbstoffe aus Dioxynaphtochinolin und den Nitrosoverbindungen tertiärer aromatischer Amine. [D. R.-P. Nr. 110603]<sup>3)</sup>. — Das Dioxynaphtochinolin des Patents Nr. 110175<sup>4)</sup> läßt sich mit den Nitrosoverb. tertiärer aromatischer Amine zu grünen, Baumwolle licht- und waschecht färbenden Farbstoffen kondensieren. So liefert salzsaures Nitrosodimethylanilin ein schwärzlich grünes, in W. mit grüner Farbe l. Pulver. Die Lsg. wird durch Zusatz von HCl rein blau, durch Zusatz von NaOH fällt ein blauer Niederschlag, der sich in Ä. mit roter Farbe löst. Die Lsg. zeigt eine prachtvolle zinnoberrote Fluoreszenz. Konz.  $H_2SO_4$  löst mit orangeroter Farbe. Der mit salzsaurem Nitrosodiäthylanilin hergestellte Farbstoff scheidet sich aus der Reaktionsmasse in kleinen glänzenden Kristallen ab. Er ist leichter in W. l., besitzt aber sonst die gleichen Eigenschaften wie der dimethylierte Farbstoff.

Oett.

Chr. Rudolph in Offenbach a. M. Verfahren zur Darstellung basischer Farbstoffe aus Dioxynaphtochinolin und Nitrosoverbindungen sekundärer aromatischer Amine. [D. R.-P. Nr. 110604]<sup>5)</sup>. — Im Verfahren des Patents Nr. 110603<sup>6)</sup> können auch die Nitrosoverb. sekundärer aromatischer Amine zur Anwendung gelangen. So erhält man durch Erwärmen von Dioxynaphtochinolin mit salzsaurem Nitrosomonomethylanilin und A. einen tanningebeizte Baumwolle bläulich-grün färbenden Farbstoff von ähnlichen Eigenschaften wie der aus Nitrosodimethylanilin hergestellte. Der in gleicher Weise aus Nitrosomonöthylanilin dargestellte Farbstoff ist von sehr ähnlichen Eigenschaften.

Oett.

C. Willgerodt und Siegfried Jablonski. Über Chino-*p*- $\alpha$ -phenyl- und Chino-*p*- $\alpha$ -methylchinolin- $\gamma$ -carbonsäure und Derivate derselben<sup>7)</sup>. — Erhitzt man *p*-Amidochinolin in alkoh. Lsg. mit Benzaldehyd und Brenztraubensäure, so gelangt man zur Chino-*p*- $\alpha$ -phenylchinolin- $\gamma$ -carbonsäure,  $C_{19}H_{12}O_4N_2$  (I), gelbliches, mikrokristallinisches, bei 290° schm.

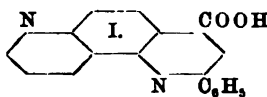


<sup>1)</sup> Patentbl. 21, 664. — <sup>2)</sup> Daselbst 5, 179 (1884). — <sup>3)</sup> Daselbst 21, 764. — <sup>4)</sup> Daselbst, S. 664; vgl. vorstehendes Referat. — <sup>5)</sup> Patentbl. 21, 873. — <sup>6)</sup> Daselbst, S. 764; vgl. vorstehendes Referat. — <sup>7)</sup> Ber. 33, 2918–2928.

Pulver. *Na-Salz*,  $C_{19}H_{11}O_2N_2Na$ , feine, weiße Nadeln. *K-Salz*,  $C_{19}H_{11}O_2N_2K$ , weiße Nadeln. *Ba-Salz*,  $(C_{19}H_{11}O_2N_2)_2Ba$ , seidenglänzende Nadeln. *Ag-Salz*,  $C_{19}H_{11}O_2N_2Ag$ , weiß, amorph. *Cu-Salz*,  $(C_{19}H_{11}O_2N_2)_2Cu$ , gelblich-grün, amorph. *Pt-Salz*,  $(C_{19}H_{11}O_2N_2)_2H_2PtCl_6$ , brauner, kristallinischer Niederschlag. *Nitrat*,  $C_{19}H_{11}O_2N_2 \cdot 2HNO_3$ , gelbe, glänzende Blättchen, die W. zers. *Saures Sulfat*,  $C_{19}H_{11}O_2N_2 \cdot 2H_2SO_4$ , rosarote Würfel, die W. zers. *Methylester*,  $C_{20}H_{14}O_2N_2$ , aus dem *Ag-Salz* bereitet, farblose Nadeln, Smp.  $158^\circ$ . *Äthylester*,  $C_{21}H_{16}O_2N_2$ , farblose, bei  $146^\circ$  schm. Nadeln. *Jodäthylat des Äthylesters*,  $C_{21}H_{16}O_2N_2 \cdot C_2H_5J$ , feine, grünlich-gelbe Nadeln, Smp.  $225^\circ$ . *o-Nitrochino-p-a-phenylchinolin-γ-carbonsäure*,  $C_{19}H_{11}O_4N_3$ , entsteht aus obiger Säure bei Einw. von rauchender  $HNO_3$  und rauchender  $H_2SO_4$ , hellgelbes, mikrokristallinisches, bei  $310^\circ$  schm. Prod. Gibt, mit  $SnCl_2$  red., die *o-Amidochino-p-a-phenylchinolin-γ-carbonsäure*,  $C_{19}H_{13}O_2N_3$ , gelbes, fein kristallinisches, bei  $293^\circ$  schm. Prod. *Pt-Salz*,  $(C_{19}H_{13}O_2N_3)_2H_2PtCl_6$ , kristallinisches Pulver. Aus der Amidosäure entsteht bei der Diazotierung die *o-Oxychino-p-a-phenylchinolin-γ-carbonsäure*,  $C_{19}H_{12}O_3N_2$ , unl. in indifferenten Lösungsmitteln. Aus der Amidosäure erhält man über die Diazoverb. die folgenden Säuren: *o-Chlorchino-p-a-phenylchinolin-γ-carbonsäure*,  $C_{19}H_{11}O_3N_2Cl$ , gelbes, fein kristallinisches, bei  $289^\circ$  schm. Pulver. *o-Bromchino-p-a-phenylchinolin-γ-carbonsäure*,  $C_{19}H_{11}O_3N_2Br$ , gelbe, bei  $283^\circ$  schm. Krusten. *o-Jodchino-p-a-phenylchinolin-γ-carbonsäure*,  $C_{19}H_{11}O_3N_2J$ , gelblich-weißes, mikrokristallinisches, bei  $272^\circ$  schm. Pulver. Bei der Oxydation von Chinophenylchinolincarbonsäure mit  $KMnO_4$  entsteht *Chino-p-a-chinolin-α-γ-dicarbonsäure*,  $C_{14}H_8O_4N_2$ , weißes, bei  $248^\circ$  schm. Prod. *Ag-Salz*,  $C_{14}H_8N_2(COOAg)_2$ , weiß, amorph. Erhitzt man chinophenylchinolincarbonsaures Na mit Natronkalk, so bildet sich *Chino-p-a-phenylchinolin*,  $C_{18}H_{12}N_2$ , weiße Blättchen, Smp.  $183^\circ$ . *Pt-Salz*,  $C_{18}H_{12}N_2 \cdot H_2PtCl_6$ , graues, kristallinisches Prod. *Jodmethylat*,  $C_{18}H_{12}N_2 \cdot 2CH_3J$ , gelbe, bei  $242^\circ$  schm. Nadeln. Beim Nitrieren von Chinophenylchinolin erhält man *o-Nitrochino-p-a-phenylchinolin*,  $C_{18}H_{11}O_2N_3$ , gelbes, kristallinisches, bei  $281^\circ$  schm. Prod. Mit  $SnCl_2$  red., gibt die Nitroverb. das *o-Amidochino-p-a-phenylchinolin*,  $C_{18}H_{13}N_3$ , grünlich-weiße, bei  $222^\circ$  schm. Blättchen. *Pt-Salz*,  $(C_{18}H_{13}N_3)_2 \cdot 3H_2PtCl_6$ , purpurrote Kristalle. Mit  $NOOH$  liefert die Amidoverb. das *o-Oxychino-p-a-phenylchinolin*,  $C_{18}H_{12}ON_2$ , gelbrote, bei  $168^\circ$  schm. Kristalle. Mit rauchender  $H_2SO_4$  entsteht aus Chinophenylchinolin die *α-Phenylchino-p-a-chinolin-o-sulfonsäure*, grünliche, mikrokristallinische Substanz. *Ba-Salz*,  $(C_{18}H_{11}N_2SO_3)_2Ba$ . Aus p-Amidochinolin, Paraldehyd und Brenztraubensäure gewinnt man *Chino-p-a-methylchinolin-γ-carbonsäure*,  $C_{14}H_{10}O_2N_2$ , Kristalle. *Na-Salz*,  $C_{14}H_9O_2N_2Na$ , hellgelbe Nadelchen. *Cu-Salz*,  $(C_{14}H_9O_2N_2)_2Cu$ , amorph, grün. *Chlorhydrat*,  $C_{14}H_{12}O_2N_2Cl_2$ , kleine, gelbe Würfel. *Pt-Salz*,  $(C_{14}H_{10}O_2N_2)_2H_2PtCl_6$ , braunes, kristallinisches Prod., auch ein *Pt-Salz*,  $C_{14}H_{10}O_2N_2 \cdot H_2PtCl_6$  (braune Nadeln), kann man darstellen. *Saures Sulfat*,  $C_{14}H_{10}O_2N_2 \cdot 2H_2SO_4$ , hellgelbe, durchsichtige Nadeln. *Chino-p-a-methylchinolin*,  $C_{13}H_{10}N_2$ , grünlich schillernde, seidenglänzende, bei  $88^\circ$  schm. Nadeln. *Pt-Salz*,  $C_{13}H_{10}N_2 \cdot H_2PtCl_6$ , graues, kristallinisches Prod. *Jodmethylat*,  $C_{13}H_{10}N_2 \cdot 2CH_3J$ , dunkelbraune Blättchen, Smp.  $257^\circ$ . *Jodäthylat*,  $C_{13}H_{10}N_2 \cdot 2C_2H_5J$ , dunkelbraune, bei  $239^\circ$  schm. Säulen.

Tr.

C. Willgerodt und Erwin v. Neander. Über Chino-a-p- $\alpha$ -phenyl- und Chino-a-p- $\alpha$ -methylchinolin- $\gamma$ -carbonsäure<sup>1)</sup>. — Kocht man  $\alpha$ -Amidochinolin in A. mit Benzaldehyd und Brenztraubensäure, so gelangt man zur *Chino-a-p- $\alpha$ -phenylchinolin- $\gamma$ -carbonsäure*,  $C_{19}H_{12}O_2N_2$  (I). Dieselbe bildet ein schwach gelb gefärbtes, aus mikrokristallinischen Nadelchen bestehendes Pulver vom Smp. 353 bis 355°.



*Na-Salz*,  $C_{19}H_{11}O_2N_2Na$ , silberglänzende Blättchen. *K-Salz*, dem Na-Salz analog. *NH<sub>4</sub>-Salz*, farblose Prismen. *Ag-Salz*,  $C_{19}H_{11}O_2N_2Ag$ , weiß, in W. unl. *Cu-Salz*,  $(C_{19}H_{11}O_2N_2)_2Cu$ , schwach grün gefärbtes, mikrokristallinisches Pulver. *Chlorhydrat*,  $C_{19}H_{12}O_2N_2 \cdot HCl$ , wird schon durch Ä.-A. dissoziiert. *Nitrat*,  $C_{19}H_{12}O_2N_2 \cdot HNO_3$ , mit W. l. zers. *Saures Sulfat*,  $C_{19}H_{12}O_2N_2 \cdot 2H_2SO_4$ , mit W. l. zers. *Pt-Salz*,  $(C_{19}H_{12}O_2N_2)_2H_2PtCl_6$ , rötlich gefärbte kleine Nadelchen. Aus dem Ag-Salz mit  $CH_3J$  gewinnt man den *Methylester*,  $C_{20}H_{14}O_2N_2$ , weißes, mikrokristallinisches, bei 158° schm. Pulver. *Jodmethylat des Methylesters*,  $C_{21}H_{17}O_2N_2J$ , gelbe Nadeln, die bei 262° unter Zers. schm. *Äthylester*,  $C_{21}H_{18}O_2N_2$ , weißes, mikrokristallinisches, bei 116° schm. Pulver. Einw. rauchender  $HNO_3$  in Ggw.  $SO_3$ -haltiger  $H_2SO_4$  führt zu *o-Nitrochino-a-p- $\alpha$ -phenylchinolin- $\gamma$ -carbonsäure*,  $C_{19}H_{11}O_4N_3$ , hellgelbes, bei 285° schm. mikrokristallinisches Pulver. Gibt, mit Sn und HCl red., die *o-Amidochino-a-p- $\alpha$ -phenylchinolin- $\gamma$ -carbonsäure*, bräunliches, bei 302 bis 303° schm. Kristallpulver. *Pt-Salz*,  $(C_{19}H_{12}O_2N_2)_2H_2PtCl_6$ . *o-Chlorchino-a-p- $\alpha$ -phenylchinolin- $\gamma$ -carbonsäure*,  $C_{19}H_{11}O_2N_2Cl$ , hellbraunes, mikrokristallinisches, bei 278° schm. Pulver. *o-Bromchino-a-p- $\alpha$ -phenylchinolin- $\gamma$ -carbonsäure*,  $C_{19}H_{11}O_2N_2Br$ , hellbraunes, bei 286 bis 288° schm. Pulver. *Chino-a-p- $\alpha$ -phenylchinolin- $\gamma$ -carbonsulfosäure*,  $C_{19}H_{11}O_2N_2(SO_3H)$ , erhält man bei Einw. von rauchender  $H_2SO_4$  auf die Carbonsäure, weißes Pulver. *Ba-Salz*,  $C_{19}H_{10}O_6N_2SBA$ . *o-Oxychino-a-p- $\alpha$ -phenylchinolin- $\gamma$ -carbonsäure*,  $C_{19}H_{12}O_3N_2$ . Zur Darst. dieser Verb. bereitet man aus  $\alpha$ -Nitro-o-amidochinolin das o-Oxy-a-nitrochinolin, amidiert dieses und behandelt die Amidoverb. mit Benzaldehyd und Brenztraubensäure. Die so gewonnene Oxychino-phenylchinolincarbonsäure bildet ein hellgelbes, mikrokristallinisches, bei 293° schm. Prod. *Ba-Salz*,  $C_{19}H_{10}O_3N_2Ba$ . Mit Natronkalk erhitzt, gibt die Chino-a-p- $\alpha$ -phenylchinolin- $\gamma$ -carbonsäure das *Chino-a-p- $\alpha$ -phenylchinolin*,  $C_{18}H_{12}N_2$ , derbe, weiße, bei 129° schm. Nadeln. *Pt-Salz*,  $C_{18}H_{12}N_2 \cdot H_2PtCl_6$ , rötliches Pulver. *o-Nitrochino-a-p- $\alpha$ -phenylchinolin*,  $C_{18}H_{11}O_2N_3$ , entsteht aus der vorgenannten Base mit  $HNO_3$  und rauchender  $H_2SO_4$ , hellgelbes, mikrokristallinisches, bei 218° schm. Pulver. *o-Amidochino-a-p- $\alpha$ -phenylchinolin*,  $C_{18}H_{13}N_3$ , weiße Krusten, Smp. 232°. *Pt-Salz*,  $(C_{18}H_{13}N_3)_2H_2PtCl_6$ . *Chino-o-sulfonsäure-a-p- $\alpha$ -phenylchinolin*,  $C_{18}H_{11}N_2 \cdot SO_3H$ , unl. in Ä., schwer l. in heißem W. *Ba-Salz*,  $(C_{18}H_{10}N_2SO_3)_2Ba$ . *Chino-a-p- $\alpha$ -methylchinolin- $\gamma$ -carbonsäure*,  $C_{14}H_{10}O_2N_2$ , wird aus  $\alpha$ -Amidochinolin, Brenztraubensäure und Paraldehyd erhalten, Smp. 309 bis 310°.

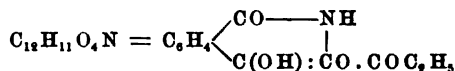
Tr.

<sup>1)</sup> Ber. 33, 2928—2935.

## Isochinolin- und Acridingruppe.

S. Gabriel und J. Colman. Über 4-Oxyisocarbostyryl<sup>1)</sup>. — Vff. weisen auf die Analogie von Indoxyl und 4-Oxyisocarbostyryl hin und zeigen, daß letzteres in alkalischer Lsg. durch spontane Oxydation in den zinnoberroten Körper, den sog. *Carbindigo*, übergeht. Besser erhält man den *Carbindigo*,  $C_{18}H_{10}O_4N_2 = C_6H_4 \begin{smallmatrix} \text{CO} \\ \text{CO.NH} \end{smallmatrix} > C : C < \begin{smallmatrix} \text{CO} \\ \text{NH.CO} \end{smallmatrix} > C_6H_4$ , wenn man auf die salzsaure Lsg. des Oxyisocarbostyryls  $FeCl_3$  einwirken läßt. Derselbe bildet aus sd. Nitroblz. rubinrote, flache Nadeln, die erst über 400° schm. Der *Carbindigo* mit Schwefelammon in einer H-atm. red. gibt eine citronengelbe *Verb.*,  $C_{18}H_{12}O_4N_2$ . Mit rauchender  $HNO_3$  entsteht aus *Carbindigo* das *Phtalonimid*,  $C_9H_5O_3N = C_6H_4 \begin{smallmatrix} \text{CO} \\ \text{CO.NH} \end{smallmatrix} > CO$ , ein Analogon des Isatins, welches bei gleicher Behandlung aus dem Indigo entsteht. Dasselbe bildet gelbliche Nadelchen, die bei 198° sintern und bei 220° unter Schäumen schm. Läßt man auf *Phtalonimid* KOH einwirken und fällt dann mit viel HCl, so erhält man eine Fällung von *Phtalonaminsäure*,  $C_6H_4.CO(COOH)CONH_2 + 1\frac{1}{2}H_2O$  (farbloses Kristallpulver). Wasserfrei schm. die Säure bei 178 bis 179°. *Ag-Salz*,  $C_9H_5O_4Na$ , flimmernde, flache Nadeln. Im salzsauren Filtrat von obiger Fällung ist noch *Phtalonsäure* enthalten. Tr.

S. Gabriel und J. Colman. Über die Einwirkung von Natriumalkylaten auf Phtalylglycinester und dessen Homologe<sup>2)</sup>. — Läßt man auf die alkoh. Lsg. des Phtalylglycocollesters  $C_2H_5ONa$  einwirken, so erhält man beim zweistündigen Erhitzen des Gemisches im Rohr auf 100° den 4-Oxyisocarbostyryl-3-carbonsäureäthylester:



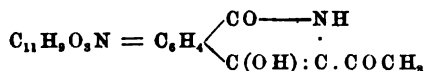
schneeweiße, verfilzte, bei 194° unter vorherigem Sintern schm. Nadeln. Verwendet man an Stelle von  $C_2H_5ONa$  Natriummethylat, so erhält man unter gleichzeitiger Verdrängung des  $C_2H_5$  durch  $CH_3$  den 4-Oxyisocarbostyryl-3-carbonsäuremethylester,  $C_{11}H_9O_4N$ , seideglänzende, verfilzte, bei 221 bis 222° schm. Nadeln. *Na-Verb.*,  $C_{11}H_9O_4NNa$ , gelbes, feines Pulver. Beim Kochen mit HBr (1,49) geht der Methylester unter Abspaltung von  $CO_2$  und  $CH_3Br$  über in 4-Oxyisocarbostyryl,  $C_9H_7O_2N$ , zugespitzte Nadelchen (aus Eisessig). Läßt man auf dieses Oxyisocarbostyryl P und HJ bei 190° einwirken, so gelangt man zum Isocarbostyryl,  $C_9H_7ON$ , haarfeine Nadelchen, Smp. 207 bis 208°, das mit Zn-Staub sich zu Isochinolin red. läßt. Bei Einw. von  $POCl_3$  auf Isocarbostyryl entsteht 1-Chlorisochinolin,  $C_9H_6NCl$ ; farblose, blätterige, bei 37 bis 38° schm. Masse, Sdp.<sub>768</sub> 274 bis 275°. Läßt man auf Oxyisocarbostyryl  $POCl_3$  im Rohr bei 160 bis 170° einwirken, so erhält man neben 1,4-Dichlorisochinolin,  $C_9H_6Cl_2N$  (farblose, bei 88 bis 89° schm. Kristalle), das in langen, seideglänzenden Nadeln kristallisierende,

<sup>1)</sup> Ber. 33, 998—1000. — <sup>2)</sup> Daselbst, S. 980—995.



bei 195 bis 196° schm. 4,1-Oxychlorisochinolin,  $C_9H_6ClNO$ . Gibt beim Kochen mit  $CH_3J$  und methylalkoh. Kali das 4,1-Methoxychlorisochinolin,  $C_{10}H_8ONCl$ , radialfaserige, bei 77° schm. Masse, l. in  $HCl$ , daraus wieder durch W. fällbar. Kochen mit  $HJ$  liefert 4,1-Oxychlorisochinolin, Erhitzen mit  $HJ$  und  $P$  auf 200° gibt Tetrahydroisochinolin. Als Vff.  $\alpha$ -Phthalimidopropionester,  $C_9H_4O_2:NCH(CH_2)COOC_2H_5$  (farblose, bei 61 bis 63° schm. Kristalle), der aus Phthalimidkalium und  $\alpha$ -Brompropionester bereitet war, mit  $CH_3ONa$  zur Rk. brachten, erhielten sie 3,4-Methyloxycarbostyryl,  $C_{10}H_8O_2N + H_2O$ , schwach gelbliche Nadeln, Chlorhydrat,  $C_{10}H_8O_2N \cdot HCl$ . Methoxyisocarbostyryl gibt, mit  $CH_3J$  und methylalkoh. Kali gekocht, das 3,4-Methylmethoxyisocarbostyryl,  $C_{11}H_{11}O_2N$ , glasglänzende, spitze Nadeln, Smp. 195°. Mit  $HJ$  und  $P$  gibt Methyloxycarbostyryl das 3-Methylisocarbostyryl,  $C_{10}H_8ON$ , farbloses Kristallpulver, Smp. 210 bis 211°. 3,4,1-Methyloxychlorisochinolin,  $C_{10}H_8ONCl$  (rhombische oder sechseckige Prismen, Smp. 163°), bildet sich, wenn man Methyloxycarbostyryl mit  $POCl_3$  auf 150 bis 160° erhitzt. Geht durch Einw. von  $CH_3J$  und methylalkohol.  $KOH$  über in 3,4,1-Methylmethoxychlorisochinolin,  $C_{11}H_{10}ONCl$ , harte, bei 49° schm. Kristallmasse, Sdp.<sub>754</sub> 302 bis 304°. Wird Methyloxychlorisochinolin mit  $P$  und  $HJ$  erhitzt, so resultiert Tetrahydro-3-methylisochinolin,  $C_{10}H_8N$ , farbloses Öl, Sdp.<sub>751</sub> 236 bis 237°. Bei der Darst. von dem bei 163° schm. Methylchloroxyisochinolin entsteht noch 3,1,4-Methyldichlorisochinolin,  $C_{10}H_7NCl_2$ , farblose, bei 95 bis 95,5° schm. Kristallmasse, Sdp.<sub>756</sub> 300 bis 312°. Diese Dichlorbase wird durch  $HJ$  zu 3-Methylisochinolin red., während sie durch Einw. von  $CH_3ONa$  3,1,4-Methylmethoxychlorisochinolin,  $C_{11}H_{10}ONCl$ , liefert, feine, bei 57 bis 58° schm. Nadeln. Aus  $\alpha$ -Brombuttersäureester und Phthalimidkalium entsteht  $\alpha$ -Phthalimidobuttersäureester,  $C_{14}H_{15}O_4N$  (zähe Fl., Sdp. 333 bis 337°). Derselbe gibt mit  $CH_3ONa$  das 3,4-Äthyloxyisocarbostyryl,  $C_{11}H_{11}O_2N + H_2O$ , lange, glasglänzende Nadeln. Chlorhydrat,  $C_{11}H_{11}O_2N \cdot HCl$ , glasglänzende Nadeln. Mit  $P$  und  $HJ$  gibt das Äthyloxyisocarbostyryl das 3-Äthylisocarbostyryl,  $C_{11}H_{11}ON$ , vom Smp. 140°. Fr.

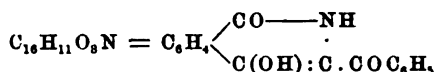
S. Gabriel und J. Colman. Über eine Umlagerung der Phthalimidoketone<sup>1)</sup>. — Nach Vffn. läßt sich Phthalylglycinester in Oxyisocarbostyrylcarbonsäure umlagern, während beim Benzylphthalimid eine analoge Umlagerung nicht gelang. Durch vorliegende Arbeit wird gezeigt, daß beim Acetonyl- und Phenacyl-Phthalimid eine Umlagerung im erwarteten Sinne eintritt. Acetonylphthalimid,  $CH_3 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot N : C_6H_4 \cdot O_2$  (Smp. 124°), in methylalkoh. Lsg. mit  $CH_3ONa$  erhitzt, gibt ein durch  $\Delta$  abscheidbares Na-Salz, aus dem man mit Essigsäure das 4-Oxy-3-acetylisocarbostyryl:



erhält. Dieses bildet farblose, bei etwa 270° schm. Nadeln (aus 50% iger Essigsäure). Für diese Zus. spricht die Überführung der genannten Verb. in Isocarbostyryl mittels  $P$  und  $HJ$ . Phenylhydrazon des 4-Oxy-3-acetylisocarbostyryls,  $C_{17}H_{15}O_2N_3$ , citronengelbe, sechseckige Plättchen,

<sup>1)</sup> Ber. 33, 2630—2634.

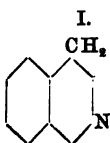
die unter vorheriger Dunkelfärbung bei 250° schm. Ein *Acetyl-4-oxyisocarbostyryl*,  $C_{11}H_9O_3N$  (farblose Nadeln, Smp. 207 bis 208°), bildet sich, wenn 4-Oxy-3-acetylisocarbostyryl mit Essigsäureanhydrid und  $ZnCl_2$  erhitzt wird. *Phenacylphtalimid*,  $C_6H_5CO \cdot CH_2N:C_6H_4O_2$ , wird analog dem obigen Keton in 4-Oxy-3-benzoylisocarbostyryl:



umgelagert. Dasselbe bildet haarfeine, gelbe, bei 196 bis 198° unter vorherigem Sintern schm. Nadelchen. Wird durch P und HJ unter Abspaltung von  $C_6H_5CO$  zu Isocarbostyryl (Smp. 208°) red. Tr.

L. Rügheimer. Über die Py-Benzylisochinoline<sup>1)</sup>. — Bei der Einw. von Benzaldehyd auf Benzoyltetrahydroisochinolin entstehen zwei Benzylisochinoline vom Smp. 117,5 bis 118 bzw. 103,5°. Das erstere ist das

Hauptprod. der Rk. und ist ein  $\beta$ -Benzylisochinolin (I). Bei dem Isomeren vom Smp. 103,5° liegt gleichfalls ein Py-Derivat vor und die Benzylgruppe muß an ein dem N benachbartes C-At. gebunden sein. Ein drittes Isomeres (Smp. 50 bis 52°) bildet sich beim Erhitzen von Isochinolin mit Benzylalkohol auf 300°, oder noch besser, wenn man genanntes Gemisch in Ggw. von etwas Isochinolinchlorhydrat auf 220 bis 240° erhitzt. Das bei 50 bis 52° schm. Prod. scheint ein  $\mu$ -Benzylisochinolin zu sein, es gibt bei der Oxydation eine  $\alpha$ -Pyridin-carbonsäure. Tr.

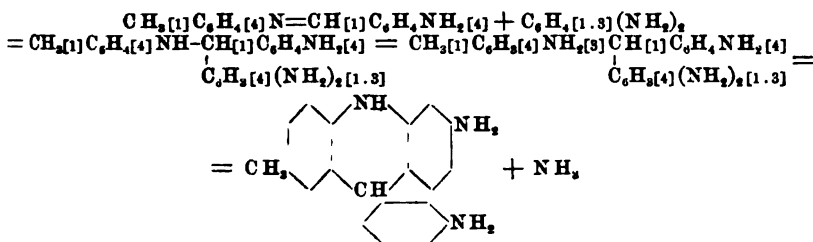


Albert Edinger. Über geschwefelte Abkömmlinge aromatischer Amine<sup>2)</sup>. — Vf. teilt, bezugnehmend auf eine Arbeit von Gutbier<sup>3)</sup>, mit, daß man *Thiochinnanthen*,  $(C_9H_7NS)_2$ , Smp. 305°, schon erhält, wenn man S auf Chinolin bei 180° einwirken läßt. Bei der Untersuchung der Einw. von Chlorschwefel auf Chinolinderivate bildete sich der nebenstehende Ring nur dann, wenn in der heterocyklischen Verb. ein wirklicher Benzolkern vorhanden war. Vf. hat ferner die Einw. von S auf Acridin untersucht und hierbei ein *Mesothioacridon* (große, rote Nadeln, Smp. 275°) erhalten. Dasselbe erhält man auch aus Acridon beim Erhitzen mit S und P auf 200°. Auch ein *Mesobromacridin* (Smp. 119°), sowie ein *Mesojodacridin* (Smp. 169°) hat Vf. bereitet. Thioacridin läßt sich nach Schotten-Baumann in die *Benzylverb.*,  $C_7H_7S \cdot C_{13}H_9N$ , sowie die *Benzoylverb.*,  $C_6H_5 \cdot CO \cdot S \cdot C_{13}H_9N$ , verwandeln. Tr.

Farbwerke vorm. Meister, Lucius u. Brüning in Höchst a. M. Verfahren zur Darstellung gelber basischer Acridinfarbstoffe. [D. R.-P. Nr. 106719<sup>4)</sup>. — Erhitzt man p-Amidobenzylidenverb. primärer Amine (mit besetzter p-Stellung) mit salzsauren m-Diaminen auf 180°, so entsteht durch Umlagerung des zunächst sich bildenden Leukauramins ein Triphenylmethanderivat, bei welchem, da die p-Stellung des mit dem N gebundenen Amins besetzt ist, der Methan-C des Leukauramins in die o-Stellung zum N eingreift. Unter  $NH_3$ -Abspaltung bildet sich ein

<sup>1)</sup> Ber. 33, 1719—1720. — <sup>2)</sup> Dasselbst, S. 3769—3770. — <sup>3)</sup> Dasselbst, S. 3358; vgl. diesen JB., S. 1527. — <sup>4)</sup> Patentbl. 21, 60.

Dihydroacridinderivat, welches sich im Laufe des Prozesses zu dem Acridinfarbstoff oxydiert.

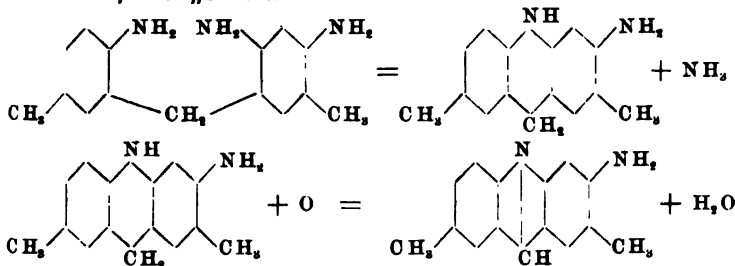


Statt des Amidobenzyliden-*p*-toluidins kann man auch Amidobenzyliden-*m*-xylidin oder Amidobenzyliden- $\beta$ -naphtylamin, statt *m*-Phenylendiamin *m*-Toluylendiamin anwenden. Die Amidobenzylidenverb. werden entweder durch Reduktion der betreffenden *p*-Nitrobenzylidenverb. oder nach den Angaben des Patentes Nr. 99542<sup>1)</sup> erhalten. Die erhaltenen Farbstoffe sind dunkelbraune, in heißem W. mit rötlich gelber Farbe und starker, gelbgrüner Fluorescenz ll. Pulver. Alkalien und NH<sub>3</sub> fällen die Basen als gelbe, flockige Niederschläge, welche in A. und Ä. mit intensiver Fluorescenz l. sind. Die Farbstoffe färben tannierte Baumwolle und Leder rötlichgelb. *p*-Amidobenzyliden-*m*-xylidin liefert die rötlichstigen, *p*-Amidobenzyliden- $\beta$ -naphtylamin die gelbstichigsten Farbstoffe.

Oett.

Oett.

Farbwerke vorm. Meister, Lucius u. Brüning in Höchst a. M. Verfahren zur Darstellung gelber basischer Acridinfarbstoffe. [D. R.-P. Nr. 107 626]<sup>2)</sup>. — Die Triamidodiphenylmethanderivate des Patents Nr. 107718<sup>3)</sup> gehen durch Abspaltung von  $\text{NH}_3$  und Oxydation in *Amidoacridinfarbstoffe* über.



Statt von den fertigen Triamidodiphenylmethanen auszugehen, kann man auch die durch Reduktion von o-Nitrobenzylanilin, -o- und -p-Toluidin, -Xylidin usw. gewonnenen o-Amidobenzylbasen oder die aus p-Toluidin oder m-Xylidin und Formaldehyd darstellbaren Homologen mit den Chlorhydraten von m-Diaminen erhitzen. Es entstehen in der Schmelze die Triamidobasen, welche unter den herrschenden Umständen sogleich unter Abspaltung von  $\text{NH}_3$  in die Dihydroacridinkörper übergehen. Als Oxydationsmittel (die Farbstoffbildung tritt übrigens auch ohne Zusatz eines

<sup>1)</sup> Patentbl. 19, 795; vgl. JB. f. 1898, S. 1915. — <sup>2)</sup> Patentbl. 21, 397. —

<sup>5)</sup> Dasselbst, S. 218.

solchen ein) können Nitrokörper, Azokörper, Chloranil usw. dienen. Die erhaltenen Farbstoffe bilden dunkle, in heißem W. mit rötlich-gelber Farbe und gelbgrüner Fluorescenz ll. Pulver.  $\text{NH}_3$  und Alkalien fällen aus der wäss. Lsg. die Basen als gelbe, in A. und Ä. mit schwach gelber Farbe und starker Fluorescenz l. Niederschläge. Die Farbstoffe eignen sich besonders zum Färben von tannierter Baumwolle und Leder.

Oett.

Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer u. Co. in Elberfeld. Verfahren zur Darstellung von gelben bis braunen Farbstoffen der Acridinreihe. [D. R.-P. Nr. 114 261]<sup>1)</sup>. — Durch Kondensation der im Verfahren des Patents Nr. 79 250<sup>2)</sup> beschriebenen Säurederivate von m-Amidoalkyldiamidobenzhydrolen mit Aminen oder Diaminen der Benzol- und Naphtalinreihe, in welche eine Amidogruppe in o-Stellung zum Methankohlenstoff eintritt (z. B. p-Toluidin, p-Phenetidin,  $\beta$ -Naphtylamin, m-Phenylendiamin, m-Amidodialkylanilin, m-Toluylendiamin), erhält man neue Basen, welche durch Erhitzen mit verd. Säuren bei verhältnismäßig niedriger Temperatur in wertvolle Acridinderivate übergehen, indem unter Abspaltung des Säureesters und von  $\text{NH}_3$  Ringschluß eintritt. So trägt man fein gepulvertes m-Toluylendiamin in eine Lsg. von Acetyl-m-amidotetramethyldiamidobenzhydrol in HCl und verd. Essigsäure ein. Nach kurzer Zeit ist das Hydrol verschwunden und wird durch Zusatz von überschüssiger NaOH die neue Base als schwach gefärbter, flockiger Niederschlag gefällt. Derselbe wird filtriert und mit verd.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  6 Stdn. lang am Rückflußkühler zum Sieden erhitzt. Die erhaltene Lsg. wird nach teilweiser Abstumpfung der Säure durch Alkalien und nach dem Erkalten behufs völliger Oxydation mit  $\text{FeCl}_3$ -Lsg. versetzt. Der Farbstoff wird mit NaCl und  $\text{ZnCl}_2$  ausgefällt. Er stellt ein braunes, nach einiger Zeit zu einer festen, nach dem Trocknen leicht pulverisierbaren Masse erstarrendes Harz dar; das so erhaltene braune Farbstoffpulver ist ll. in kaltem W. mit brauner Farbe und färbt tannierte Baumwolle, sowie Leder in sehr klaren, phosphinähnlichen gelben Tönen an.

Nach einem weiteren Patent derselben Firma unter demselben Titel, D. R.-P. Nr. 116 353<sup>3)</sup>, erhält man dieselben Farbstoffe, wenn man die in o-Stellung zum Methankohlenstoff amidierten Äthyldiamidodiphenyl- oder -ditolylmethane mit den Salzen solcher primärer aromatischer Mono- oder Diamine erhitzt, in welche der Methankohlenstoff in o-Stellung zu einem  $\text{NH}_2$  eingreift.

Oett.

Henri Terrisse und Georges Darier in Genf. Verfahren zur Darstellung von Acridinfarbstoffen mittels Formaldehyd. [D. R.-P. Nr. 107 517]<sup>4)</sup>. — Zunächst werden die Kondensationsprodd. von 1 Mol. eines aromatischen m-Diamins mit 1 Mol. Formaldehyd in wäss. Lsg. oder Suspension mit dem salzsauren Salz eines in p-Stellung substituierten aromatischen Monamins bei Wasserbadtemperatur kondensiert. Die zuerst flüssige Masse erstarrt nach und nach zu einem Kristallbrei. Nach weiterem  $\frac{1}{2}$ stündigen Erhitzen auf dem Wasserbade ist die Rk. beendet. Die entstandenen abgeschiedenen Imide,  $\text{NH}_2\text{--X--NH--CH}_2\text{--NH--Y}$  (X stellt das

<sup>1)</sup> Patentbl. 21, 1428. — <sup>2)</sup> Dasselbst 16, 150; vgl. JB. f. 1895, S. 1693. — <sup>3)</sup> Patentbl. 21, 1609. — <sup>4)</sup> Dasselbst, S. 193.

Radikal des Metadiamins, Y stellt das Radikal des p-substituierten aromatischen Amins dar), werden nun mit dem salzsauren Salz eines p-substituierten aromatischen Amins, zweckmäßig in Ggw. eines Lösungsmittels, auf 120 bis 160° erhitzt. Die Farbstoffbildung ist nach etwa 3 Stdn. beendet. Um den Farbstoff zu isolieren, wird die noch geschmolzene Masse in W. gegossen, das als Lösungsmittel eventuell verwendete, in p-Stellung substituierte Amin eventuell mit Wasserdampf abdestilliert und die kalte Lsg. des Farbstoffes durch Filtration von den gebildeten harzigen Nebenprodd. befreit. Der durch Salpetersäure ausgefällte, gepresste und getrocknete Farbstoff (aus m-Toluyldiamin und p-Toluidin auf diese Weise hergestellt) bildet ein orangefarbiges, tannierte Baumwolle gelborange, Seide gelb und Leder phosphinartig färbendes Pulver. Die wäss. Lsg. ist goldgelb mit grüner Fluoreszenz und wird durch Alkalien in schönen gelben Flocken gefällt. Oett.

F. Ullmann und E. Naef. Über Synthesen in der Naphtacridinreihe. I. 2'-Methyl-1,2-naphtacridin<sup>1)</sup>. — Als Vff. Anilinchlorhydrat auf Dioxydinaphtylmethan einwirken ließen, erhielten sie nicht die gewünschte Hydroacridiniumverb., sondern Dinaphtoxanthen und Diphenyldiaminodinanaphtylmethan neben äußerst geringen Mengen eines Acridinderivats. Als nun statt salzsaurem Anilin salzsaures p-Toluidin, sowie etwas p-Toluidin mit Dioxydinaphtylmethan langsam auf 150 bis 160° erhitzt wurde, entstand als Hauptprod. *Methylnaphtacridin* (Smp. 158°) neben  $\beta$ -Naphtol, indem das zunächst entstehende Methylhydronaphtacridin durch Oxydation in das genannte Acridinderivat übergeht. Dasselbe *Methylnaphtacridin* (Smp. 158°) bildet sich ferner äußerst glatt aus Trioxymethylen, wenn man dieses auf ein Gemenge von  $\beta$ -Naphtol und p-Toluidin reagieren läßt. Ferner erhält man dasselbe Prod. durch Einw. von  $\beta$ -Naphtol auf Methylendi-p-tolyldiimid oder aus Anhydroformaldehyd-p-toluidin und  $\beta$ -Naphtol. Das *Methylhydronaphtacridin* bildet feine weiße Nadeln, die zwischen 190 und 193,5° schm. Das *Methylnaphtacridin* bildet sternförmig gruppierte Nadeln (Smp. 158°), Sdp. 460°. Die schwach gefärbte alkoh. Lsg. zeigt intensive, blaue Fluoreszenz. *Chlorhydrat*,  $C_{18}H_{13}N \cdot HCl$ , gelbe Nadeln. *Nitrat*,  $C_{18}H_{13}N \cdot HNO_3$ , gelbes Prod. *Pikrat*, gelbes Pulver. Mit rauchender  $H_2SO_4$  erhält man *Methylnaphtacridinsulfosäure*,  $C_{18}H_{13}N \cdot SO_3H$ , mattgelbes Pulver. Tr.

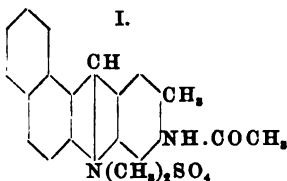
F. Ullmann und E. Naef. Über Synthesen in der Acridinreihe. II. 2'-Methyl-3'-amido-1,2-naphtacridin<sup>2)</sup>. — Das 2'-Methyl-3'-amido-1,2-naphtacridin,  $C_{18}H_{14}N_2$  (Smp. 244), bildet sich bei der Einw. von m-Toluyldiamin auf Dioxydinaphtylmethan, ferner bei Einw. von Trioxymethylen auf ein Gemenge von m-Toluyldiamin und  $\beta$ -Naphtol. Es wird dann in der Arbeit die Einw. von  $\beta$ -Naphtol auf die verschiedenen Kondensationsprodd. von m-Toluyldiamin und Formaldehyd beschrieben. Formaldehyd und m-Toluyldiamin reagieren, je nach den Versuchsbedingungen, unter Bildung von Anhydroformaldehyd-m-toluyldiamin oder Tetraamidoditolymethan. Das erstere Prod. bildet sich in neutraler, das letztere in saurer Lsg. Zur Darst. der Leukoverb., sowie auch zur Gewinnung des Methylamidonaphtacridins eignet sich die Behand-

<sup>1)</sup> Ber. 33, 905—912. — <sup>2)</sup> Dasselbst, S. 912—919.

lung von Tetraamidoditolylmethan mit  $\beta$ -Naphtol. Das *Methylamino-hydronaphtacridin*,  $C_{18}H_{16}N_2$ , bildet ein fast weißes Kristallpulver vom Smp. 195 bis 198°, es wird beim Liegen an der Luft langsam oxydiert. Das *Methylamidoacridin*,  $C_{18}H_{14}N_2$ , bildet aus Xylol schöne gelbe Nadeln oder dicke, braungelbe, xylolhaltige, bei 244° schm. Kristalle. Die Legg. in konz.  $H_2SO_4$  und in Eisessig sind gelborange bzw. gelbgrün gefärbt und fluorescieren grün. *Chlorhydrat*,  $C_{18}H_{15}N_2Cl$ , rote Nadeln. *Pt-Salz*, gelbbrauner, in W. unl. Niederschlag. *Acetylverb.*,  $C_{20}H_{16}N_2O$ , farblose Prismen (aus Nitrobenzol), Smp. 320 bis 321°. Letztere Verb. ist besonders zur Reinigung des Methylaminonaphtacridins geeignet.

Tr.

E. Ullmann und E. Naef. Über Amidonaphtacridiniumverbindungen<sup>1)</sup>. — Vff. ließen zunächst auf die Acetylverb. des *Methylamidonaphtacridins*  $CH_3J$  einwirken und erhielten dann beim Verseifen des Jodmethylats die unten genannte Acridiniumverb. Da die Anlagerung von Jodalkylen nur unter Druck bei 150° vor sich geht, so haben Vff. noch einen anderen Weg zur Darst. der Acridiniumverb. eingeschlagen. Sie ließen  $SO_4(CH_3)_2$  auf die Nitrobenzollag. des Methylacetamidonaphtacridins einwirken und gelangten so sofort zu dem reinen *methylschwefelsauren Salz* des *2',10-Dimethyl-3'-acetamido-1,2-naphtacridiniums*,  $C_{22}H_{22}O_5N_2S$  (I), citronengelbe Nadeln. Das Methylsulfat ist ebenso wie das entsprechende Chlorid, Jodid und Nitrat schwer l. in A. mit gelber Farbe und grüner Fluorescenz, ll. aber in W. Beim Erhitzen mit konz. HCl wird die Acetylverb. verseift und gibt, wenn man HCl dann mit



$NH_3$  neutralisiert, mit  $NO_3K$  das Nitrat  $C_{19}H_{17}O_5N_3$ . Man kann auch Methylamidonaphtacridin in Nitrobenzol mit  $(CH_3)_2SO_4$  behandeln und dann das entstehende Dimethylsulfat in obiges Nitrat überführen. Das *2',10-Dimethyl-3'-amido-1,2-naphtacridiniumnitrat*,  $C_{19}H_{17}O_5N_3$ , bildet Kristalle (aus A.), die sich bei 286 bis 290° zers. *Bichromat*,  $(C_{19}H_{17}N_3)_2Cr_2O_7$ , roter, kristallinischer Niederschlag. Bei Anwendung von überschüssigem  $(CH_3)_2SO_4$  entstand die *Verb.*  $C_{20}H_{20}N_2O_4S$ . Einw. von Bromäthyl auf Methylacetamidonaphtacridin in Chlf. im Rohr bei 150° gab *2'-Methyl-10-äthyl-3'-acetamido-1,2-naphtacridiniumbromid*,  $C_{22}H_{21}ON_2Br$ , schöne, gelbe Nadeln, Smp. 265 bis 269°. Mit HBr verseift, entsteht *2'-Methyl-10-äthyl-3'-amido-1,2-naphtacridiniumbromid*,  $C_{20}H_{19}N_2Br$ , rote, bei 298° unter Zers. schm. Kristalle.

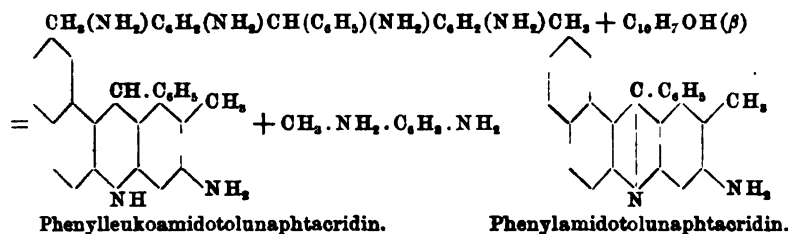
Tr.

Fritz Ullmann in Genf. Verfahren zur Darstellung von Farbstoffen der Naphtacridinreihe. [D. R.-P. Nr 108 273]<sup>2)</sup>. — Statt des im Patent Nr. 104 667<sup>3)</sup> verwendeten Tetraamidoditolylmethans werden die aus 1 Mol. Benzaldehyd bzw. dessen Substitutionsprodd. und 2 Moll. m-Diamin entstehenden substituierten Triphenylmethane mit  $\beta$ -Naphtol behandelt. So liefert Tetraamidoditolylphenylmethan und  $\beta$ -Naphtol zunächst unter Abspaltung von m-Toluyldiamin das Phenylleukoamido-

<sup>1)</sup> Ber. 33, 2470—2475. — <sup>2)</sup> Patentbl. 21, 278. — <sup>3)</sup> Daselbst 20, 717; vgl. JB. f. 1899, S. 2375.



tolunaphtacridin, welches durch Oxydation in Phenylamidotolunaphtacridin übergeht.

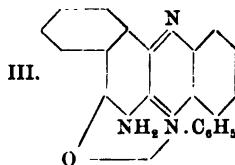
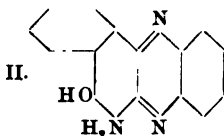
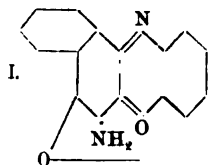


Das Chlorhydrat des Amidotoluphenylnaphtacridins bildet rote, in W. schwer, in A. und Eisessig leichter l. Kristallblättchen. Die Lsgg. sind orangegelb gefärbt und fluorescieren stark grün. Alkalien fällen daraus die Farbbase als gelbe, in Ä. schwer mit gelber Farbe und blaugrüner Fluorescenz l. Flocken. Mit Tannin gebeizte Baumwolle wird in orangegelben, sehr klaren Tönen angefärbt.

Oett.

## Oxazine und Thiazine.

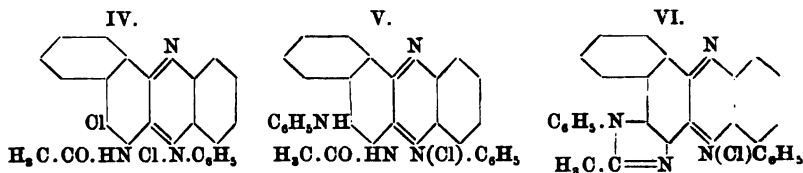
F. Kehrmann und Gregoire Barche. Über Synthesen von Oxazin- und Azinderivaten mittels Acetaminonaphtalinsäure<sup>1)</sup>. — Durch Acetylieren der Aminonaphtalinsäure von Diehl und Merz mittels Essigsäureanhydrid wird das 3-Acetamino-2-oxy-1,4-naphtochinon erhalten und dieses mit o-Aminophenol und Essigsäure erwärmt. Man erhält 5-Acetaminophenonaphtoxazon,  $\text{C}_{18}\text{H}_{13}\text{N}_3\text{O}_3$ , orangegelbe Nadelchen aus Eisessig, welche sich bei etwa  $310^\circ$  zers. und durch 50%ige  $\text{H}_2\text{SO}_4$  zu 5-Aminophenonaphtoxazon (I), dunkelrote Nadelchen, Smp.  $211-212^\circ$ , aus Bzl.-A., verseift werden. Die Verb. I ist identisch mit dem Amin, welches durch Nitrieren des Phenonaphtoxazons und Reduktion des Nitroprod. erhalten wurde. Somit ist erwiesen, daß die Nitrogruppe beim Nitrieren des Phenonaphtoxazons in die 5-Stellung tritt. Analog erhält man bei Verwendung von Nitroaminophenol 2-Nitro-5-acetaminophenonaphtoxazon,  $\text{C}_{18}\text{H}_{11}\text{N}_3\text{O}_5$ , hellrotbraune Nadelchen aus Eisessig, 2-Nitro-5-aminophenonaphtoxazon,  $\text{C}_{16}\text{H}_9\text{N}_3\text{O}_4$ , schwarze Blättchen, Smp.  $288^\circ$ , und aus diesem durch  $\text{SnCl}_2$  und  $\text{HCl}$  2,5-Diaminophenonaphtoxazon,  $\text{C}_{16}\text{H}_{11}\text{N}_3\text{O}_2$ , dunkelviolette Nadelchen aus A., Smp.  $308^\circ$ , dessen Diacetylverb.,  $\text{C}_{20}\text{H}_{15}\text{N}_3\text{O}_4$ , ziegelrote Nadelchen darstellt.



Wird Acetaminooxynaphtochinon mit o-Phenylendiaminchlorhydrat und Natriumacetat in starker Essigsäure erwärmt, so entsteht 5-Acetamino-

<sup>1)</sup> Ber. 33, 3067—3074.

6-oxynaphtphenazin,  $C_{16}H_{13}N_3O_2$ , Smp. 257 bis 258°, welches zu 5-Amino-6-oxynaphtphenazin (II),  $C_{16}H_{11}N_3O$ , dunkelviolette Nadelchen aus Eisessig, Smp. 225°, aufgespalten werden kann. Wird das Chinon aber mit o-Aminodiphenylamin kondensiert, so entsteht 5-Acetylaminorosindon,  $C_{24}H_{17}N_3O_2$ , granatrote Nadelchen aus A.-Bzl., Smp. 249 bis 250°, und aus diesem 5-Aminorosindon (III),  $C_{22}H_{15}N_3O$ , dunkelblaue Nadeln aus A.-Bzl., Smp. 215 bis 216°.



Durch Behandlung des Acetylaminorosindons mit  $POCl_3$  und  $PCl_5$  nach O. Fischer und Hepp entsteht 6-Chlor-5-acetaminophenylnaphtphenazoniumchlorid (IV), dessen Platindoppelsalz,  $(C_{24}H_{17}N_3OCl_2)_2PtCl_4$ , und Bromür,  $(C_{24}H_{17}N_3OCl)Br$ , analysiert werden. Anilin verwandelt Verb. IV in der Kälte leicht in das Chlorür des 5-Acetaminophenylrosindulins (V). grüne Nadelchen, welche unter Verlust von W. leicht in das Imidazol-derivat (VI),  $C_{30}H_{21}N_4Cl$ , dunkelbraunrote Prismen, dessen Platindoppelsalz,  $(C_{30}H_{21}N_4Cl)_2PtCl_4$ , analysiert wird, übergeht. Fro.

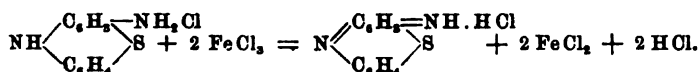
L. Durand, Huguenin u. Co. in Hünningen i. E. Verfahren zur Darstellung von Leukoderivaten der Gallocyanine. [D. R.-P. Nr. 108 550]<sup>1)</sup>. — Durch Reduktion der Gallocyanine in saurer oder alkalischer Lsg. erhält man unter Aufnahme von H Leukoderivate derselben. Diese Leukokörper liefern beim Färben und Drucken reinere, kräftigere und blauere Nuancen als die ursprünglichen Gallocyanine, sind als Chlorhydrate bedeutend leichter in W. l. als die Chlorhydrate der betreffenden Gallocyanine. Das durch Reduktion von Gallaminblau erhaltene Leukogallocyanin ist eine grünlche Masse, die in W. mit fahl bräunlich-grüner, in konz.  $H_2SO_4$  mit dichroitischer, weinroter Färbung l. ist. Durch Zusatz von geringen Mengen eines Oxydationsmittels geht die Färbung der Lsg. in  $H_2SO_4$  in intensives Blau über. Die verschiedenen Leukogallocyanine lassen sich beinahe gleich leicht zu Farbstoffen oxydieren. Oett.

Marcel Schoen in Genf. Herstellung photographischer Bilder mittels diazotierter o-Amidosalicylsäure. [D. R.-P. Nr. 111 416]<sup>2)</sup>. — Mit diazotierter o-Amidosalicylsäure oder deren Substitutionsprodd., besonders den Sulfosäuren, getränkte und unter einem Negativ belichtete Papiere geben durch einfaches Waschen in W. fixierbare Bilder. Nach Annahme des Erfinders entsteht durch die Belichtung ein Oxazin-farbstoff. Oett.

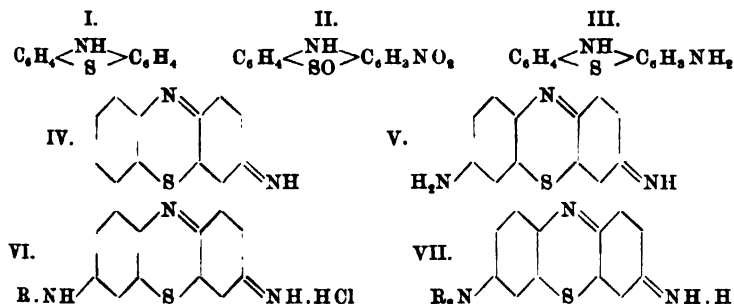
W. G. Schaposchnikow. Über neue blaue Farbstoffe aus der Thiazinreihe<sup>3)</sup>. — Vf. berichtet über Thiazine, welche bei der Einw. von Aminen auf Thiodiphenylimid entstehen. Als Ausgangsprod. diente das

<sup>1)</sup> Patentbl. 21, 398. — <sup>2)</sup> Daselbst, S. 886. — <sup>3)</sup> J. russ. phys.-chem. Ges. 32, 230—248.

*Thiodiphenylamin* (I), welches nach Bernthsen<sup>1)</sup> aus S und Diphenylamin erhalten wurde, wobei aber Vf. fand, daß es besser ist, möglichst schnell die für die Rk. günstige Temperatur (250°) und nicht, wie Bernthsen angibt, allmählich zu erreichen. Durch Behandeln mit HNO<sub>3</sub>, D. 1,240, bei gewöhnlicher Temperatur und unter teilweiser Abkühlung mit Schnee wurde das *Mononitrothiodiphenylaminsulfoxyd* (II), graugelbe Blättchen, Smp. 257°, erhalten, welches von den bei dieser Rk. entstehenden Dinitroderivaten durch Kristallisation aus heißem Eisessig getrennt wurde, in welchem das Mononitroderivat viel schwerer l. als das Dinitroderivat ist. Durch Erwärmen mit Sn und HCl geht dieses Sulfoxyd in das *Amidothiodiphenylamin* (III) über, dessen ZnCl<sub>2</sub>-Doppelsalz gut ausgebildete weiße Nadeln oder Täfelchen darstellt. Durch FeCl<sub>3</sub> wird dieses Amin in das Chromogen der Thiazinfarbstoffe, das *Imidothiodiphenylamin* (IV), übergeführt nach der Rk.:



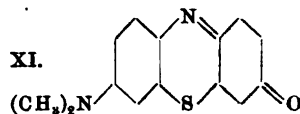
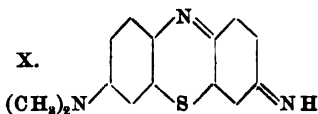
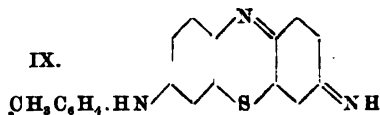
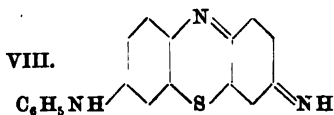
Es gibt mit ZnCl<sub>2</sub> ein Doppelsalz, das, im Gegensatz zu den Angaben von Bernthsen, in A. nicht ll. ist. Von seinen Salzen wurden analysiert: das *Bichromat*, (C<sub>12</sub>H<sub>8</sub>N<sub>2</sub>S)<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, und *Chloroplatinat*, (C<sub>12</sub>H<sub>8</sub>N<sub>2</sub>SCI)<sub>2</sub>PtCl<sub>4</sub>. Dasselbe Verb. erhielt Vf. aus dem Thionin oder Lauthschen Violett (V) durch Entfernung einer NH<sub>2</sub>-Gruppe, indem er diesen Körper in 75% iger H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-Lsg. diazotierte und die erhaltene Diazoverb. bei gewöhnlicher Temperatur mit A. behandelte. Diese Umwandlung stellt die Verb. zwischen den Thiazinfarbstoffen und ihrem Chromogen her. Andererseits kann man durch Einw. von Aminen eine ganze Reihe neuer Farbstoffe erhalten. Diese Rk. ist gerade so allgemeinen Charakters, wie sie Vf. früher<sup>2)</sup> für die Azoniumfarbstoffe nachwies. Der Aminrest tritt wahrscheinlich in die p-Stellung zum Azinstickstoff, und die entstehenden Farbstoffe entsprechen den Formeln VI oder VII.



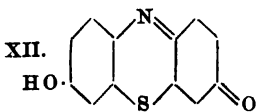
Diese Rk. findet sehr leicht statt. Ist das Amin eine Fl., so geht die Rk. schon bei gewöhnlicher Temperatur vor sich, sonst muß man, eventuell unter Zusatz eines Lösungsmittels, etwas erwärmen. Es wurden folgende Amine mit dem Iminothiodiphenylimid in Rk. gebracht: a) primäre Amine: Methyl-, Äthyl-, Benzylamin, Anilin, o- und p-Toluidin,

<sup>1)</sup> Ann. Chem. 230, 78; JB. f. 1885, S. 2224 ff. — <sup>2)</sup> J. russ. phys.-chem. Ges. 30, 125, 549; JB. f. 1898, S. 2475.

m-Xylidin, o-Anisidin, p-Phenetidin, o-, m- und p-Chloraniline,  $\alpha$ - und  $\beta$ -Naphthylamin. Ebenso die folgenden Basen, welche als primäre Amine reagieren: Diamidoazobenzol, Benzidin, Dianisidin, Tolidin, m- und p-Amidoacetanilid, m-Toluyldiamin, Methyl-, Äthyl-, Benzyl-m-toluyldiamin; b) sekundäre Amine: Dimethyl-, Diäthylamin, Piperidin, Methylanilin, Äthylanilin, Äthyl-o-toluidin, Äthyl- $\alpha$ -naphthylamin, Benzyl- $\alpha$ -naphthylamin; c) tertiäre Amine: Trimethylamin, Dimethyl-, Diäthylanilin, Dimethyl-o-toluidin und Dimethyl-p-toluidin. Die tertiären Amine reagieren etwas schwieriger als die anderen, wahrscheinlich deshalb, weil dabei ein Radikal abgespalten wird. Alle nach diesem Verfahren erhaltenen Farbstoffe sind blau, in ihren Nuancen von Violett bis Grünlich wechselnd.



Sie färben Seide, Wolle und tannierte Baumwolle in Schattierungen von Violettblau bis Grünlichblau. Die Färbungen sind gegen Licht, Säuren und Seife sehr beständig. Folgende Verbb. werden ausführlich beschrieben: *Phenylthionin* (VIII), aus Anilin und Imidothiodiphenylimid erhalten. Es wurden von ihm folgende Salze dargestellt, die alle ll. in heißem W., leichter in A. und noch besser in Essigsäure sind. Das Chloraurat und Chloroplatinat sind in W. unl. Fast alle Salze enthalten Kristallwasser und schm., aber unter Zers. *HCl-Salz*,  $\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{S}\cdot\text{H}_2\text{O}$ ; *Chloroplatinat*,  $(\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{S}\cdot\text{H}_2\text{O})_2\text{PtCl}_4$ ; *HBr-Salz*,  $\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{S}\cdot\text{H}_2\text{O}$ ; *HNO<sub>3</sub>-Salz*,  $\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{S}\cdot\text{H}_2\text{O}$ ; *Bichromat*,  $(\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{S})_2\text{Cr}_2\text{O}_7\cdot\text{H}_2\text{O}$ . *o-Tolylthionin* (IX). Es wurde von seinen Salzen das *HNO<sub>3</sub>-Salz*,  $\text{C}_{19}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{S}\cdot\text{H}_2\text{O}$ , analysiert. *as-Dimethylanilin* (X), aus Dimethylamin und Imidothiodiphenylimid. Es erwies sich als mit dem „*Gentianinblau*“ der Firma Geigy in Basel identisch. Von seinen Salzen wurden analysiert: das *Chloroplatinat*,  $(\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{S}\cdot\text{H}_2\text{O})_2\text{PtCl}_4$ , und *Bichromat*,  $(\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{S})_2\text{Cr}_2\text{O}_7\cdot\text{H}_2\text{O}$ . Durch Kochen mit Alkalien entstehen aus ihm: 1. *Dimethylthionolin* (XI), kupferglänzende Kriställchen, unl. in Alkalien, und 2. *Thionol* (XII). Aus der Arbeit zieht Vf. folgende Schlüsse: 1. Das Imidothiodiphenylimid ist das wahre Chromogen der Thiazinfarbstoffe.

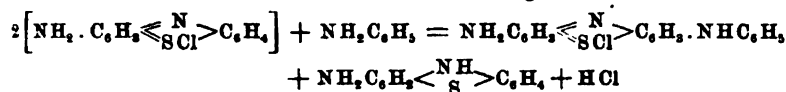


2. Nach ihrem chemischen Verhältnis zu ihrem Chromogen bilden die Thiazine eine vollständige Analogie zu den Safraninen und Indulinen. 3. Die Einw. von Aminen auf Substanzen, welche dreiwertigen Azinstickstoff und eine freie p-Stellung zu demselben enthalten, ist ebenso allgemein wie bei den Safraninen und Indulinen. *Lac.*

F. Kehrman und F. Schaposchnikow. Über Farbstoffe der Thioningruppe<sup>1)</sup>. — Die Muttersubstanz der Thioninfarbstoffe ist das von Bernthsen entdeckte *Imidothiodiphenylimid*, welches Vf. rationell

<sup>1)</sup> Ber. 33, 3291—3295.

als *3-Aminophenasthionium* bezeichnen möchten. Ammoniak und Aminbasen wirken leicht auf diese Substanz. So reagiert z. B. Anilin:



Das Aminothiodiphenylamin, welches so neben dem substituierten Thionin entsteht, wird aber durch den Luftsauerstoff leicht wieder zum Ausgangsmaterial oxydiert, so daß man durch Durchsaugen von Luft eine vollständige Umwandlung erzielen kann. Die Einführung einer Phenylgruppe in eine Aminogruppe des Thionins bringt den gleichen tinktoriellen Effekt hervor wie 4 Methylgruppen. Mit Anilin entstehen die Salze des *3-Amino-6-anilinophenasthioniums* (*Phenylthionins*): *Chlorid*,  $\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{N}_3\text{S}\text{Cl} + \text{H}_2\text{O}$ , *Chloroplatinat*,  $(\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{N}_3\text{S}\text{Cl})_2\text{PtCl}_4$ , *Bromhydrat*,  $\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{N}_3\text{SBr} + \text{H}_2\text{O}$ , *Nitrat*,  $\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{N}_4\text{SO}_3 + \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ , *Bichromat*,  $(\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{N}_3\text{S})_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{H}_2\text{O}$ . Analog erhält man *o-Tolylthioninchlorid* und -*nitrat*,  $\text{C}_{19}\text{H}_{15}\text{N}_4\text{SO}_3 + \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ . Ebenso mit Dimethylamin *Dimethylthionin*, dessen Chlorid identisch mit dem „*Gentianin*“ ist, dessen *Chloroplatinat*,  $(\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{N}_3\text{S}\text{Cl})_2\text{PtCl}_4$ , und *Bichromat*,  $(\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{N}_3\text{S})_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ , analysiert werden. Fro.

Georg Cohn. Zur Kenntnis des Leukomethylenblaus<sup>1)</sup>. — Ein einfaches Verfahren zur Darst. der Acylderivate des Leukomethylenblaus besteht darin, daß das Chlorzinkdoppelsalz (auch Zinnchloriddoppelsalz) der Leukobase mit Säurechloriden in Pyridinlg. gekocht wird. So werden dargestellt *Benzoylleukomethylenblau*,  $\text{C}_{23}\text{H}_{23}\text{ON}_3\text{S}$ , Smp. 185 bis 187°, *Anisylleukomethylenblau*, Smp. 106 bis 107°, das bereits bekannte *Acetylleukomethylenblau*, ferner *Propionylleukomethylenblau*,  $\text{C}_{19}\text{H}_{23}\text{ON}_3\text{S}$ , Smp. 145 bis 146°, *Butyrylleukomethylenblau*, Smp. 143°, und *Valerylleukomethylenblau*, Smp. 155 bis 156°. Fro.

Georg Cohn in Görlitz. Verfahren zur Darstellung von Acidyl-derivaten der Leukothioninfarbstoffe. [D. R.-P. Nr. 113721]<sup>2)</sup>. — Statt der *Leukoverb. des Methylenblaus* werden deren luftbeständige Doppelsalze durch Behandlung mit Säurechloriden oder Anhydriden bei Ggw. von Pyridin oder einer anderen tertiären Base acidyliert. Außer dem bekannten Acetylleukomethylenblau werden so noch andere Leukomethylenblau-, Leukoäthylenblau- und Leukomethyltoluthioninderivate aus den betreffenden Doppelsalzen mit Metallsalzen (besonders  $\text{ZnCl}_2$ -Doppelsalzen) dargestellt. Dieselben zeichnen sich zum Teil durch große Stabilität (Benzoyl- und Anisylverb. des Leukomethylenblaus), zum Teil durch den Gehalt an therapeutisch wirksamen Stoffen (Valerylleukomethylenblau) aus. Die Prodd. sollen als Heilmittel gegen Malaria und Nervenschmerzen verwendet werden. Oett.

Heinrich Rosin. Einige weitere Bemerkungen über das Eosinmethylenblau<sup>3)</sup>. — Zur Färbung histologischer Präparate wird *Eosin* mit *Methylenblau* gemischt und liefert dabei dieselben Farbstoffe, welche sich bei der Zers. des Methylenblaus selbst bilden, nämlich *Methylenviolett*, *Methylenazur* und einen neuen Farbstoff, welchen Vf. *Methylen-*

<sup>1)</sup> Ber. 33, 1567—1568. — <sup>2)</sup> Patentbl. 21, 1381. — <sup>3)</sup> Centralbl. f. Physiol. 13, 561—565; Ref. Chem. Centr. 71, I, 351—352.

orange nennt. Vf. trennt die Farbstoffe durch ihre verschiedene Löslichkeit in A., Ä. und Chlf.

Fro.

C. Harries und E. Klamt. Über die Einwirkung von Rhodanessigsäure auf Phenylhydrazin<sup>1)</sup>. — Die Mitteilung ist veranlaßt durch eine vor kurzem erschienene Abhandlung von G. Frerichs und H. Beckurts: „Zur Kenntnis der Rhodanessigsäuren“<sup>2)</sup>. Phenylhydrazin wirkt auf Rhodanessigsäure ein unter Bildung von Anilimidocarbaminthioglycolsäure,  $C_6H_5.NH.N:C(NH_2).S.CH_2.COOH$ , welche beim Schmelzen  $H_2O$  verliert und in ein Prod. übergeht, das man bequemer aus Phenylhydrazin und Rhodanessigester erhält. Für dieses Prod. stellen Vf. drei Formeln auf:



Von diesen Formeln wird die erste bevorzugt, da sich der neue Stoff diazotieren, aber nicht nitrosieren läßt, und weil eine mittels Methylphenylhydrazin dargestellte Methylanilimidocarbaminthioglycolsäure,  $C_6H_5N(CH_3).N:C(NH_2).S.CH_2.COOH$ , sich nicht anhydrieren läßt. Das Kondensationsprod. I. soll Phenylaminopyrithiazinon heißen. Aus Rhodanessigsäure und Phenylhydrazin entsteht in äth. Lsg. Anilimidocarbaminthioglycolsäure,  $C_6H_{11}O_2N_3S$ , Smp.  $149^\circ$  aus A., analog mit Methylphenylhydrazin Methylanilimidocarbaminthioglycolsäure,  $C_{10}H_{13}O_2N_3S$ , Smp.  $146^\circ$ . Wird die Anilsäure  $5^\circ$  über ihren Smp. erhitzt, so entsteht Phenylaminopyrithiazinon (I),  $C_9H_9ON_3S$ , Smp.  $176^\circ$ , dieselbe Verb. erhält man durch Kochen von Rhodanessigester mit Phenylhydrazin in alkoh. Lsg. Mit konz. HCl liefert diese Verb. ein Chlorhydrat,  $C_9H_9ON_3S.HCl$ , liefert aber auch mit Alkalien Salze. Mit salpetriger Säure entsteht aus dem Amidothiazinon Phenyldiazopyrithiazinon,  $C_9H_9O_2N_4S$ , Smp.  $130^\circ$  unter Zers., eine sehr unbeständige Verb., die sich beim Kochen ihrer Lsgg. zers. Hydrazinhydrat wirkt auf Rhodanessigsäure unter Bildung von Diamidocarbimidothioglycolsäure,  $H_2N.N:C(NH_2).S.CH_2.COOH$ , Nadeln, Smp.  $92^\circ$ , welche beim Kochen ihrer Lsg. W. abspaltet und eine Verb.  $C_9H_9ON_3S$ , Smp.  $277^\circ$ , liefert.

Fro.

Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer u. Co. in Elberfeld. Verfahren zur Erzeugung von Thiazinfarbstoffen auf der Faser. [D. R.-P. Nr. 108945]<sup>3)</sup>. — Statt des Aufdruckens der Oxindophenolthiosulfosäuren bei Ggw. schwach alkalisch wirkender Salze, wie Natriumthiosulfat, Natriumacetat und Chromoxydsalzen, wird die Faser mit den alkalisch wirkenden Salzen für sich imprägniert und dann mit den Oxindophenolthiosulfosäuren zusammen mit den Chromoxydsalzen überdruckt oder überklotzt, oder man verfährt umgekehrt.

Oett.

The Clayton Aniline Co. Limited in Clayton, Manchester, England. Verfahren zur Darstellung schwefelhaltiger, substantiver Farbstoffe. [D. R.-P. Nr. 106030]<sup>4)</sup>. — Durch Kochen von Nitrosophenol (1 Mol.) mit einer wäss. Lsg. von Natriumthiosulfat (1 Mol.) und überschüssiger Mineralsäure erhält man unter Entw. von  $SO_2$  einen schwarzen

<sup>1)</sup> Ber. 33, 1152—1160. — <sup>2)</sup> Arch. Pharm. 238, 9; vgl. diesen JB., S. 881. — <sup>3)</sup> Patentbl. 21, 432. — <sup>4)</sup> Daselbst, S. 10.



Farbstoff, dessen Nuance durch mehr Nitrosophenol brauner, durch weniger Nitrosophenol schwächer und grüner wird. Bei Anwendung von 2 Mol. Natriumthiosulfat auf 1 Mol. Nitrosophenol ohne Erhitzen geht fast das ganze Nitrosophenol in Lsg., und man erhält durch Filtrieren eine beständige Lsg. des Zwischenprod., welche durch Erhitzen mit Säure und Nitrosophenol den schwarzen Farbstoff liefert, durch Erhitzen für sich jedoch einen Baumwolle grüngrau bis blaugrau färbenden Farbstoff gibt. Der neue Farbstoff ist ll. in kaustischen und kohlensauen Alkalien, sowie in Natriumsulfid. Die Lsgg. sind kohlschwarz. Die mit neutralem schwefligsaurem Natron erhaltene violettschwarze Lsg. wird beim Ansäuern braun. Das Prod. ist in wäss. HCl unl., in konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ll. mit blauer Farbe. Die aus alkalischem Sulfitbad mit 10 Proz. Farbstoff erhaltenen Färbungen auf Baumwolle sind tief und rein schwarz und vollkommen echt gegen Säure, Alkali und Seife. *Oett.*

Henri Raymond Vidal in Paris. Verfahren zur Darstellung direkt färbender, schwefelhaltiger Farbstoffe aus m-Amidooxyverbindungen der Benzolreihe bzw. aus den entsprechenden Nitroverbindungen. [D. R.-P. Nr. 107 236]<sup>1)</sup>. — Erhitzt man m-Amidophenol und die m-Amidokresole,  $\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3:\text{OH}:\text{NH}_2 = 1:2:4$  oder  $1:4:2$ , oder die entsprechenden Nitroverb. nach der Reduktion mit Schwefelalkalien durch etwa 8 Stdn. mit S auf ungefähr  $260^\circ$ , so erhält man eine schwarze, in W., Alkalicarbonaten und verd. Säuren unl., in  $\text{NH}_3$  sehr wl. Masse, welche in NaOH dunkelgrün, in Schwefelalkalien gelbgrün, in konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  blauschwarz l. ist. Die Farbstoffe färben Baumwolle im ätzalkalischen Bade dunkelbraun oder dunkelgraubraun. Unter Zuhilfenahme eines schwefelalkalischen, mit NaCl versetzten Bades werden noch bessere Resultate erzielt. *Oett.*

Société française de couleurs d'aniline de Pantin in Pantin bei Paris. Verfahren zur Darstellung von direkt färbenden Baumwollfarbstoffen. [D. R.-P. Nr. 114 268]<sup>2)</sup>. — Die unter dem Namen Phtaleine bekannten Verb. werden mit S und S-Alkalien auf 280 bis  $300^\circ$  unter Umrühren erhitzt. So erhält man aus Phenolphtalein eine in der Kälte schwarze Masse, die direkt zum Färben verwendbar ist; man erhält auf ungebeizter Baumwolle schwarzbraune Nuancen, welche durch Nachbehandeln mit  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  nicht wesentlich verändert werden, durch Nachbehandeln mit  $\text{CuCl}_2$  jedoch noch kräftiger werden und in Schwarz umschlagen. Der Farbstoff ist in W., Alkalien und S-Alkalien mit grünlich-blauer Farbe l. und wird durch Säuren aus seinen Lsgg. gefällt. *Fluorescein* und *Eosin* liefern Farbstoffe mit sehr ähnlichen Eigenschaften. *Oett.*

C. Dreher in Freiburg i. B. Verfahren zur Darstellung schwefelhaltiger Farbstoffe. [D. R.-P. Nr. 115 337]<sup>3)</sup>. — Durch Erhitzen von mit  $\text{HNO}_3$  (nach verschiedenen Nitrierungsmethoden) behandeltem *Kolophonium* mit S und S-Alkalien auf  $260^\circ$  erhält man Baumwolle braunschwarz färbende, in W. unl., in Alkalicarbonaten sehr schwer l., in Ätzalkalien ziemlich gut l., in S-Alkalien sl., in konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  kaum l. Farbstoffe. Die Lsgg. sind immer braun bis schwarzbraun. *Oett.*

Deutsche Vidal-Farbstoff-Aktiengesellschaft in Koblenz. Verfahren zur Darstellung substantiver Farbstoffe für Baumwolle. [D. R.-P.

<sup>1)</sup> Patentbl. 21, 136. — <sup>2)</sup> Daselbst, S. 1430. — <sup>3)</sup> Daselbst, S. 1566.

Nr. 114802<sup>1)</sup>). — Durch Einw. von S auf ein Gemisch eines Paraderivats und Metaderivats (gleiche Moll.) der Benzolreihe, wobei jedoch eine der beiden Komponenten ein Amidophenol oder Diamin ist, erhält man sehr lichtbeständige, schwarze Farbstoffe von großer Intensität, welche direkt zum Färben von Baumwolle Verwendung finden können. Einige dieser Prodd. lösen sich in Säuren und färben dann Wolle und Seide. So erhält man aus *Hydrochinon*, *m-Amidophenol* und S durch Erhitzen auf 200° einen schwarzen Block mit kupferigem Glanz. Der Farbstoff ist in Alkalien und Schwefelalkalien l. und färbt Baumwolle direkt bläulich-schwarz. Statt des Hydrochinons kann man *p-Amidophenol* oder *p-Phenylendiamin*, statt des *m-Amidophenols* *Resorcin* oder *m-Phenylendiamin* verwenden.

Oett.

Société anonyme des Matières Colorantes et Produits Chimiques de St. Denis in Paris. Fixieren von mittels Schwefelfarbstoffen erhaltenen Färbungen durch Kupfersalze. [D. R.-P. Nr. 112799<sup>2)</sup>]. — Die mit den substantiven Schwefelfarbstoffen Nr. 85330<sup>3)</sup> oder Nr. 90369<sup>4)</sup> auf Baumwolle erhaltenen Färbungen werden in warmen Bädern nachbehandelt, welche statt  $\text{CuSO}_4$  ein anderes beliebiges Kupfersalz (Chlorid, Acetat) oder eine ammoniakalische Lsg. von  $\text{CuO}$  oder auch noch Alkalibichromat enthalten.

Oett.

Aktiengesellschaft für Anilinfabrikation in Berlin. Verfahren zur Darstellung eines braunen, direkt färbenden Farbstoffs für Baumwolle. [D. R.-P. Nr. 107061<sup>5)</sup>]. — Durch Kondensieren von *p-Nitrochlorbenzol-o-sulfosäure* und *m-Toluyldiamin* erhält man ein in kaltem W. schwer, in heißem W. mäßig l. Prod., das sich in Alkalien mit braungelber, in konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  mit brauner, beim Erwärmen in ein schmutziges Rot umschlagender Farbe löst. Erhitzt man dieses Prod. mit S und S-Alkalien auf 180°, so erhält man einen in W. mit brauner Farbe l. Farbstoff. Ein Zusatz von  $\text{Na}_2\text{S}$  macht die Lsg. röter. Mineralsäuren erzeugen eine braune Fällung. Die Lsg. des Farbstoffs in konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ist violettbraun gefärbt. Die auf ungebeizter Baumwolle erhaltene dunkelbraune Färbung geht beim Nachbehandeln mit einer Mischung von  $\text{CuSO}_4$  und chromsaurem Kali in Bronze über.

Oett.

Nach einem weiteren Patent derselben Firma unter demselben Titel [D. R.-P. Nr. 107521<sup>6)</sup>] erhält man durch Verwendung von *o-Nitrochlorbenzol-p-sulfosäure* statt *p-Nitrochlorbenzol-o-sulfosäure* ein in verd. Alkalien mit orangegelber Farbe l. Prod. Die freie Nitrosulfosäure kristallisiert in feinen, braungelben, in kaltem W. schwer l., in heißem etwas leichter mit gelber Farbe l. Nadelchen. Die mit dem Endprod. erhaltenen Färbungen gleichen den mit dem Farbstoff des vorgenannten Patentes erzielten.

Oett.

Henri Raymond Vidal in Paris. Verfahren zur Darstellung eines braunen, direkt färbenden, schwefelhaltigen Farbstoffs. [D. R.-P. Nr. 107729<sup>7)</sup>]. — Durch Erhitzen von *Resorcin* mit  $\text{NH}_3$  und S auf 260° nach dem Verfahren des Patentes Nr. 84632<sup>8)</sup> erhält man einen

<sup>1)</sup> Patentbl. 21, 1392. — <sup>2)</sup> Daselbst, S. 1278. — <sup>3)</sup> Daselbst 17, 186; vgl. JB. f. 1896, S. 1188. — <sup>4)</sup> Patentbl. 18, 106; vgl. JB. f. 1897, S. 2583. — <sup>5)</sup> Patentbl. 21, 135. — <sup>6)</sup> Daselbst, S. 194. — <sup>7)</sup> Daselbst, S. 227. — <sup>8)</sup> Daselbst 17, 75; vgl. JB. f. 1896, S. 1188.

Baumwolle braun, beim Nachchromieren graugrünlich färbenden *S-Farbstoff*.

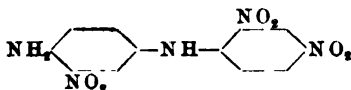
Farbwerk Griesheim a. Main Noetzel, Istel u. Co. in Griesheim a. M. Verfahren zur Darstellung eines braunen Baumwollfarbstoffs aus Oxydinitrodiphenylamin. [D. R.-P. Nr. 109 586]<sup>1)</sup>. — Durch Erhitzen gleicher Mengen *p-Oxy-p<sub>1</sub>-o<sub>1</sub>-dinitrodiphenylamin* und Chlorschwefel auf etwa 120° erhält man ein braunes, in W. und verd. Säure unl., in A. und Ä. schwer l., in NaOH rein braun, in konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> langsam gelbgrau l. Zwischenprod., welches beim Schmelzen mit S-Alkalien einen in W. mit rotbrauner Farbe ll., ungebeizte Baumwolle licht- und waschecht rötlichbraun anfärbenden Baumwollfarbstoff liefert. In konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> löst er sich mit violettbrauner Farbe auf.

Oett.

Nach einem weiteren Patent derselben Firma unter demselben Titel [D. R.-P. Nr. 111 950]<sup>2)</sup> erhält man dasselbe Prod., wenn man statt des Erhitzens mit Schwefelalkalien das erwähnte Zwischenprod. mit Ätzalkalien zur Trockne verdampft.

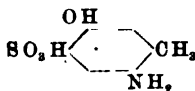
Oett.

Farbwerke vorm. Meister, Lucius u. Brünig in Höchst a. M. Verfahren zur Darstellung eines rotbraunen, Baumwolle direkt färbenden Schwefelfarbstoffs. [D. R.-P. Nr. 110 360]<sup>3)</sup>. — Durch Einw. von 1-Chlor-2,4-dinitrobenzol auf Nitro-p-phenyldiamin in wäss. alkoh. Lsg. bei Ggw. von Natriumacetat erhält man ein *Trinitro-p-amidodiphenylamin* (s. nebenstehende Formel). Durch Erhitzen dieser Verb. mit Schwefelnatrium in wäss. Lsg. im Ölbad auf 150 bis 180° erhält man einen neuen, in W., Alkalien und S-Alkalien mit violetter, indaminähnlicher Farbe ll. Farbstoff. Derselbe stellt ein schwarzes Pulver dar. Aus der wäss. Lsg. fallen verd. Säuren die Farbsäure als violettes, in S-Alkalien mit der ursprünglichen Farbe l. Pulver. Ungebeizte Baumwolle wird in rotbraunen Tönen angefärbt.



Oett.

Aktiengesellschaft für Anilinfabrikation in Berlin. Verfahren zur Darstellung eines braunen, direkt färbenden Farbstoffs. [D. R.-P. Nr. 110 881]<sup>4)</sup>. — Man erhält einen braunen, Baumwolle direkt tiefbraun färbenden Farbstoff durch Verschmelzen der *Amidokresolsulfosäure* (s. nebenstehende Formel) mit S und Schwefelalkalien bei 180 bis 200°. Der Farbstoff ist in W. mit gelbbrauner Farbe l., durch Mineralsäuren entsteht eine braune Fällung. Konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> löst den Farbstoff mit brauner Farbe.



Oett.

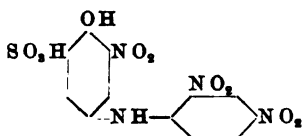
Leopold Cassella u. Co. in Frankfurt a. M. Verfahren zur Darstellung von braunen, schwefelhaltigen Farbstoffen aus Polynitroderivaten der Oxydialphylamine. [D. R.-P. Nr. 111 789]<sup>5)</sup>. — In beiden Alkylresten NO<sub>2</sub> enthaltende Derivate der *Oxydialphylamine* geben beim Verschmelzen mit S und S-Alkalien Baumwolle dunkelbraun bis gelbbraun färbende Farbstoffe. Man erhält solche Polynitroderivate durch Kondensation von Dinitrochlorbenzol mit Nitroamidophenolen oder durch

<sup>1)</sup> Patentbl. 21, 531. — <sup>2)</sup> Daselbst, S. 935. — <sup>3)</sup> Daselbst, S. 726. — <sup>4)</sup> Daselbst, S. 797. — <sup>5)</sup> Daselbst, S. 905.

Nitrieren der Kondensationsprodd. von Dinitrochlorbenzol mit Amidophenolen oder deren Homologen. Durch Kondensation der Pikraminsäure mit Dinitrochlorbenzol bei Ggw. von Natriumacetat erhält man das Na-Salz des Tetranitrooxydiphenylamins in Form dunkelbrauner Nadeln. Durch Mineralsäuren erhält man daraus das freie Phenol, welches aus Eisessig umkristallisiert wird. Es bildet gelbe, glänzende Kristalle, Smp. 211°. Der daraus durch Verschmelzen mit S und Na<sub>2</sub>S erhaltene Farbstoff färbt Baumwolle bei Ggw. von Na<sub>2</sub>S und NaCl gelbbraun. Durch Nitrierung des durch Kondensation von 1, 3, 4-Dinitrochlorbenzol mit p-Amidophenol erhaltenen *Dinitrooxydiphenylamins* und nachträgliches Verschmelzen des erhaltenen Polynitrokörpers mit S und Na<sub>2</sub>S erhält man einen Baumwolle dunkelbraun färbenden Farbstoff. *Oett.*

Leopold Cassella u. Co. in Frankfurt a. M. Verfahren zur Darstellung brauner Baumwollfarbstoffe. [D. R.-P. Nr. 112484]<sup>1)</sup>. — Das durch Einw. von 1, 3-Dinitro-4-chlorbenzol auf p-Amidophenol oder Amidokresol (CH<sub>3</sub>:OH:NH<sub>2</sub> = 1:2:5) erhaltliche *Dinitrooxy-diphenylamin* bzw. *phenyltolylamin* gibt beim Kochen mit wäss. Alkalien unter Entw. von NH<sub>3</sub> braune Körper, welche durch Erhitzen mit S und Schwefelalkalien auf 160° braune Farbstoffe geben. Die Schmelze wird direkt zum Färben benutzt. Die erhaltenen Farbstoffe sind ll. in W., werden durch Säuren ausgefällt und durch Ätzalkalien oder Na<sub>2</sub>S wieder in Lag. gebracht. Baumwolle wird namentlich im w. NaCl-haltigen Bade intensiv gelbbraun gefärbt. Durch Nachbehandeln mit Chromaten wird die Nuance gelber und die Echtheit noch erhöht. *Oett.*

Badische Anilin- und Sodafabrik in Ludwigshafen a. Rh. Verfahren zur Darstellung eines braunen Baumwollfarbstoffs. [D. R.-P. Nr. 113337]<sup>2)</sup>. — Die durch Nitrieren von p-Amidophenol-o-sulfosäure bei Temperaturen unter 0° erhaltene o-Nitro-p-amidophenol-o-sulfosäure gibt mit Dinitrochlorbenzol bei Ggw. von HCl bindenden Mitteln (Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, Natriumacetat usw.) ein nicht mehr diazotierbares Kondensationsprod.,

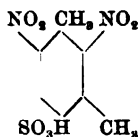


vermutlich nach nebenstehender Formel.

Dieses *Diphenylamin*derivat liefert, mit S und Schwefelalkali auf 140° erhitzt, einen Baumwolle in braunen, marronähnlichen Tönen anfärbenden Farbstoff. Durch Behandeln mit CuSO<sub>4</sub> in essigsäurem Bade

geht die Färbung in Dunkelbraun über. Die Färbungen besitzen ausgezeichnete Echtheitseigenschaften. *Oett.*

Aktiengesellschaft für Anilinfabrikation in Berlin. Verfahren zur Darstellung eines braunen, direktfärbenden Farbstoffs. [D. R.-P. Nr. 113945]<sup>3)</sup>. — Durch Erhitzen der *Dinitroxylolsulfosäure* (s. nebenstehende Formel) (erhalten durch Sulfonierung und nachfolgende zweifache Nitrierung von m-Xylol) mit S und Schwefelalkali auf 200 bis 220° erhält man einen wertvollen, schön braunen, direkt färbenden Farbstoff. *Oett.*



Gesellschaft für chemische Industrie in Basel, Schweiz. Verfahren zur Darstellung violettbrauner, direkt färbender Schwefel-

<sup>1)</sup> Patentbl. 21, 1010. — <sup>2)</sup> Dasselbst, S. 1146. — <sup>3)</sup> Dasselbst, S. 1190.

stoffe. [D. R.-P. Nr. 116339]<sup>1)</sup>. — Die durch Kochen der Dinitrochlorbenzolsulfosäure 4.6.1.2 oder 2.6.1.4 und Amidophenolen bzw. deren Derivaten in wäss. Lsg. bei Ggw. von Natriumacetat erhaltenen *alphyldinitranilinsulfosäurederivate* werden mit S und Na<sub>2</sub>S durch 10 Stdn. auf 200° erhitzt. Die vollständig ausgetrocknete Schmelze kann entweder direkt verwendet werden oder es wird die Farbstoffsäure als Säuren aus der gelösten Farbstoffschmelze isoliert und durch Einleiten mit Na<sub>2</sub>S wieder in wasserl. Form übergeführt. Ungebeizte Baumwolle wird aus Na<sub>2</sub>S-haltigem NaCl-Bade in violettbraunen Nuancen gefärbt. Die 2,6-Dinitro-1,4-chlorbenzolsulfosäure ist aus der französischen Patentschrift Nr. 287 180 bekannt, die 4,6-Dinitro-1,2-chlorbenzolsulfosäure wird erhalten durch Sulfieren des p-Nitrochlorbenzols Nitrieren der erhaltenen Sulfierungsmasse mit Salpeterschwefelsäure bis etwa 4 Stdn., bis eine ausgesalzene Probe sich in Lauge gelb löst, während die Mononitroverb. farblos bleibt. Die Säure kristallisiert aus der farblosen, glänzenden Nadeln. Mit Alkali geht die Säure in Chlorophenolsulfosäure, beim Kochen mit NH<sub>3</sub> in Dinitranilinsulfosäure über.  
Oett.

Farbwerke vorm. Meister, Lucius und Brüning in Höchst a. M. führen zur Darstellung eines schwefelhaltigen, blauen Farbstoffs. [D. R.-P. Nr. 109352]<sup>2)</sup>. — Von p-substituierten Diphenylaminsulfon liefert die *p-Oxy-p<sub>1</sub>-amidodiphenylamin-o<sub>1</sub>-sulfosäure* beim Erhitzen mit S und S-Alkalien den wertvollsten Farbstoff. Man erhält die Säure durch Erhitzen von mol. Mengen der p-Nitrochlorbenzolsulfosäure und des p-Amidophenols in Ggw. von Natriumacetat und Abkühlung der entstandenen *Nitrooxydiphenylaminsulfosäure* mit Eisen.

Die Säure wird nun mit S und S-Alkalien auf 160 bis 200° erhitzt, die Schmelze nach reichlicher H<sub>2</sub>S-Entw. zu ruhigem Fluß kommt anfängt dick zu werden. Die nach dem Erkalten erhaltene dunkle, feste Masse ist in W. ll. und färbt Baumwolle schwach grünlich an, eine Färbung jedoch beim Trocknen und Liegen an der Luft oder durch oxydierende Mittel in ein schönes Blau übergeht. Der Farbstoff ist also in der Schmelze als Leukoverb. vorhanden; um daraus den Farbstoff zu erhalten, wird die Lsg. der Schmelze oxydiert und der Farbstoff durch Abfiltrieren des abgeschiedenen S durch NaCl gefällt. Er stellt sich als ein dunkelblaues, kupferglänzendes, in W. mit blauer Farbe lösliches Pulver dar. Wird die Schmelze aus seinen Lsgg. durch Säuren fällbares Pulver dar. Wird die Schmelze 30 bis 200° erhaltene Schmelze etwa 3 Stdn. auf etwa 240° weiter erhitzt, so erhält man unter neuerlicher Entw. von H<sub>2</sub>S eine schwarze, feste Masse, in W. mit grünschwarzer Farbe löslich, Baumwolle direkt schwarz färbende Masse. Anstatt der erwähnten Amidoverb. kann auch die entsprechende Nitroverb. verwendet werden.  
Oett.

Aktiengesellschaft für Anilinfabrikation in Berlin. Verfahren zur Darstellung blauer, direkt färbender Farbstoffe. [D. R.-P. Nr. 19456]<sup>3)</sup>. — Durch Kochen mit A. und darauffolgendes Trocknen durch Verschmelzen von *Oxydinitrodiphenylamin* und gewissen Derivates desselben mit S und S-Alkalien erhaltenen S-Farbstoffe werden auf Baumwolle direkt blau färbende Farbstoffe erhalten. So erhält

<sup>1)</sup> Patentbl. 21, 1611. — <sup>2)</sup> Daselbst, S. 529. — <sup>3)</sup> Daselbst, S. 530.

man aus der aus *p*-Oxy-*o*<sub>1</sub>-*p*<sub>1</sub>-dinitrodiphenylamin erhaltenen Schmelze durch Behandeln mit A., Filtrieren und Trocknen einen ungebeizte Baumwolle schön indigoblau färbenden Farbstoff. Er ist in W. mit violetter Farbe, in konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> schön kornblumenblauer Farbe l., während das Ausgangsprod. in W. mit graugrüner, in konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> erst nach längerem Stehen teilweise mit schmutziggrüner Farbe l. ist. Auch aus den durch Verschmelzen von *Dinitrooxydiphenylaminsulfosäure*, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>(NO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>NH-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>(OH)SO<sub>3</sub>H, und *Dinitrooxydiphenylamin-carbonsäure*, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>(NO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-NH-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>(OH)SO<sub>3</sub>H, mit S und S-Alkalien erhältlichen Rk.-Prodd. werden durch Kochen mit A. in ähnlicher Weise von dem ursprünglichen Farbstoff verschiedene Prodd. erhalten.

Oett.

Leopold Cassella u. Co. in Frankfurt a. M. Verfahren zur Erzeugung dunkelblauer Färbungen aus dem Farbstoff des Patentes Nr. 103861, Kl. 22. [D. R.-P. Nr. 110367]<sup>1)</sup>. — Durch Einw. von H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> auf „Immedialblau“ des Patentes Nr. 103861<sup>2)</sup> wird ein lebhaftes Tiefblau erhalten, welches den Indigo in bezug auf Waschbarkeit noch übertrifft. Man färbt Immedialblau unter Zusatz von Na<sub>2</sub>S und NaCl aus und entwickelt das Blau mit H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> und etwas NH<sub>3</sub>.

Oett.

Farbwerke vorm. Meister, Lucius und Brüning in Höchst a. M. Verfahren zur Darstellung eines schwefelhaltigen, blauen Baumwollfarbstoffs aus *p*-Oxy-*p*<sub>1</sub>-amidodiphenylamin-*o*<sub>1</sub>-carbonsäure. [D. R.-P. Nr. 112399]<sup>3)</sup>. — Durch Verschmelzen der *p*-Oxy-*p*<sub>1</sub>-amidodiphenylamin-*o*<sub>1</sub>-carbonsäure (durch Kondensation von Chlornitrobenzoesäure, Cl:COOH:OH = 1:2:4, mit *p*-Amidophenol und Reduktion) mit S und Schwefelalkalien auf 160 bis 200° erhält man einen blauen Farbstoff. Wird die Schmelze mit W. ausgelaugt, so erhält man zunächst die Leukoverb., welche mit dunkelgrüner Farbe l. ist und sich leicht durch den Luftsauerstoff zu dem blauen Farbstoff oxydieren läßt. Sie bildet, mit Säuren ausgefällt, einen rotbraunen, in Soda, NaOH und NH<sub>3</sub> ll. Niederschlag. Der durch Oxydation daraus erhaltene Farbstoff bildet ein dunkles, kupferglänzendes Pulver, das in W. ll. ist. Säuren fällen den Farbstoff aus der wäss. Lsg. in blauen Flocken. In konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ist der Farbstoff mit blaugrüner Farbe l. Die wäss. Lsg. wird durch Reduktionsmittel entfärbt unter Rückbildung der Leukoverb. Wird die Schmelze bis 200° oder darüber erhitzt, bis sie fest und trocken geworden ist, so erhält man einen schwarzen Farbstoff.

Oett.

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer u. Co. in Elberfeld. Verfahren zur Darstellung von blauen Baumwollfarbstoffen. [D. R.-P. Nr. 113195]<sup>4)</sup>. — Die aus *Periamidonaphtholsulfosäuren* durch Verschmelzen mit S und Schwefelalkalien erhaltenen Rohschmelzen können durch wiederholtes Auslaugen mit kleinen Mengen w. W. in zwei Farbstoffe zerlegt werden, von welchen der eine Baumwolle in kaltem Bade rein blau anfärbt, während der andere braune bis braunschwarze Nuancen liefert.

Nach einem weiteren Patent derselben Firma: „Verfahren zur Darstellung blauer Farbstoffe“ [D. R.-P. Nr. 113332]<sup>5)</sup>, können auch die aus *Peridioxynaphthalinsulfosäuren* durch Erhitzen mit S und Schwefel-

<sup>1)</sup> Patentbl. 21, 711. — <sup>2)</sup> Daselbst 20, 557; vgl. JB. f. 1899, S. 2392. — <sup>3)</sup> Patentbl. 21, 992. — <sup>4)</sup> Daselbst, S. 1133. — <sup>5)</sup> Daselbst, S. 1146.



alkali gewonnenen Rohschmelzen in zwei Farbstoffe zerlegt werden, von welchen der eine Baumwolle auch in kaltem Bade blau anfärbt. Die Farbstoffe färben Baumwolle im ätzalkalischen Bade direkt blau, in kochenden mit reduzierenden Substanzen (Traubenzucker, S, Schwefelalkali usw.) versetzten oder in kalten mit Schwefelalkali versetzten Bädern zunächst gelbbraun, diese Färbung geht aber beim Hängenlassen an der Luft langsam, plötzlich beim Spülen in Blau über. Die so erhaltenen Farbstoffe unterscheiden sich von dem schwerer l. Bestandteil der Rohschmelzen dadurch, daß letzterer die Baumwolle bei Ggw. von Schwefelalkali oder ähnlichen Substanzen hauptsächlich braun bis braunschwarz anfärbt.

Nach einem weiteren Patent derselben Firma: „Verfahren zur Darstellung eines blauen Baumwollentoffs“ [D. R.-P. Nr. 113 333] <sup>1)</sup>, kann man statt der Rohschmelzen aus Peridioxynaphtalinsulfosäuren die aus  $\alpha_1\alpha_4$ -Dioxynaphtalin durch Verschmelzen mit S und Schwefelalkali oder Alkalien, oder Alkalipolysulfiden erhaltene Rohschmelze so lange extrahieren, bis der darin leichter l. blaue Bestandteil vollständig in Lsg. gegangen ist. Aus den vereinigten Filtraten wird der Farbstoff ausgesalzen. Die mit dem Farbstoff erhaltenen Färbungen sind denen des voranstehenden Patentes gleich.

Nach einem weiteren Patent derselben Firma und demselben Titel: [D. R.-P. Nr. 113 334] <sup>2)</sup>, kann man auch aus dem  $\alpha_1\alpha_4$ -Amidonaphtol durch Erhitzen mit S und Schwefelalkali oder Alkali oder analog wirkenden Substanzen und Extrahieren der Rohschmelze mit w. W., bis der leichter l. blaue Bestandteil vollständig in Lsg. gegangen ist, und durch Fällen des Farbstoffs aus den vereinigten Filtraten ein Prod. erhalten, welches im allgemeinen dieselben chemischen und färbenden Eigenschaften besitzt wie die aus den Periamidonaphtolsulfosäureschmelzen isolierten Farbstoffe.

Nach einem weiteren Patent derselben Firma: „Verfahren zur Darstellung von violetten Baumwollfarbstoffen“ [D. R.-P. Nr. 113 335] <sup>3)</sup>, geben Amido- $\alpha_1\alpha_4$ -dioxynaphtalinsulfosäuren und alle durch Reduktion in diese übergehenden Substanzen beim Erhitzen mit S und Schwefelalkalien, mit Alkalipolysulfiden, mit Gemengen von S und Alkali usw. Rohschmelzen, welche sich durch Extraktion mit heißem W. in zwei voneinander vollständig verschiedene Farbstoffe zerlegen lassen, von welchen der eine Baumwolle violett anfärbt, während der andere graue bis braune Nuancen liefert.

Oett.

Farbwerke vorm. Meister, Lucius u. Brüning in Höchst a. M. Verfahren zur Darstellung eines blauen, schwefelhaltigen Farbstoffs. [D. R.-P. Nr. 114 269] <sup>4)</sup>. — Durch Erhitzen der durch Kondensation von p-Nitrochlorbenzol-o-sulfosäure und p-Amidosalicylsäure erhaltenen

p-Nitro-p-oxydiphenylaminsulfocarbonsäure, 
$$\begin{array}{c} \text{OH} \diagup \text{---} \text{NH} \diagdown \\ \text{COOH} \quad \text{SO}_3\text{H} \end{array} \text{NO}_2$$
 mit verd.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  auf 150° erhält man die p-Nitro-p-oxydiphenylamin-carbonsäure, welche durch Reduktion in die entsprechende Amidosäure

<sup>1)</sup> Patentbl. 21, 1188. — <sup>2)</sup> Daselbst, S. 1189. — <sup>3)</sup> Daselbst. — <sup>4)</sup> Daselbst, S. 1430.

übergeht. Zur Darst. des Farbstoffs wird die Amidosäure mit S und  $\text{Na}_2\text{S}$  auf 160 bis 200° erhitzt, bis die anfangs stark schäumende Schmelze ruhiger geworden ist und anfängt fest zu werden. Aus der wäss. Lsg. dieser Schmelze wird der Farbstoff durch verd.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  oder HCl in Form seiner Leukoverb. mit S gemischt als rötlichbrauner Niederschlag ausgefällt. Die durch Behandeln mit Soda in Lsg. gebrachte Leukoverb. wird durch Einblasen von Luft oxydiert. Hierbei fällt der Farbstoff vollständig aus; derselbe stellt nach dem Abfiltrieren, Trocknen und Zerreiben ein in W. schwer l., in konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  mit dunkelblauer Farbe l., metallglänzendes Pulver vor. Durch reduzierende Mittel wird er wieder in die Leukoverb. zurückverwandelt. Er färbt Baumwolle kräftig blau. Statt der oben erwähnten Amidoverb. kann mit gleicher Wirkung auch die entsprechende Nitrocarbonsäure in Anwendung kommen. *Oett.*

Deutsche Vidal-Farbstoff-Aktiengesellschaft in Koblenz. Verfahren zur Darstellung eines direkten blauen Baumwollfarbstoffs. [D. R.-P. Nr. 116 337]<sup>1)</sup>. — Das durch Erhitzen von salzsaurem p-Amidophenol und p-Phenylendiamin auf 160 bis 180° erhältliche *p-Amidooxydiphenylamin* wird mit S und  $\text{Na}_2\text{S}$  3 Stdn. lang auf 160 bis 180° erhitzt. Die dunkle, braunrote Masse ist ein in W. blau l. Natriumsalz, das Baumwolle in schönen Indigonuancen färbt. Der durch Säure aus dem Na-Salz abgeschiedene Körper ist in W. unl., l. in  $\text{H}_2\text{SO}_4$  mit grünblauer Farbe. *Oett.*

Farbwerke vorm. Meister, Lucius u. Brüning in Höchst a. M. Verfahren zur Darstellung eines olivgrünen Baumwollfarbstoffs. [D. R.-P. Nr. 109 150]<sup>2)</sup>. — Durch Einw. von p-Amidosalicylsäure auf Chlornitrobenzolsulfosäure ( $\text{Cl}:\text{NO}_2:\text{SO}_3\text{H} = 1:4:2$ ) erhält man die *Oxynitrodiphenylaminsulfocarbonsäure*,  $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{OH}\cdot\text{NH}_2\cdot\text{COOH} + \text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{Cl}\cdot\text{NO}_2\cdot\text{SO}_3\text{H} = \text{OH}\cdot\text{COOH}\cdot\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{NH}\cdot\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{NO}_2\cdot\text{SO}_3\text{H} + \text{HCl}$ . Diese Säure ist ein isabellfarbiges kristallinisches, in heißem W., Soda und ätzenden Alkalien l. Pulver. Mineralsäuren fällen die Säure aus der alkalischen Lsg. Beim Erhitzen über 260° zers. sich die Verb. unter Gasentw. Durch Erhitzen dieser Oxynitrodiphenylaminsulfocarbonsäuren mit S und Schwefelnatrium unter Zusatz von W. auf 120 bis 180° erhält man ein schwarzes, in W., Alkalien und S-Alkalien mit grüner Farbe l. Pulver. Das Schmelzprod. kann direkt in der Färberei Verwendung finden; es färbt ungebeizte Baumwolle olivgrün. Die durch Reduktion der Oxynitrodiphenylaminsulfocarbonsäure erhältliche *Amidoxydiphenylaminsulfocarbonsäure* liefert bei der Schwefelalkalischmelze denselben Farbstoff. *Oett.*

Badische Anilin- und Sodafabrik in Ludwigshafen a. Rh. Verfahren zur Darstellung eines grünschwärzen Baumwollfarbstoffs. [D. R.-P. Nr. 113 795]<sup>3)</sup>. — Wird die wäss. Lsg. des Natriumsalzes der o-Amidophenol-p-sulfosäure in Ggw. von HCl-bindenden Mitteln (Soda oder Natriumacetat) mit der äquimol. Menge Dinitrochlorbenzol erhitzt, so scheidet sich nach dem Erkalten ein Teil der gebildeten *Oxydinitrodiphenylaminsulfosäure* in gelbroten Kriställchen aus, während der Rest durch NaCl ausgesalzen werden kann. Erhitzt man nun dieses

<sup>1)</sup> Patentbl. 21, 1611. — <sup>2)</sup> Daselbst, S. 492. — <sup>3)</sup> Daselbst, S. 1189.

Prod. mit  $\text{Na}_2\text{S}$  und S bei Ggw. von etwas W. auf 160 bis 170°, so erhält man einen in W. mit grüner Farbe l., direkt zum Färben brauchbaren Farbstoff. Ungebeizte pflanzliche Faser wird in dunkel grünscharzen Nuancen von ganz ausgezeichnete Säure-, Licht-, Seife- und Alkali-Echtheit angefärbt. Durch Nachbehandeln mit Chromaten,  $\text{CuSO}_4$  usw. wird weder die Nuance geändert noch werden die Echtheitseigenschaften erhöht. Oett.

Farbwerke vorm. Meister, Lucius u. Brüning in Höchst a. M. Verfahren zur Darstellung eines grauen Baumwollfarbstoffs. [D. R.-P. Nr. 114 266] <sup>1)</sup>. — Wird das nach dem Verfahren des Patentes Nr. 111 683] <sup>2)</sup> erhaltene *Naphtazarinzwischenprod.* mit S und  $\text{Na}_2\text{S}$  mehrere Stunden auf 150 bis 180° erhitzt, die Reaktionsmasse in W. gelöst, die Lsg. filtriert und zur Trockne verdampft, so erhält man einen graublauen Baumwollfarbstoff. Derselbe stellt ein dunkles, in W., S-Alkalien, Ätzalkalien oder Alkalicarbonaten mit dunkelblauer Farbe ll. Pulver dar. Durch Säuren wird die Lsg. gefällt. Die auf ungebeizter Baumwolle erhaltene graublaue Färbung ist durch große Waschechtheit ausgezeichnet. Durch Nachbehandlung mit  $\text{CuSO}_4$  erzielt man hervorragend echte blauschwarze Nuancen.

Nach einem weiteren Patent derselben Firma: „Verfahren zur Darstellung eines ungebeizte Wolle direkt färbenden blauvioletten Farbstoffs“ [D. R.-P. Nr. 114 267] <sup>3)</sup>, erhält man einen Farbstoff von wesentlich den gleichen Eigenschaften, wenn man das *Naphtazarinzwischenprod.* bei Ggw. von  $\text{ZnCl}_2$  mit S und  $\text{Na}_2\text{S}$  mehrere Stunden auf 150 bis 180° erhitzt. Man kann direkt die  $\text{ZnCl}_2$ -Doppelverb. des Patentes Nr. 111 683 verwenden. Der erhaltene Farbstoff ist ein in W., S-Alkalien, Ätzalkalien oder Alkalicarbonaten l. dunkelblaues Pulver. Ungebeizte Baumwolle wird sehr waschecht blauviolett angefärbt. Durch Nachbehandeln mit  $\text{CuSO}_4$  erhält man sehr kräftige schwarze Nuancen.

Nach einem weiteren Patent derselben Firma: „Verfahren zur Darstellung eines Baumwollfarbstoffs“ [D. R.-P. Nr. 116 417] <sup>4)</sup>, wird statt des *Naphtazarinzwischenprod.* dessen Oxydationsprod. <sup>5)</sup> mit Schwefelalkalien und  $\text{ZnCl}_2$ -Lauge eingedampft und schließlich auf 160 bis 170° erhitzt. Das erhaltene schwarze Prod. ist in W. mit tiefblauer, bei starker Verdünnung violetter Farbe l., l. in Alkalien, Alkalicarbonaten und  $\text{NH}_3$ , unl. in Säuren. Der Farbstoff färbt Baumwolle blauviolett; die Färbung geht beim Nachbehandeln mit Metallsalzen in Schwarz über. Oett.

Dahl u. Co. in Barmen. Verfahren zur Darstellung eines schwarzen, schwefelhaltigen Baumwollfarbstoffs. [D. R.-P. Nr. 106 039] <sup>6)</sup>. — Durch Erhitzen von 10 Tln. *Dinitrodiphenylamin-m-sulfosäure* mit etwa 40 Tln. W. und 5 bis 8 Tln.  $\text{NHO}_3$  von 44° Bé auf 90 bis 95° erhält man eine *Polynitrodiphenylaminsulfosäure*. Dieselbe ist ein gelbes, wenig kristallinisches, in w. W. ll. Pulver. Aus konz. w. Lsgg. wird sie pulverig und flockig gefällt. Durch Alkali geht die gelbe Lsg. der freien Säure in Blutrot über. Das Natronsalz bildet ein in W. ll. orangefarbenes Pulver. Mit S und Schwefelalkalien auf 150 bis 180° erhitzt, liefert

<sup>1)</sup> Patentbl. 21, 1429. — <sup>2)</sup> Daselbst, S. 904. — <sup>3)</sup> Daselbst, S. 1429. — <sup>4)</sup> Daselbst, S. 1612. — <sup>5)</sup> Patent Nr. 101 872; Patentbl. 20, 114. — <sup>6)</sup> Patentbl. 21, 11.

diese Polynitrodiphenylaminsulfosäure einen wertvollen schwarzen, in W. mit dunkel schwarzgrüner Farbe l. Baumwollfarbstoff. Aus der schmutzigrün gefärbten Lsg. in konz.  $H_2SO_4$  wird durch W. neben S ein dunkelbrauner Niederschlag abgeschieden. Verd. Säuren fällen aus der wäss. Lsg. einen braunen Niederschlag, den Soda oder Ätznatron mit brauner Farbe wieder lösen. Durch Kochen wird die ätzalkalische Lsg. blaugrün, die sodaalkalische Lsg. bleibt braun. Ungebeizte Baumwolle wird aus alkalischem Bade absolut walkecht schwarz gefärbt. Oxydationsmittel ändern die Nuance etwas.

Oett.

Hölken u. Co. in Barmen. Neuerung in Verfahren zum Färben mit Vidalschwarz und verwandten schwefelhaltigen Farbstoffen. [D. R.-P. Nr. 107 222]<sup>1)</sup>. — Das mit Vidalschwarz gefärbte Baumwollgarn wird mit Zinksalzen (z. B. Zinksulfat, chromsaurem Kali und  $H_2SO_4$ ) nachbehandelt, wodurch ein Ausfärben der Baumwolle in hellen lebhaften Farben möglich gemacht wird.

Oett.

Kalle u. Co. in Biebrich a. Rh. Verfahren zur Darstellung schwarzer Baumwollfarbstoffe. [D. R.-P. Nr. 107 971]<sup>2)</sup>. — Durch Kondensation von 2,4-Dinitrochlorbenzol in alkoh. Lsg. mit o-p-Diamidophenol oder dem entsprechenden o-Nitro-p-amidophenol bei Ggw. von Natriumacetat erhält man ein Oxyamidodinitro- bzw. Oxytrinitrodiphenylamin. Diese Körper geben beim Schmelzen mit S bei 150 bis 160° schwarze Baumwollfarbstoffe. Die neuen Farbstoffe sind schwarze glänzende, in W. ll., ungebeizte Baumwolle tiefschwarz färbende Pulver. Dieselben sind in A. sehr schwer l., in konz.  $H_2SO_4$  mit dunkelgrüner Farbe l. Zusatz von W. scheidet die Farbsäure aus.

Oett.

Aktiengesellschaft für Anilinfabrikation in Berlin. Verfahren zur Darstellung eines schwarzen Baumwollfarbstoffs. [D. R.-P. Nr. 107 996]<sup>3)</sup>. — Durch Einw. von S. und Schwefelalkalien bei 130 bis 140° auf p-Oxy-o-nitrodiphenylamin-p-sulfosäure (erhalten durch Erhitzen von p-Amidophenol mit einer wäss. Lsg. von o-nitrochlorbenzol-p-sulfosaurem Natrium und Natriumacetat auf 130 bis 140°) bei Ggw. von etwas W. erhält man einen schwarzen Baumwollfarbstoff. Derselbe ist in  $Na_2S$ -haltigem W. mit grünblauer Farbe l. und wird durch Säuren braunschwarz gefällt. Auf ungebeizter Baumwolle erzeugt der Farbstoff schöne tiefschwarze Nuancen, er färbt egal und setzt im Bade nicht ab.

Oett.

Henri Raymond Vidal in Paris. Verfahren zur Darstellung eines substantiven schwarzen Farbstoffs. [D. R.-P. Nr. 108 496]<sup>4)</sup>. — Durch Schmelzen des nach dem Verfahren des Patentes Nr. 104 105<sup>5)</sup> durch 2- bis 3stündiges Erhitzen von Sulfanilsäure und Paramidophenol auf 175 bis 225° erhaltenen blauen substantiven Farbstoffs mit S und NaOH bei 170° erhält man einen substantiven schwarzen Farbstoff. Derselbe färbt Baumwolle in alkalischem (besser noch schwefelalkalischem) Bade schwarz an. Durch Nachchromieren wird die Farbe noch etwas vertieft.

Oett.

Farbwerke vorm. Meister, Lucius u. Brünig in Höchst a. M. Verfahren zur Darstellung eines blauschwarzen Baumwollfarbstoffs.

<sup>1)</sup> Patentbl. 21, 154. — <sup>2)</sup> Daselbst, S. 276. — <sup>3)</sup> Daselbst, S. 277. —

<sup>4)</sup> Daselbst, S. 362. — <sup>5)</sup> Daselbst 20, 632; vgl. JB. f. 1899, S. 2380.

[D. R.-P. Nr. 109 353] <sup>1)</sup>. — Durch Umsetzung von Dinitrochlorbenzol mit p-Phenylendiaminsulfosäure bei Ggw. salzsäurebindender Mittel, wie Acetaten, in wäss. alkoh. Lsg. bei Wasserbadtemperatur erhält man die *Dinitro-p-amidodiphenylaminsulfosäure*. Das Na-Salz bildet aus W. glänzende karmoisinrote Blättchen. Die durch HCl erhaltene freie Säure stellt ein citronengelbes Pulver dar. Durch Erhitzen dieser Säure mit S und S-Alkali auf 140 bis 180° erhält man über das sich bildende Zwischenprodukt „*Triamidodiphenylaminsulfosäure*“ hinaus einen tief-schwarzen, in W., Alkalien und S-Alkalien mit grüner bis blauer Farbe l., ungebeizte Baumwolle in blauschwarzen Tönen färbenden Farbstoff. Geht man beim Erhitzen mit S und S-Alkalien mit der Temperatur über 180°, so erhält man einen zwar kräftigen, aber mehr grauschwarz färbenden Farbstoff. Oett.

Deutsche Vidal-Farbstoff-Aktiengesellschaft in Koblenz. Verfahren zur Darstellung eines blauschwarzen substantiven Farbstoffs. [D. R.-P. Nr. 109 736] <sup>2)</sup>. — Erhöht man im Verfahren des Patentes Nr. 104 105 <sup>3)</sup> die Temperatur nach einstündigem Erhitzen bei 160 bis 170° durch 4 bis 5 Stdn. auf 250°, so erhält man einen blauschwarzen Farbstoff. Derselbe stellt ein graues, in W. und verd. alkalischen Carbonaten unl., in verd. Ätzalkalien blauschwarz, in S-Alkalien dunkelblaugrau l. Pulver dar. Er ist in Säuren unl., in A. mit rotvioletter Farbe l. Der Farbstoff färbt Baumwolle im sehr verd. NaOH-Bade und in mit NaCl versetztem Bade blauschwarz, noch lebhafter blauschwarz im Schwefelnatrium- und Kochsalzbade. Durch Na<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> und H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> wird die Nuance nicht merklich geändert. Oett.

Deutsche Vidal-Farbstoff-Aktiengesellschaft in Koblenz. Verfahren zur Darstellung substantiver schwarzer Farbstoffe. [D. R.-P. Nr. 111 385] <sup>4)</sup>. — Durch Einw. von S und NH<sub>3</sub> auf aromatische Verbb. erhält man eine Anzahl Thiodiphenylamine oder Thiazine, so aus Paradioxythiazin das *p-Dioxytetraphen-trithiodiphenylamin (p-Dioxytetraphen-trithiazin)*. Die Schmelze kann direkt zum Färben verwendet werden. Das Prod. ist in Alkalien und S-Alkalien bläulich, in konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> dunkelblau l. und färbt Baumwolle in schwefelalkalischem, salzhaltigem Bade schwarz. Aus einem Gemisch von p-Amidophenol und Hydrochinon erhält man das bekannte *p-Oxyamidothiodiphenylamin*, aus diesem durch weitere Einw. von S und NH<sub>3</sub> oder Phospham das *p-Diamidotetraphen-trithiazin*, welches in S-Alkalien nur sehr wenig l. ist. Aus einem Gemisch von p-Oxyamidothiodiphenylamin und p-Dioxythiodiphenylamin oder aus einem Gemisch von p-Oxyamidodiphenylamin und p-Dioxydiphenylamin läßt sich das bekannte *p-Oxyamidotetraphen-trithiazin* darstellen. Oett.

Kalle u. Co. in Biebrich a. Rh. Verfahren zur Darstellung eines Baumwolle direkt schwarz färbenden Farbstoffs. [D. R.-P. Nr. 108 872] <sup>5)</sup>. — Die Dinitrochlorbenzoësäure des Patentes Nr. 106 510 <sup>6)</sup> kann bei Ggw. alkalisch wirkender Salze mit p-Amidophenol zu einer *Dinitro-oxydiphenylamin-carbonsäure* kondensiert werden. Durch Schmelzen der-

<sup>1)</sup> Patentbl. 21, 531. — <sup>2)</sup> Daselbst, S. 580. — <sup>3)</sup> Daselbst 20, 632; vgl. JB. f. 1899, S. 2380. — <sup>4)</sup> Patentbl. 21, 831. — <sup>5)</sup> Daselbst, S. 903. — <sup>6)</sup> Daselbst, S. 75; vgl. diesen JB., S. 1145.

selben mit S und  $\text{Na}_2\text{S}$  erhält man einen äußerst wertvollen, Baumwolle substantiv tiefschwarz färbenden Farbstoff. Die Schmelze wird nach dem Erkalten zerkleinert und kann direkt zum Färben verwendet werden. Sie stellt ein schwach bronzeglänzendes, in W. mit grünschwarzer Farbe ll., in A. spärlich mit schmutzig grünblauer Farbe l. Pulver dar. Konz.  $\text{NaOH}$  färbt die wäss. Lsg. blauschwarz,  $\text{HCl}$  fällt den Farbstoff in schwarzen Flocken. Konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  löst den Farbstoff mit grünblauer Farbe. Die Färbungen sind sehr echt und gewinnen beim Nachbehandeln mit Metallsalzen bedeutend an Tiefe des Tones und Echtheit. Oett.

Badische Anilin- und Sodafabrik in Ludwigshafen a. Rh. Verfahren zur Darstellung schwarzer substantiver Baumwollfarbstoffe. [D. R.-P. Nr. 112 298]<sup>1)</sup>. — Durch Einw. von 1 Mol. symmetrischem Dinitro-*m*-dichlorbenzol auf 2 Mol. *p*-Amidophenol oder dessen Sulfo- oder Carboxylderivate in alkoh. oder wäss. Lsg. bei Ggw. von  $\text{HCl}$ -bindenden Mitteln ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$  oder Natriumacetat) entstehen Dinitro-di-*p*-oxydiphenyl-*m*-phenylendiamin oder dessen Sulfo- bzw. Dicarbonsäuren. Diese Prodd. geben, mit S und S-Alkali auf 120 bis 160° erhitzt, wertvolle Farbstoffe. So gibt Dinitro-di-*p*-oxydiphenyl-*m*-phenylendiamin (aus Dinitrodichlorbenzol und *p*-Amidophenolchlorhydrat) einen ungebeizte Baumwolle blauschwarz, die entsprechende Disulfosäure einen tiefschwarz, die Dicarbonsäure einen grünlich schwarz färbenden Farbstoff. Die erhaltenen Färbungen sind neben ihrer Schönheit selbst ohne Nachbehandlung vollständig wasch-, licht- und säureecht. Besonders in der Waschechtheit übertreffen sie alle anderen bisher bekannten Prodd. dieser Art. Durch Nachbehandlung mit Oxydationsmitteln wird die Nuance nur unerheblich verändert.

Nach einem weiteren Patent derselben Firma unter demselben Titel: D. R.-P. Nr. 114 270<sup>2)</sup>, kann man statt der symmetrischen auch die unsymmetrischen Dinitrodioxydiphenyl-*m*-phenylendiamine mit S und S-Alkalien erhitzen. Man erhält diese Körper durch Einw. von *p*-Amidophenol, *p*-Amidophenol-*o*-sulfosäure oder *p*-Amidosalicylsäure auf 1,3-Dinitro-4,6-dichlorbenzol. So erhält man aus dem Dinitrodichlorbenzol und *p*-Amidophenolchlorhydrat und *p*-Amidophenol-*o*-sulfosäure das Natriumsalz der Dinitro-di-*p*-oxydiphenyl-*m*-phenylendiaminmonosulfosäure, welches durch Erhitzen mit S und S-Alkalien auf 140 bis 160° eine direkt zum Färben verwendbare Schmelze gibt. Aus der wäss. Lsg. wird der Farbstoff durch  $\text{NaCl}$  als schwarzer Niederschlag gefällt; er färbt ungebeizte Baumwolle blauschwarz. Aus den übrigen Dinitrodioxydiphenylphenylendiaminen erhält man Farbstoffe von ähnlichen Eigenschaften. Oett.

Farbwerke Griesheim a. M. Noetzel, Istel u. Co. in Griesheim a. M. Verfahren zur Darstellung eines schwarzen Baumwollfarbstoffs aus Oxydinitrodiphenylamin. [D. R.-P. Nr. 112 299]<sup>3)</sup>. — Das aus *p*-Oxy-*o*-*p*<sub>1</sub>-dinitrodiphenylamin und Chlorschwefel nach dem Verfahren des Patentes Nr. 109 586<sup>4)</sup> erhaltliche Prod. wird in  $\text{Na}_2\text{S}$  gelöst und die Lsg. zur Trockne verdampft, wobei man schließlich auf 130° geht. Der erhaltene Farbstoff ist verschieden von dem nach

<sup>1)</sup> Patentbl. 21, 991. — <sup>2)</sup> Daselbst, S. 1430. — <sup>3)</sup> Daselbst, S. 992. —

<sup>4)</sup> Daselbst, S. 531; vgl. diesen JB., S. 1561.

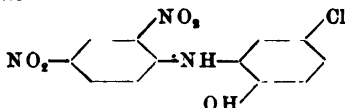


Patent Nr. 103 861 <sup>1)</sup> dargestellten; er zeigt stärker basische Eigenschaften, ist in konz.  $H_2SO_4$  in der Kälte mit blauer Farbe l. Seine Lsg. in W. ist blauer, ebenso auch die Färbung auf Baumwolle. Oett.

Farbwerk Mülheim vorm. Leonhardt u. Co. in Mülheim a. M. Verfahren zur Darstellung eines schwarzen Baumwollfarbstoffs. [D. R.-P. Nr. 113 418] <sup>2)</sup>. — Das durch Kondensation von o-Amidophenol mit Dinitrochlorbenzol erhaltliche o-Oxy-o'-p'-dinitrodiphenylamin liefert beim Erhitzen mit S und Schwefelalkali einen sehr wertvollen, ungebeizte Baumwolle tief schwarz waschecht anfärbenden Farbstoff. Die Nuance wird durch Nachchromieren kaum verändert. Oett.

Farbwerke vorm. Meister, Lucius u. Brüning in Höchst a. M. Verfahren zur Darstellung eines schwefelhaltigen schwarzen Farbstoffs. [D. R.-P. Nr. 113 516] <sup>3)</sup>. — Die durch Kondensation von p-Nitrochlorbenzol-o-sulfosäure und p-Amido-o-kresol bei Ggw. von Natriumacetat erhaltene p-Oxy-m-methyl-p<sub>1</sub>-nitrodiphenylamin-o<sub>1</sub>-sulfosäure liefert beim Verschmelzen mit S und  $Na_2S$  bei niedriger Temperatur einen grau violetten, bei höherer Temperatur (240°) einen wertvollen schwarzen Farbstoff. Die fertige Schmelze bildet eine dunkle poröse Masse, deren wäss. Lsgg. direkt ungebeizte Baumwolle tief schwarz anfärben. Oett.

Aktiengesellschaft für Anilinfabrikation in Berlin. Verfahren zur Darstellung eines schwarzen, direkt färbenden Baumwollfarbstoffs. [D. R.-P. Nr. 113 515] <sup>4)</sup>. — Durch Verschmelzen des aus o-Amido-p-chlorphenol und Dinitrochlorbenzol entstehenden Dinitrochloroxydiphenylamins



mit S und Schwefelalkalien erhält man einen Baumwolle direkt in kräftigen grünschwarzen Tönen anfärbenden Schwefelfarbstoff. Derselbe ist in  $Na_2S$ -haltigem W. mit blaugrüner Farbe l., welche durch Zusatz von NaOH braunviolett wird. Mineralsäuren oder Essigsäure erzeugen in der wäss. Lsg. eine braunschwarze Fällung, NaCl fällt den Farbstoff als grünschwarzen Niederschlag. Der Farbstoff ist unl. in A., l. in konz.  $H_2SO_4$  mit mißfarben braungrüner Farbe, in rauchender  $H_2SO_4$  mit schwarzgrüner Farbe, welche Lsgg. durch Erhitzen in Violettschwarz übergehen und durch Zusatz von W. violettschwarz gefällt werden. Die wäss. Lsg. des Farbstoffs wird durch Zn und NaOH entfärbt; die hellblaue Lsg. färbt sich aber in Berührung mit Luft sofort wieder tief schwarz. Oett.

Société Anonyme des Matières Colorantes et Produits Chimiques de St. Denis in Paris. Verfahren zur Darstellung substantiver schwarzer Farbstoffe. [D. R.-P. Nr. 113 893] <sup>5)</sup>. — Die durch Einw. von Chlorschwefel auf einfache aromatische Substanzen (Anilin, Phenol, Kresol) erhaltenen Verbb. werden mit zusammengesetzteren aromatischen Polyamido- oder Oxyamidokörpern (p-Phenylendiamin, p-Amidophenol, p-Oxy-o<sub>1</sub>-p<sub>1</sub>-diamidodiphenylamin) in Rk. gebracht.

<sup>1)</sup> Patentbl. 20, 557; vgl. JB. f. 1899, S. 2392. — <sup>2)</sup> Patentbl. 21, 1146. — <sup>3)</sup> Daselbst, S. 1189. — <sup>4)</sup> Daselbst. — <sup>5)</sup> Daselbst, S. 1190.

Die erhaltenen Farbstoffe färben ungebeizte Baumwolle in kochendem, mit etwas NaCl versetztem Bade. Durch Oxydationsmittel, Bichromat und Säure usw. oder auch durch Luft oxydiert, bekommen die erhaltenen Nuancen eine bedeutend größere Intensität. Die Farbstoffe werden durch die Salze von Schwermetallen unl. gemacht; mit Metalloxyden geben sie unl. Verbindungen. Die unter diesen Bedingungen auf Baumwolle fixierten Nuancen sind selbst gegen konz. Laugen außerordentlich widerstandsfähig. *Oett.*

Aktiengesellschaft für Anilinfabrikation in Berlin. Verfahren zur Darstellung eines schwarzen Baumwollfarbstoffs. [D. R.-P. Nr. 114265]<sup>1)</sup>. — Die durch Kondensation von p-Nitrochlorbenzolsulfosäure mit p-Amidophenol bei 140 bis 150° entstehende *Nitrooxydiphenylaminsulfosäure* gibt, mit S und S-Alkalien auf 130 bis 140° erhitzt, und nachträgliches geringes Steigern der Temperatur, bis Trocknen werden der Schmelze erfolgt, einen direkt schwarzen Farbstoff. Die gepulverte alkalische Schmelze kann direkt zum Färben verwendet werden. Der Farbstoff bildet eine dunkle amorphe Masse, l. in W. mit grünschwarzer Farbe, welche durch NaOH in Blauschwarz umschlägt. Essigsäure oder Mineralsäuren fällen dunkle Flocken. Der Farbstoff ist unl. in A. und konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, l. in rauchender H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> von 25 Proz. SO<sub>3</sub> mit grünschwarzer Farbe und wird durch Zusatz von Eiswasser in dunkeln Flocken gefällt. Die durch Reduktionsmittel (z. B. Zn und NH<sub>3</sub>) entfärbte Farbstofflag. färbt sich an der Luft rasch wieder grünschwarz. Der Farbstoff färbt ungebeizte Baumwolle sehr egal schön tiefschwarz. *Oett.*

Badische Anilin- und Sodafabrik in Ludwigshafen a. Rh. Verfahren zur Darstellung violettschwarzer, substantiver Baumwollfarbstoffe. [D. R.-P. Nr. 114529]<sup>2)</sup>. — Gewisse leicht zugängliche, einen Sulfo- bzw. Sulfonrest in p-Stellung zum OH-enthaltende *Sulfoderivate* des o-o-Dinitrophenols geben beim Verschmelzen mit S und S-Alkalien Farbstoffe, welche ungebeizte Baumwolle in tief violettschwarzen Tönen von ganz hervorragender Echtheit auch ohne Nachbehandlung mit Oxydationsmitteln anfärben. Die Farbstoffe sind auch vorzüglich geeignet zum Nuancieren bisher dargestellter stark grün- oder blautichiger Farbstoffe dieser Klasse. Als vorzüglich geeignet haben sich erwiesen die o-o-Dinitrophenolsulfosäure (aus Phenol-p-sulfosäure mit starker HNO<sub>3</sub>) und das Tetranitrooxysulfobenzid. Die Nitroprodd. können auch durch die durch Reduktionsmittel aus denselben erhältlichen Amido- oder Nitroamidokörper ersetzt werden. So liefert *Tetranitrooxysulfobenzid*, in S und Na<sub>2</sub>S bei 100 bis 130° eingetragen und auf 140° weiter erhitzt, eine Schmelze, welche gepulvert sich in W. violettschwarz löst und direkt Baumwolle in schönen violettschwarzen Tönen anfärbt. Durch Nachbehandlung mit K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> erhält man schöne braune, außerordentlich waschechte Töne; durch H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> oder Na<sub>2</sub>O<sub>2</sub> wird die ursprüngliche Nuance nicht wesentlich geändert. Aus einer wäss. Lsg. wird der Farbstoff mit NaCl und NH<sub>4</sub>Cl ausgefällt. Erhitzt man die wäss. Lsg. des Farbstoffs mit überschüssigem S-Alkali, so erhält man schnell die Leukoverb., welche schon durch den O der Luft wieder in den Farbstoff übergeht.

<sup>1)</sup> Patentbl. 21, 1429. — <sup>2)</sup> Daselbst, S. 1430.

Der aus o-o-Dinitrophenol-p-sulfosäure in gleicher Weise erhaltene Farbstoff ist dem beschriebenen außerordentlich ähnlich. *Oett.*

Deutsche Vidal-Farbstoff-Aktiengesellschaft in Koblenz. Verfahren zur Darstellung eines schwarzen substantiven Baumwollfarbstoffs. [D. R.-P. Nr. 108496]<sup>1)</sup>. — Der aus gleichen Moll. *Sulfanilsäure* und *p-Amidophenol* bei etwa 250° entstehende blauschwarze Farbstoff wird mit S und NaOH auf 170° erhitzt. Der auf diese Weise entstehende blauschwarze Farbstoff stellt eine schwarze brüchige, in W., Alkalicarbonaten, Ätzalkalien und S-Alkalien l., in Säuren unl. Masse dar. Die alkalischen Lsgg. nehmen aus der Luft leicht O auf, wobei leicht eine Ausfällung stattfindet. Pflanzenfasern werden im NaCl- und S-alkalischen Bade schwarz gefärbt, wobei man die Ausfärbung noch intensiver machen kann dadurch, daß man die Faser mit  $K_2Cr_2O_7$  und Säure behandelt. *Oett.*

Badische Anilin- und Sodafabrik in Ludwigshafen a. Rh. Verfahren zur Darstellung schwarzer substantiver Baumwollfarbstoffe. [D. R.-P. Nr. 116172]<sup>2)</sup>. — Die durch Einw. von  $NH_3$  auf die Kondensationsprodd. aus einem Mol. 1,3-Dinitro-4,6-dichlorbenzol und einem Mol. o-Amidophenol oder p-Amidophenol bzw. dessen Sulfo- oder Carbonsäure erhältlichen *Dinitroamidooxydiphenylamine* ( $NO_2$  und  $NH_2$  im selben Kerne) werden mit S und S-Alkalien auf 150 bis 160° erhitzt. Nach dem Erkalten wird aus der filtrierten Lsg. durch Zusatz von W. das Rk.-Prod. gefällt, abgesaugt, gepreßt und getrocknet. Zum Färben kann die gepulverte Schmelze direkt verwendet werden. *Dinitroamido-p-oxydiphenylamin* ist in W. unl., ll. in A., kristallisiert daraus in roten Nadeln, Smp. 214°. *Dinitroamido-o-oxydiphenylamin* kristallisiert aus A. in braunroten Nadeln, Smp. 212°. Das Natronsalz der *Dinitroamido-p-oxydiphenylaminsulfosäure* ist eine gelbe kristallinische, in W. ll. Masse. Die *Dinitroamido-p-oxydiphenylamin-carbonsäure* ist ein in W. und den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln fast unl. gelber Körper. Die Alkalisalze scheiden sich aus W. in roten Gallerten ab. *Oett.*

Dahl u. Co. in Barmen. Verfahren zur Darstellung eines schwarzen Schwefelfarbstoffs. [D. R.-P. Nr. 116338]<sup>3)</sup>. — Durch Schmelzen gleicher Moll. *p-Amidophenolsulfosäure* und *Dinitrophenol* ( $OH:NO_2:NO_2 = 1:2:4$ ) mit S und  $Na_2S$  erhält man einen neuen Farbstoff, welcher ungebeizte Baumwolle tiefschwarz färbt, ohne die blaugrüne oder rote Übersicht des Vidal- oder Immedialschwarz. Die Färbung ist ohne Nachbehandlung direkt vollkommen waschecht und durchaus egal. *Oett.*

Deutsche Vidalfarbstoff-Aktiengesellschaft in Koblenz. Verfahren zur Darstellung schwarzer direkt färbender Baumwollfarbstoffe. [D. R.-P. Nr. 116354]<sup>4)</sup>. — Mindestens drei Substituenten enthaltende Amidooxy- oder Amidoderivate des Bzl. werden mit einer wäss. Lsg. von Thiosulfaten bei ungefähr 100° behandelt und die so erhaltenen Prodd. bis auf 200° mit oder ohne Zusatz eines organischen Lösungsmittels (Anilin, Kresol oder Phenol) erhitzt. Man erhält so Farbstoffe aus *Diamidophenol* (1,2,4), *Diamidoresorcin* (1,3,4,6) und den *Diamidokresolen* (1,2,3,5 und 1,3,4,6). Die neuen Farbstoffe sind l. mit

<sup>1)</sup> Patentbl. 21, 361. — <sup>2)</sup> Daselbst, S. 1610. — <sup>3)</sup> Daselbst, S. 1611. — <sup>4)</sup> Daselbst.

schwarzer Farbe in Ätzalkalien, wl. in kohlensauen Alkalien, unl. in verd. Säuren, l. in konz.  $H_2SO_4$  mit tiefschwarzer Farbe und in Anilinöl mit schwarzer Farbe.

Oett.

Kalle u. Co. in Biebrich a. Rh. Verfahren zur Darstellung eines schwarzen substantiven Baumwollfarbstoffs. [D. R.-P. Nr. 116418]<sup>1)</sup>. — *Diphenylthioharnstoff* und *Dinitrochlorbenzol* werden in alkoh. Lsg. bei Ggw. von Acetat am Rückflußkühler gekocht und das Kondensationsprod. mit S und  $Na_2S$  auf 120 bis 150° erhitzt. Die gepulverte Schmelze kann direkt zum Färben verwendet werden. Sie erzeugt auf Baumwolle ein echtes, intensives Schwarz. Der Farbstoff ist in A. wenig, in W. ll. mit schwarzgrüner Farbe, die auf Zusatz von NaOH in Blauschwarz umschlägt. Konz.  $H_2SO_4$  löst mit schmutziggriener Farbe; beim Verd. mit W. scheidet sich ein grünscharer Niederschlag ab.

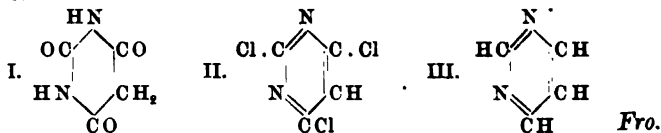
Oett.

Badische Anilin- und Sodafabrik in Ludwigshafen a. Rh. Verfahren zur Darstellung eines schwarzen Farbstoffes aus  $\alpha, \alpha'$ -Dinitronaphtalin. [D. R.-P. Nr. 114264]<sup>2)</sup>. — Durch Einw. von  $H_2S$  (oder S-Metallen oder S-Metalloiden) auf  $\alpha, \alpha'$ -Dinitronaphtalin in konz.  $H_2SO_4$  bei 130° und ungefähr 6 bis 8 Stdn. erhält man einen von *Naphtazarin* verschiedenen schwarzen Farbstoff. Derselbe ist, durch Behandlung mit  $NaHSO_3$  l. gemacht und mit einer Metallbeize (Chromacetat) versetzt, vorzüglich zum Drucken auf Baumwolle geeignet. Die erhaltenen Lacke sind grau bis tiefschwarz und schöner, echter und billiger als die des Naphtazarins, so daß sie in seither unerreichter Weise zum Ersatz von Blauholzfärbungen verwendbar sind. Ungebeizte Wolle wird violett-schwarz, durch Nachchromieren tiefschwarz außerordentlich echt gefärbt. Die erhaltenen Schwarznuancen sind blauer als die des Naphtazarins.

Oett.

### Diazine.

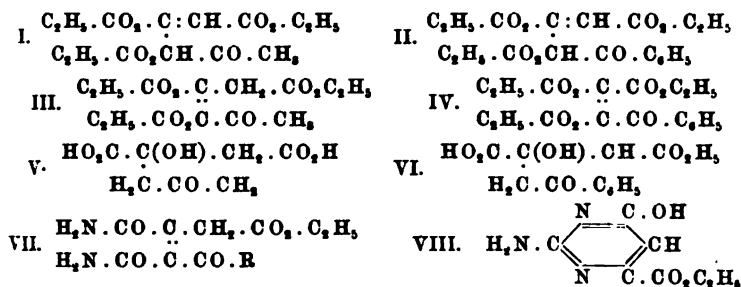
S. Gabriel. Pyrimidin aus Barbitursäure<sup>3)</sup>. — Da die Darst. des *Pyrimidins* aus Methyluracil recht umständlich ist, geht Vf. von der Barbitursäure (I) aus, verwandelt dieselbe durch Erhitzen mit  $POCl_3$  auf 130 bis 140° im Schüttelofen in *2,4,6-Trichlorpyrimidin* (II),  $C_4HCl_3N_2$ , Smp. 21°, Sdp. 213°, und red. die Chlorverb. durch Zinkstaub in sd. W. zu *Pyrimidin* (III), welches als *Pikrat* und  $HgCl_2$ -Verb. identifiziert wird. Ausbeute an Chlorverb. 66 Proz., an Pyrimidin 25 Proz. der Theorie.



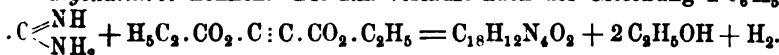
Siegfried Ruhemann und H. E. Stapleton. Kondensation von Acetylendicarbonsäureäthylester mit Basen und mit  $\beta$ -Ketonsäureestern<sup>4)</sup>. — Die Prodd., welche aus Acetylendicarbonsäureester einerseits und Acetessigester oder Benzoylessigester andererseits entstehen, sind identisch

<sup>1)</sup> Patentbl. 21, 1612. — <sup>2)</sup> Dasselbst, S. 1428. — <sup>3)</sup> Ber. 33, 3666—3668. — <sup>4)</sup> Chem. Soc. J. 77, 804—810.

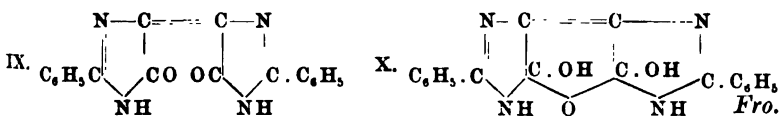
mit denjenigen, welche man aus den Ketonestern und Chlorfumarsäureestern oder Chlormaleinsäureestern erhält. Statt der Formeln I und II schreiben Vff. diesen Prodd. jetzt die Formeln III des *Acetaconitsäureesters* und IV des *Benzoylaconitsäureesters* zu. Nach dieser Auffassung sind die Prodd. der Verseifung dieser Verbb. als *Acetonyläpfelsäure* (V) und *Acetophenyläpfelsäure* (VI) aufzufassen. Ebenso sind die mit  $\text{NH}_3$  aus III und IV entstehenden Stoffe nicht cyclische Verbb., sondern Diamide der Formel VII. Vff. finden die Molekularrefraktion des Acetaconitsäureesters im Einklang mit Formel III und erhalten, ausgehend sowohl vom Acetylendicarbonsäureester als auch vom Chlorfumarsäureester, dieselbe Verb. III, welche denselben *Bromacetaconitsäureäthylester*,  $\text{C}_7\text{H}_{15}\text{O}_7\text{Br}$ , Sdp.<sub>18</sub>  $214^\circ$ ,  $D_4^{20}$  1,4028, liefert.



Guanidin vereinigt sich sowohl mit Acetylendicarbonsäureester als auch mit Chlorfumarsäureester zu derselben Verb., welche sowohl basische wie saure Eigenschaften hat und deshalb als *Hydroxyaminopyrimidincarbonsäureäthylester* (VIII),  $\text{C}_7\text{H}_9\text{O}_5\text{N}_3$ , bei  $220^\circ$  sich zers., angesprochen wird. Diese Verb. löst sich in Alkali, aber auch in konz.  $\text{HCl}$  und liefert das *Platinchlorid*,  $(\text{C}_7\text{H}_9\text{O}_5\text{N}_3)_2\text{H}_2\text{PtCl}_6$ . Mit konz.  $\text{KOH}$  wird der Ester VIII zur *Hydroxyaminopyrimidincarbonsäure*,  $\text{C}_5\text{H}_5\text{O}_5\text{N}_3$ , verseift, welche bei  $320^\circ$  schwarz zu werden beginnt und sowohl saure wie basische Eigenschaften besitzt. — Benzamidin wirkt auf Acetylendicarbonsäureester und Chlorfumarsäureester unter Bildung der gleichen Verb., welche Vff. *Glyoxalinrot* nennen. Die Rk. verläuft nach der Gleichung  $2\text{C}_6\text{H}_5$



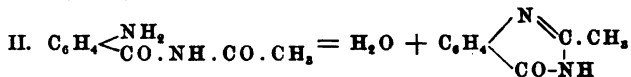
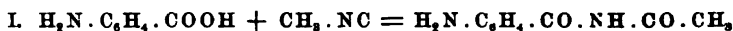
*Glyoxalinrot* löst sich in Alkali mit roter Farbe und kristallisiert aus A. in rubinroten Kristallen. Durch Kochen mit Eisessig wird Glyoxalinrot in eine Verb.  $\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{O}_5\text{N}_4$ , also eine um  $\text{H}_2\text{O}$  reichere Substanz, welche sich bei  $262^\circ$  zers., übergeführt. Vff. nehmen für Glyoxalinrot die Formel IX und für sein Hydrat die Formel X an.



August Henry Gotthelf. Eine neue Synthese in der Chinazolingruppe<sup>1)</sup>. — J. A. Mathews hat gefunden, daß beim Erhitzen von

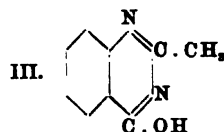
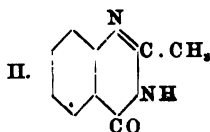
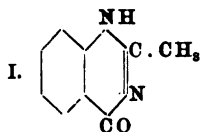
<sup>1)</sup> Amer. Chem. Soc. J. 22, 129—132.

*Anthranilsäure* und *Acetonitril* im Rohr auf 220 bis 230° im Rohr eine kristallisierte Verb., Smp. 232°, entsteht, deren HCl-Verb. bei 280° sublimiert, ohne zu schm. Diese Substanz ist identisch mit dem *2-Methyl-ketodihydrochinazolin* von Weddige und dürfte nach folgender Gleichung entstanden sein:



Analog werden dargestellt *2-Äthyl-4-ketodihydrochinazolin* von Rischler und Lang, *2-Phenyl-4-ketodihydrochinazolin*, nicht identisch mit der Verb. von Körner, *2-Benzyl-4-ketodihydrochinazolin* und *2-p-Tolyl-4-ketodihydrochinazolin*. Fro.

Marston Taylor Bogert und August Henry Gotthelf. Die direkte Synthese von Ketodihydrochinazolin aus Orthoaminosäuren<sup>1)</sup>. — Weddige hat gezeigt, daß seinem *2-Methylketodihydrochinazolin* nicht die Formel I, sondern Formel II oder III zukommt.



Vff. bekommen auf allen Wegen, die sie einschlagen, stets dasselbe Prod. wie Weddige, und zwar 1. in Abwesenheit von Essigsäureanhydrid; hierbei kondensieren sich wahrscheinlich Carboxyl und Cyangruppe zu einem sekundären Amid, und das Prod. verliert nachher W., und 2. in Ggw. von Essigsäureanhydrid; hierbei bildet sich zuerst Acetylanthranilsäure, dann findet Kombination zwischen Carboxyl- und Cyangruppe statt und zuletzt Wiederabspaltung von Essigsäure. Endlich aber entsteht dasselbe Prod. 3. beim Erhitzen von o-Aminonitril oder dessen Acylderivat mit Säure. Dargestellt werden von *2-Methylketodihydrochinazolin* das *Chlorhydrat*, *Chloroplatinat*, ( $\text{C}_9\text{H}_8\text{N}_2\text{O} \cdot \text{HCl}$ )<sub>2</sub>PtCl<sub>4</sub>, *Nitrat*, Zersetzungspunkt 185° (Niemientowski gibt 195° an), *Chromat*,  $\text{C}_9\text{H}_8\text{N}_2\text{O} \cdot \text{CrO}_3$ , und das bereits von Weddige beschriebene *2,3-Dimethylderivat*, Smp. 109 bis 110°. Durch Kochen von Anthranilsäure mit Essigsäureanhydrid erhalten Vff. *Acetylanthranilsäure*, Smp. 183 bis 184°, und versuchen vergeblich eine Diacetylverb. herzustellen. Fro.

Kalle u. Co. in Biebrich a. Rh. Verfahren zur Darstellung von Phenylidihydrochinazolin (Orexin). [D. R.-P. Nr. 113163]<sup>2)</sup>. — Man erhält *Phenylidihydrochinazolin* durch Einw. von Formanilid auf o-Amidobenzylalkohol bei 100 bis 130° unter Verwendung der üblichen W. entziehenden Mittel. Anstatt des fertig gebildeten Formanilids kann man auch Ameisensäure und Anilin oder ameisensaure Salze und salzsaures Anilin verwenden. Oett.

Kalle u. Co. in Biebrich a. Rh. Verfahren zur Darstellung einer Oxycarbonsäure des Phenylidihydrochinazolins. [D. R.-P. Nr. 112631]<sup>3)</sup>. — Verwendet man im Verfahren des Patents Nr. 51712<sup>4)</sup> statt der

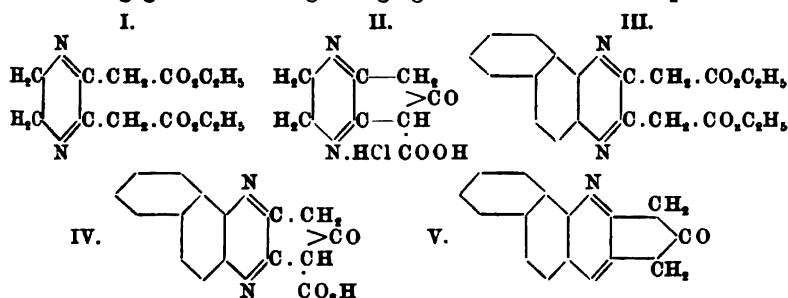
<sup>1)</sup> Amer. Chem. Soc. J. 22, 522—533. — <sup>2)</sup> Patentbl. 21, 1280. — <sup>3)</sup> Dasselbst, S. 1105. — <sup>4)</sup> Dasselbst 11, 506 (1890).



Amine p-Amidosalicylsäure, so erhält man eine *Oxycarbonsäure des Phenyläthydrochinazolins*. Dieselbe besitzt stomachische Wirkungen und soll zur Darst. neuer Verbb. verwertet werden. Mit Essigsäure, HCl,  $H_2SO_4$  entstehen gut kristallisierende Salze, welche jedoch durch W. zers. werden.

Oett.

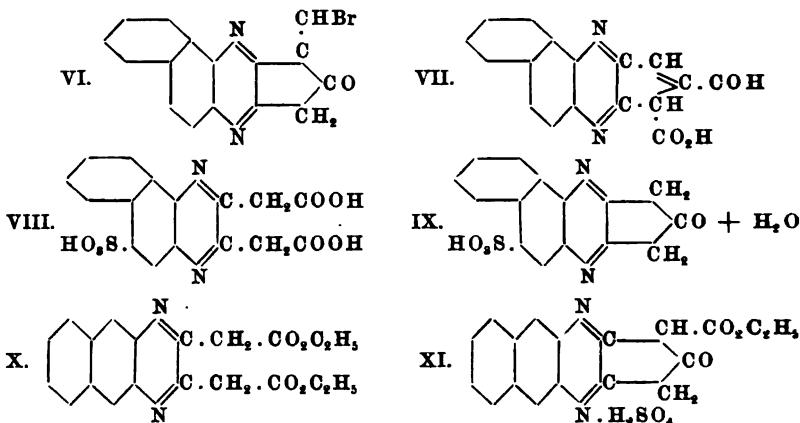
R. Thomas-Mamert und St. Weil. Kondensation von Ketipinsäureester mit Orthodiaminen. I. Kondensation mit Äthylendiamin und Naphtylenorthodiaminen<sup>1)</sup>. — Äthylendiamin und Ketipinsäureester vereinigen sich in alkoh. Lsg. bei gelindem Erwärmen zu *Dihydropyrazindiäthansäureäthylester* (I),  $C_{12}H_{18}N_2O_4$ , gelbe Nadeln aus A., Smp. 100°, welcher durch konz. HCl in das *Indanonderivat* (II),  $C_8H_8N_2O_2Cl$ , ein grünlisches, kristallines Pulver, übergeführt wird. — Beim Erwärmen von Ketipinsäureester mit 1,2-Naphtylendiamin in alkoh. Lsg. im Wasserstoffstrom entsteht 1,2-Naphtochinoxalindiäthansäureäthylester (III),  $C_{20}H_{20}N_2O_4$ , braune Kristallnadeln, welcher durch alkoh. KOH leicht zu dem entsprechenden *Kalisalz*,  $C_{16}H_{10}O_4N_2K_2$ , verseift werden kann. Verd.  $H_2SO_4$  zerlegt dies Kalisalz allerdings, setzt daraus aber nicht die Säure  $C_{16}H_{10}O_4N_2$ , sondern 1,2-Naphto- $\beta$ -ketopentamethylenazincarbonsäure (IV),  $C_{16}H_{10}O_3N_2$ , in Freiheit, welche sich bei 190° zers., ohne zu schm. Neben dieser Säure entsteht allerdings auch etwas von der zweibasischen Säure, aber auch eine Verb. ohne Carboxyle, nämlich das 1,2-Naphtoketopentamethylenazin (V), welches durch Brom in Gestalt des  $\alpha$ -Brom-1,2-naphto- $\beta$ -ketomethylenazin (VI),  $C_{16}H_8ON_2Br$ , Smp. 275°, niedergeschlagen wird. Kocht man das Rohprod., welches aus dem Kalisalz durch  $H_2SO_4$  erhalten wird, mit verd.  $H_2SO_4$ , so bleibt die Monocarbonsäure (IV) ungelöst und es entwickelt sich reichlich  $CO_2$ , wobei das Sulfat,  $C_{16}H_{12}O_5N_2S$ , der Verb. V in Lsg. geht. Das Sulfat zers. sich über 262°, ohne zu schm. Vf. nehmen daher an, daß der 1,2-Naphto- $\beta$ -ketomethylenazinmethylessäure nicht eigentlich die Formel IV, sondern die tautomere Formel VII zukomme. Verb. VII wäre gegen sd. verd.  $H_2SO_4$  beständig, Verb. IV dagegen unbeständig und ginge unter Verlust von  $CO_2$  in V über.



Wird das Naphtochinoxalinderivat (III) mit Natriumäthylat behandelt, so spaltet es sich zu 1,2-Naphto- $\beta$ -ketopentamethylenazinmethansäureäthylester,  $C_{18}H_{14}N_2O_5$ , goldgelbe, seideglänzende Nadeln, welche sich bei 200° bräunen und gegen 250° zers., ohne zu schm. Dieser Äthylester kann durch KOH zur Säure VII verseift werden. — Analog erhält man aus Ketipinsäureester und 1,2-Naphtylendiamin-4-sulfonsäure in Eis-

<sup>1)</sup> Bull. soc. chim. [3] 23, 438—456.

essigslg. die 4-Sulfosäure des 1,2-Naphtochinoxalindiäthansäureäthylesters,  $C_{20}H_{20}N_2O_7S$ , welche bei  $285^\circ$  noch unverändert ist und durch KOH glatt zu 1,2-Naphtochinoxalindiäthansäure-4-sulfosäure (VIII),  $C_{16}H_{12}O_7SN_2$ , verseift werden kann.



Diese Säure verändert sich bei  $275^\circ$  nicht, wird aber durch dreistündiges Kochen mit W. in 1,2-Naphto- $\beta$ -ketopentamethylenazin-4-sulfonsäure (IX) übergeführt. Nach denselben Methoden werden bereitet 2,3-Naphtochinoxalindiäthansäureäthylester (X), Smp.  $139^\circ$  (hierbei entsteht kein Chinolinderivat), und zwar aus 2,3-Naphtylendiamin und Ketipinsäureester. Ebenso erhält man aus 2,3-Naphtylendiamin und Benzil o-Diphenyl-2,3-naphtochinoxalin,  $C_{24}H_{16}N_2$ , Smp.  $189,5$  bis  $190^\circ$ . Natriumäthylat wirkt auf die Verb. X in bekannter Weise. Aus den Prodd. der Rk. wird durch  $H_2SO_4$  das Sulfat des 2,3-Naphto- $\beta$ -ketopentamethylenazincarbonsäureäthylesters (XI),  $C_{18}H_{16}N_2O_7S$ , gelbes Pulver, das sich gegen  $200^\circ$  zers., ohne zu schm., gefällt.

Fro.

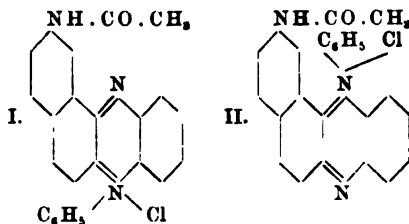
Aktiengesellschaft für Anilinfabrikation in Berlin. Verfahren zur Darstellung von Naphtophenazoniumverbindungen. [D. R.-P. Nr. 112116]<sup>1)</sup>. — Azokörper aus tertiären Derivaten des  $\beta$ -Naphtylamins bzw. dessen Sulfosäuren werden durch Behandlung mit Mineralsäuren unter Bildung von Azoniumverb. gespalten. Methylnaphtophenazoniumchlorid (aus diazotierter Sulfanilsäure und Phenylmethyl- $\beta$ -naphtylamin mit verd. HCl) bildet orangefarbene, tannierte Baumwolle orangegelb färbende Nadelchen. Es ist unl. in Ä. und Bzl. NaOH fällt die wäss. Lsg., verd. Soda- oder  $NH_3$ -Lsg. aber nicht. Bei längerem Stehen der letztgenannten Lsg. geht die Naphtophenazoniumverb. über in Aposafran. Man kann die Darst. des Azokörpers und die Bildung des Azoniumringes auch in einer Operation durchführen; so werden z. B. 4,8 Tle. Methyl-p-tolyl- $\beta$ -naphtylamin in 100 Tln. A. und 3,5 Tln.  $H_2SO_4$  gelöst und mit der Diazolsg. aus 3,5 Tln. Sulfanilsäure und 35 Tln. W. einen Tag digeriert. Der sich zunächst bildende Azokörper spaltet sich allmählich unter Bildung des Azoniumringes. Der erhaltene Farbstoff zeigt ein ähnliches allgemeines Verhalten wie der eben besprochene. Die nach

<sup>1)</sup> Patentbl. 21, 962.

diesem Verfahren erhaltenen Prodd. sind ein wichtiges Ausgangsmaterial für die Darst. von Safraninen und rosindulinähnlichen Farbstoffen. Oett.

F. Kehrman n. Über die Beziehungen zwischen der Farbe und der Konstitution der Isomeren des Rosindulins<sup>1)</sup>. — Schon in einer früheren Mitteilung hat Vf. dargetan, daß sich bei der Prüfung der Absorptionsspektren verd. alkoh. Lsgg. die Tatsache ergibt, daß der Eintritt der  $\text{NH}_2$ -Gruppe in allen Fällen die Absorption erhöht. Diejenigen Isomeren, in denen sich die Amidogruppe in p-Stellung zum tertiären Stickstoff befindet, sind rot und fluorescieren, diejenigen, in denen die Amidogruppe in p-Stellung zum quaternären Stickstoff steht, sind blau und fluorescieren nicht. Im ganzen liegen bis zu dieser Untersuchung 15 Isomere des Rosindulins vor. 8 Isomere sind möglich, welche die Aminogruppe im nichtchinoiden Ringe des Naphtalinkerns enthalten. 7 von diesen Isomeren sind dargestellt worden, ihre verd. alkoh. Lsgg. sind alle blaugrün bis grüngelb, mit Ausnahme eines Körpers, dessen Lsg. rein violett ist. Von den Isomeren, deren Aminogruppe an dem an das quaternäre Stickstoffatom geketteten Benzolring sitzt, sind zwei dargestellt worden. In diesen Fällen scheint die Aminogruppe fast keinen Einfluß auf die Farbe zu haben, die alkoh. Lsgg. sind orangegelb wie die der Muttersubstanz. Fro.

F. Kehrman n und H. Wolff. Über das 10. und 11. Isomere des Rosindulins<sup>2)</sup>. — Durch Kondensation von 7-Acetamino-1,2-naphtochinon mit o-Phenylendiaminchlorhydrat entstehen zwei isomere *Acetylisorosinduline*, nämlich das Derivat des *Phenylisonaphtophenazoniums* (II) in der Hauptmenge und das des *Phenyl-naphtophenazoniums* (I) als Nebenprod. Beide Acetylverbb. können zu neuen isomeren Isorosindulinen verseift werden, deren einsäurige Salze beide gelbgrün gefärbt sind. Den Schluß, den Jaubert aus dem Verhalten des Safranins beim Diazotieren zieht, daß die einsäurigen und zweisäurigen Salze dieses Farbstoffs parachinoid konstituiert seien<sup>3)</sup>, erklären Vf. für unhaltbar. Die Tatsache, daß in diesen Salzen nur eine Aminogruppe diazotiert wird, hängt damit zusammen, daß freie Aminogruppen überhaupt nicht, sondern nur solche diazotiert werden, die einen Säurerest addiert haben. — Das Prod. der Rk. zwischen dem Chinon und dem Diaminsalz wird in W. gelöst, filtriert und durch NaBr gefällt. Die zwei Bromüre werden durch ihre verschiedene Löslichkeit in W. getrennt. 6-Acetaminophenylisonaphtophenazoniumbromür,  $\text{C}_{24}\text{H}_{18}\text{N}_3\text{OBr}$ , leichter l. in W., schokoladefarbige Blättchen aus A., entspricht der Formel II, liefert das *Bichromat*,  $(\text{C}_{24}\text{H}_{18}\text{N}_3\text{O})_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ , und wird zum *Isorosindulin* Nr. 10 verseift. Letzteres wird als 6-Aminophenylisonaphtophenazoniumbromür,  $\text{C}_{22}\text{H}_{16}\text{N}_3\text{Br}$ , schwarzgrüne Prismen isoliert und in das *Bichromat*,  $(\text{C}_{22}\text{H}_{16}\text{N}_3)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ , übergeführt. Nebenbei werden analog in geringerer Ausbeute gewonnen 9-Acetaminophenylnaphtophen-



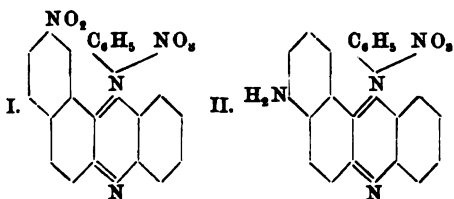
und zweisäurigen Salze dieses Farbstoffs parachinoid konstituiert seien<sup>3)</sup>, erklären Vf. für unhaltbar. Die Tatsache, daß in diesen Salzen nur eine Aminogruppe diazotiert wird, hängt damit zusammen, daß freie Aminogruppen überhaupt nicht, sondern nur solche diazotiert werden, die einen Säurerest addiert haben. — Das Prod. der Rk. zwischen dem Chinon und dem Diaminsalz wird in W. gelöst, filtriert und durch NaBr gefällt. Die zwei Bromüre werden durch ihre verschiedene Löslichkeit in W. getrennt. 6-Acetaminophenylisonaphtophenazoniumbromür,  $\text{C}_{24}\text{H}_{18}\text{N}_3\text{OBr}$ , leichter l. in W., schokoladefarbige Blättchen aus A., entspricht der Formel II, liefert das *Bichromat*,  $(\text{C}_{24}\text{H}_{18}\text{N}_3\text{O})_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ , und wird zum *Isorosindulin* Nr. 10 verseift. Letzteres wird als 6-Aminophenylisonaphtophenazoniumbromür,  $\text{C}_{22}\text{H}_{16}\text{N}_3\text{Br}$ , schwarzgrüne Prismen isoliert und in das *Bichromat*,  $(\text{C}_{22}\text{H}_{16}\text{N}_3)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ , übergeführt. Nebenbei werden analog in geringerer Ausbeute gewonnen 9-Acetaminophenylnaphtophen-

<sup>1)</sup> Arch. ph. nat. [4] 10, 97—111. — <sup>2)</sup> Ber. 33, 1543—1548. — <sup>3)</sup> Bull. soc. chim. [3] 23, 178; dieser JB., S. 1587.

azoniumbromür, wl. in W., dunkelbraune Blättchen, entsprechend der Formel I, und daraus *Isorosindulin Nr. 11 als 9-Aminophenyl-naphtophenazoniumbromür*,  $C_{22}H_{16}N_3Br$ , fast schwarze Prismen, und das entsprechende *Bichromat*,  $(C_{22}H_{16}N_3)_2Cr_2O_7$ . Der Beweis der Konstitution beider Isorosinduline wird durch Entamidierung geführt, bei welcher aus dem gelbgrünen Salze II nicht fluorescierendes Phenylisonaphtophenazoniumsalz und aus dem blaugrünen Salze I fluorescierendes Phenyl-naphtophenazoniumsalz entsteht.

Fro.

F. Kehrman und G. Steiner. Über das 12. Isomere des Rosindulins<sup>1)</sup>. — Durch Behandlung von Phenylisonaphtophenazoniumnitrat mit  $HNO_3$  erhält man wenigstens zwei Nitroderivate. Rein dargestellt wird von diesen zwei Nitroverb. nur die in A. wl. Verb.  $C_{22}H_{14}N_3O_5$ ,

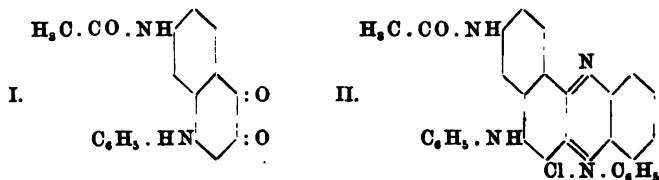


welcher die Formel I zukommt, da sie sich zu dem bereits bekannten *Isorosindulin 10* red. läßt. Die in A. II. Verb. wird durch Ä. gefällt, aber nicht ganz frei von der ersten Nitroverb. erhalten. Da eine weitere Reinigung nicht gelingt, wird

red. und das Gemisch des Rosindulins in das Bromür übergeführt. Durch Auflösen in W. und Fällen mittels  $BrNa$  erhält man ein wl. *Bromür*,  $C_{22}H_{16}N_3Br$ , stahlgänzende, fast schwarze Prismen, des neuen *Isorosindulins 12*, welchem Formel II zukommt, da es synthetisch aus 5-Acetamino- $\beta$ -naphtochinon und Phenyl-o-phenylendiamin aufgebaut werden konnte. Von dem neuen Isorosindulin 12 wurden noch dargestellt das *Bichromat*,  $(C_{22}H_{16}N_3)_2Cr_2O_7$ , und das *Acetylderivat* in Gestalt des *Platindoppelsalzes*,  $(C_{24}H_{18}N_3O)_2PtCl_6$ .

Fro.

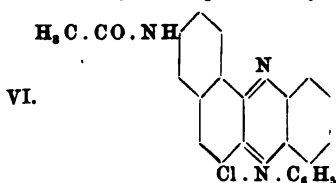
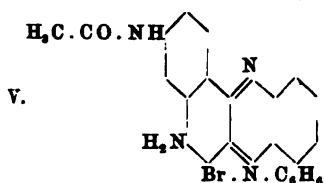
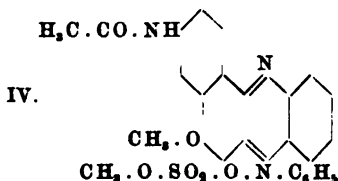
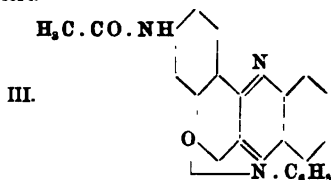
F. Kehrman und M. Silberstein. Über das 13. Isomere des Rosindulins<sup>2)</sup>. — Da die Kondensation von 6-Acetamino- $\beta$ -naphtochinon mit Phenyl-o-phenylendiamin nur das Phenylisonaphtophenazoniumderivat, nicht aber das Phenyl-naphtophenazoniumderivat geliefert hat, muß zur Gewinnung des letzteren ein Umweg eingeschlagen werden. 4-Anilino-6-acetamino- $\beta$ -naphtochinon (I) aus Acetaminonaphtochinon und Anilin wird mit Phenyl-o-phenylendiamin in Eisessig und in Ggw. von  $HCl$  kondensiert und liefert das wl. Chlorid des Acetaminoprasindons, welches später untersucht werden soll, und das II. 8-Acetaminophenylrosindulin (II),  $C_{30}H_{28}N_4OCl$ , welches ausgesalzen wird und aus A. in dunkelroten Prismen kristallisiert.



Durch  $Na_2CO_3$  wird die Verb. II in die Base  $C_{30}H_{28}N_4O.OH$  verwandelt, durch Kochen mit  $HCl$  zu 8-Aminophenylrosindulin verseift, dessen Di-

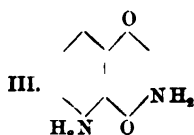
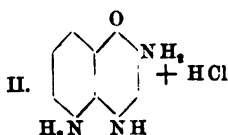
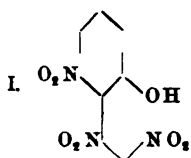
<sup>1)</sup> Ber. 33, 3276—3279. — <sup>2)</sup> Daselbst, S. 3300—3307.

chlorhydrat,  $C_{25}H_{22}N_4Cl_2$ , analysiert wird. Durch Erhitzen mit verd.  $H_2SO_4$  auf 175 bis 180° wird Verb. II zu Aminorosindon aufgespalten, welches durch Erhitzen mit Essigsäureanhydrid 8-Acetaminorosindon (III),  $C_{24}H_{17}N_3O_2$ , metallgrün glänzende Nadeln, die bei 310° noch nicht schm., liefert.



Methylsulfat in Nitrobenzollsg. verwandelt das Acetaminorosindon in das Methylsulfat des 8-Acetamino-6-methoxy-phenylnaphtophenazoniums (IV), welches in das Platindoppelsalz,  $(C_{25}H_{20}N_3O_2Cl)_2PtCl_4$ , übergeführt wird. Durch Erwärmen mit  $NH_3$  und darauffolgende Behandlung mit NaBr wird die Verb. IV in 8-Acetaminorosindulinbromid (V), ziegelrote Nadeln aus A., verwandelt. Die Verb. V liefert das Bichromat,  $(C_{24}H_{15}N_4O)_2Cr_2O_7$ , und wird durch Diazotieren mit  $H_2SO_4$  und  $NaNO_2$ , sowie Behandlung mit A. in 8-Acetaminophenylnaphtophenazoniumchlorid (VI), orangefarbenes Pulver, verwandelt, welches durch vorsichtiges Erwärmen mit 50%iger  $H_2SO_4$  zu Isorosindulin 13, isoliert als 8-Aminophenylnaphtophenazoniumbromür, verseift wird.

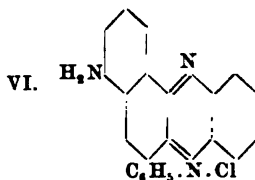
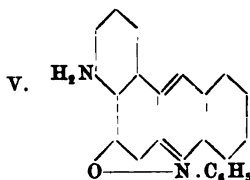
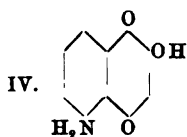
F. Kehrman und G. Steiner. Über die Konstitution des Isorosindulins Nr. 9<sup>1)</sup>. — Durch vorsichtige Reduktion der Naphtopikrinsäure (I) mit Zinn und HCl in alkoh. Suspension und darauffolgende Oxydation mit  $FeCl_3$  entsteht das von Diehl und Merz bereits beschriebene Chlorhydrat des 2,5-Diamino-1,4-naphtochinonimids (II), metallgrüne, kleine Prismen.



Wird die Base aus dem Chlorhydrat in Freiheit gesetzt und mit W. gekocht, so bildet sich das Diaminochinon (III), welchem diese Formel wegen seiner Alkalunlöslichkeit und seiner Unfähigkeit, mit o-Diaminen Kondensationsprodd. zu liefern, zugeschrieben wird. Kocht man aber das Chlorhydrat (II) mit  $Na_2CO_3$ , NaOH oder besser mit verd.  $H_2SO_4$ , so erhält man das 5-Amino-2-oxy-1,4-naphtochinon (IV) als bronzefar-

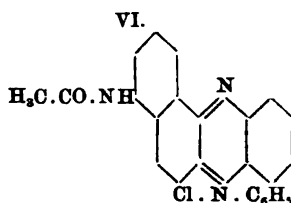
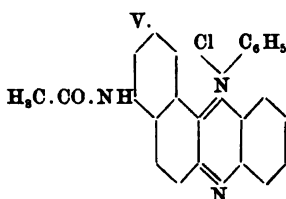
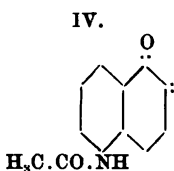
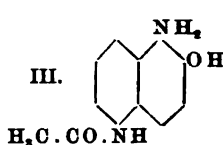
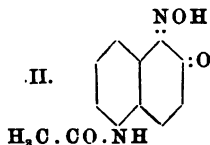
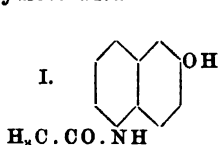
<sup>1)</sup> Ber. 33, 3280—3284.

glänzendes Kristallpulver, welches sich mit *Phenyl-o-phenylendiamin* beim Kochen in starker Essigsäure zu 7-Aminorosindon (V), bronzeglänzende Kristalle aus A., Smp. 253°, kondensiert. Dies Rosindon wird über seine *Acetylverb.*,  $C_{24}H_{17}N_3O_2$ , goldglänzende Nadeln, Smp. 280°, gereinigt.



Da man dasselbe Aminorosindon (V) und dessen Acetylverb. durch Luftoxydation der Acetylverb. des *Isorosindulins* Nr. 9 erhalten kann, so kommt dieser Verb. die Formel VI zu. Fro.

F. Kehrman und A. Denk. Über 5-Acetamino- $\beta$ -naphthochinon und die daraus erhaltenen Isorosinduline<sup>1)</sup>. — 5-Amino-2-naphtol wird durch kaltes Essigsäureanhydrid in 5-Acetamino-2-naphtol (I),  $C_{12}H_{11}NO_2$ , Smp. 213 bis 214°, verwandelt und dieses durch Nitrit und  $H_2SO_4$  in die Nitroverb. (II),  $C_{12}H_{10}N_2O_3$ , verwandelt.  $SnCl_2$  und HCl red. die Nitroverb. II zu 5-Acetyl-1,5-diamino-2-naphtol (III), welches durch Bichromat und  $H_2SO_4$  zu 5-Acetamino-1,2-naphthochinon (IV),  $C_{12}H_9NO_3$ , ziegelrote Nadelchen aus Chlf., die sich zwischen 150 und 160° zers., oxydiert wird.



Durch Condensation des Chinons mit *Phenyl-o-phenylendiamin* in A. in Ggw. von HCl entstehen zwei Acetylprodd., das weniger l. 7-Acetaminophenyl-naphtophenazoniumchlorür (VI), schokoladenbraune Blätter, und das leichter l. 8-Acetaminophenylisonaphtophenazoniumchlorür (V) in dunkelroten Tafeln. Durch Verseifung mit 50%iger  $H_2SO_4$  werden die beiden Acetylverb. in *Isorosindulin* 9 und *Isorosindulin* 12 übergeführt und so die Konstitution dieser Verb. bewiesen. Fro.

Richard Möhlau und W. Schaposchnikoff. Über die Einwirkung von Tetramethyldiamidobenzhydrol auf Rosindulin und Isorosindulin<sup>2)</sup>. — Das Tetramethyldiamidobenzhydrol wirkt auf Rosindulin nicht ein, vereinigt sich aber mit Isorosindulin zu einem Stoff, welcher

<sup>1)</sup> Ber. 33, 3295—3300. — <sup>2)</sup> Daselbst, S. 799—803.

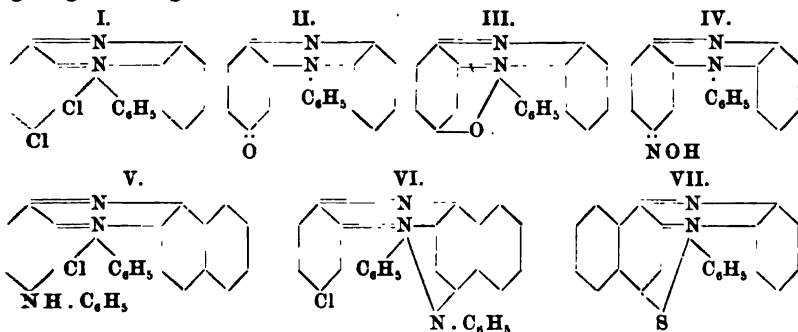


hydrolytisch in seine Komponenten wieder gespalten werden kann und deshalb als *Isorosindulinchloridleukauramin*,



angesprochen wird. Sämtliche primären Amine der aromatischen Reihe treten mit diesem Benzhydrol zu Leukauraminen zusammen. Das *Isorosindulinchloridleukauramin*,  $\text{C}_{39}\text{H}_{37}\text{N}_5\text{Cl}_4$ , kristallisiert mit  $5\text{H}_2\text{O}$ , von denen 2 Moll. im Exsiccator, 3 Moll. bei 105 bis 110° abgespalten werden. Das *Platindoppelsalz* dieser Verb.,  $\text{C}_{39}\text{H}_{37}\text{N}_5\text{Cl}_4 \cdot \text{PtCl}_4$ , wurde analysiert. *Fro.*

Otto Fischer und Eduard Hepp. Zur Kenntnis der Safranine und Rosinduline<sup>1)</sup>. — Der Sauerstoff der Indone wird durch Phosphorchloride abgespalten und durch zwei ungleich gebundene Chloratome ersetzt. Eines der Chloratome ist leicht ionisierbar, das andere nicht. So ist dem Aposafraaninchlorid Formel I zuzuschreiben. Infolge dieser und ähnlicher Rkk. ziehen Vff. neben der p-Chinonformel II auch die o-Chinonanhydridformel III in Betracht. Vielleicht kann manche Rk. der Indone durch eine Tautomerie im Sinne dieser Formeln erklärt werden. Während Rosindon nach Vffn. und nach Kehrman kein Oxim bildet, liefern Aposafraanon und Isorosindon leicht ein solches, wenn in stark alkalischer Lsg. gearbeitet wird. Vff. glauben, daß diese Indone in der stark alkalischen Lsg. in p-Chinonform reagieren und daß daher dem *Aposafraanonoxim* die Formel IV zukommen muß. Aus Rosindonchlorid kann Rosindon leicht regeneriert werden, mit Isorosindonchlorid gelingt die Regeneration nur schwer.



Rosindonchlorid gibt mit KSH glatt *Thiorosindon*, Isorosindonchlorid eine komplizierte Zers. Aus Isorosindonchlorid kann die verschiedene Ionisierung in verschiedenen Lösungsmitteln als Vorlesungsversuch schön gezeigt werden. Dieser Stoff liefert in alkalischer Lsg. mit Anilin fast nur *salzsaures Phenylisorosindulin* (V), bläuliche Lsg., dagegen in wäss. Lsg. mit Anilin die rote Base des *Chlorphenylrosindulins* (VI).

Fried. Linnemann. I. Zur Kenntnis des Aposafraanons<sup>2)</sup>. — Aposafraanon erhält man besser als aus dem Chlorid oder Sulfat des Aposafraanins aus *Aposafraaninbromhydrat*,  $\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{N}_3\text{Br}$ , dunkelrote Prismen aus A. Das hieraus dargestellte *Aposafraanonchlorid* liefert mit KBr *Chlorphenylphenazoniumbromid*,  $\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{N}_3\text{ClBr}$ , mit  $\text{PtCl}_4$  das Salz

<sup>1)</sup> Ber. 33, 1485—1487. — <sup>2)</sup> Daselbst, S. 1487—1492.

$(C_{18}H_{12}N_2Cl_2)_2PtCl_4$ , mit Goldchlorid  $C_{18}H_{12}N_2Cl_2 \cdot AuCl_3 + H_2O$  und ein kristallinisches Quecksilberchloriddoppelsalz, mit Anilin *Phenylaposafranin*, mit *p*-Toluidin *p-Tolylaposafranin*,  $C_{25}H_{16}N_2$ , dunkelvioletten Nadeln aus Ligroin, Smp.  $196^\circ$ , dessen *Bromhydrat*,  $C_{25}H_{20}N_2Br$ , und dessen *Platinsalz*,  $(C_{25}H_{20}N_2Cl_2)_2PtCl_4$ , analysiert werden. Mit heißer konz. alkoh. KOH und Hydroxylaminchlorhydrat bildet das Aposafranon das *Aposafranonexim* (IV),  $C_{18}H_{18}N_2O$ , blaugrün glänzende Spieße aus A., dessen Salz,  $(C_{18}H_{18}N_2O)HAuCl_4$ , analysiert wird. — Analog werden gewonnen *Isorosindonexim*,  $C_{22}H_{16}N_2O$ , und *ms-Äthylisosindonexim*, dessen Chlorhydrat,  $C_{18}H_{15}N_2O \cdot HCl$ , analysiert wird. — Über *ms-o-Tolylisosindon*. Aus 18 g *p*-Nitrosophenol, 23 g *o*-Tolyl- $\beta$ -naphthylamin in 200 g A. entsteht durch 15 g konz. HCl das Salz des Kondensationsprod. Das freie *ms-o-Tolylisosindon*,  $C_{23}H_{18}N_2O$ , dunkelrote Nadeln, schm. bei  $148^\circ$ ; dargestellt und zum Teil analysiert werden die Salze:  $C_{23}H_{16}N_2O \cdot HCl$ , orangefarbene Blättchen,  $C_{23}H_{16}N_2O \cdot HBr$ , grün glänzende Kristalle, das Nitrat, gelbe Nadeln,  $C_{23}H_{17}N_2OCl \cdot AuCl_3$ , dunkelrote Nadeln, und das Quecksilberchloriddoppelsalz in braunroten Nadeln. Ferner werden erhalten wie oben *ms-o-Tolylisosindonexim*, dessen *Chlorhydrat*,  $C_{23}H_{18}N_2OCl$ , und *Golddoppelsalz*,  $(C_{23}H_{17}N_2O)_2HAuCl_4$ , *Chlor-ms-o-tolyl-naphtho-phenazoniumchlorid*,  $C_{23}H_{16}N_2Cl_2$ , dessen *Platinsalz*,  $(C_{23}H_{16}N_2Cl_2)_2PtCl_4$ , und *Goldsalz*,  $C_{23}H_{16}N_2Cl_2 \cdot AuCl_3$ .

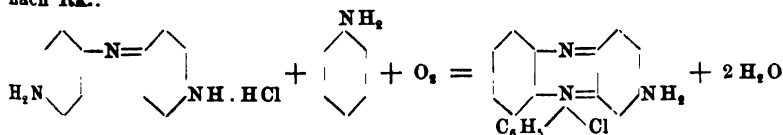
Walther Dilthey. II. Über Rosindon-, i-Rosindon- und Naphtindonchloride<sup>1)</sup>. — Mit KSH liefert Rosindonchlorid *Thiorosindon* (VII),  $C_{22}H_{14}N_2S$ , dunkelblaue Blättchen aus Pyridin, welches durch verd.  $H_2SO_4$  zu Rosindon, durch HCl unter Druck und darauffolgende Behandlung mit  $NH_3$  zu Rosindulin gespalten wird. Mit Quecksilbermercaptid gibt Rosindonchlorid das *Quecksilberchloriddoppelsalz des Äthylthiophenyl-naphtho-phenazoniumchlorids*,  $C_{24}H_{19}N_2SHgCl_2$ , in messingglänzenden, braunen Nadeln. — Vom *Isorosindonchlorid* werden das *Eisenchloriddoppelsalz*, das *Quecksilberchloriddoppelsalz* und das *Rhodanat*,  $C_{23}H_{14}N_2Cl_2S$ , dargestellt. Durch Erhitzen mit W. auf 200 bis  $250^\circ$  wird Isorosindonchlorid in Isorosindon verwandelt, nebenbei entsteht aber etwas *Chlorrosindon*. Besser erhält man noch *Chlorrosindon*,  $C_{22}H_{13}N_2OCl$ , Smp.  $264^\circ$  aus A., Smp.  $268^\circ$  aus Bzl., wenn Isorosindonchlorid mit Alkalien oder alkalisch wirkenden Verbb., wie Natriumacetat oder Natriumphosphat, in Berührung gebracht wird. Mit Anilin bildet Isorosindulinchlorid in alkoh. Lsg. *Phenylisosindulin* (V), identifiziert als *Nitrat*,  $C_{26}H_{20}N_4O_3$ , neben etwas *Chlorphenylisosindulin* (VI),  $C_{26}H_{18}N_3Cl$ , identisch mit der von Kehrman aus Anilido- $\beta$ -naphthochinon und Chlorphenyl-*o*-phenylendiamin gewonnenen Verb. Die Verb. VI entsteht übrigens ausschließlich in wäss. Lsg. Analog werden dargestellt *p-Tolylisosindulin*,  $C_{29}H_{21}N_3$ , violette Täfelchen aus Ligroin, Smp.  $186^\circ$ , und *Chlor-p-tolylisosindulin*,  $C_{29}H_{20}N_3Cl$ , Smp.  $215$  bis  $216^\circ$ . — Durch Einw. von  $PCl_5$  auf *Naphtindon* (*Dinaphtoaposafranon*) entsteht *Naphtindonchlorid* (*Chlorphenyl-naphthazoniumchlorid*),  $C_{26}H_{16}N_2Cl_2$ , rotgelbe Nadeln aus A.-Ä., welches kristallisierende Doppelsalze und das *Nitrat*  $C_{26}H_{16}N_2ClO_3$  liefert. Fro.

D. Hardin. Über die Bildungsreaktionen der Safranine<sup>2)</sup>. — Nach Nietzki lassen sich nicht alle Monamine mit *p*-Amidodiphenyl-

<sup>1)</sup> Ber. 33, 1492—1498. — <sup>2)</sup> Daselbst, S. 1212—1218.

amin zu Safraninen zusammenoxydieren. Vf. untersucht eine ganze Reihe von Monaminen nach einem bestimmten Verfahren auf diese Fähigkeit und analysiert *B*<sub>1</sub>-4-Amino-*B*<sub>2</sub>-4-amino-6-methyl-*B*<sub>3</sub>-methylbenzosafraninnitrat,  $C_{20}H_{21}N_4NO_3$ , und *B*<sub>1</sub>-4-Amino-*B*<sub>2</sub>-4-amino-*B*<sub>3</sub>-3-methylbenzosafraninnitrat,  $C_{19}H_{19}N_4NO_3$ . Diese Untersuchungen ergaben, daß bei Monaminen mit einer Methylgruppe die Safraninbildung durch die Stellung der Methylgruppe nicht beeinflußt wird. Bei Monaminen mit mehr als einer Methylgruppe ist es nötig, daß eine der Methylgruppen in p-Stellung zur Amidogruppe sich befinde. Die übrigen Methylgruppen müssen paarweise in p-Stellung stehen. Ist die Zahl der Methylgruppen ungerade, so kann die übrigbleibende Gruppe jede Stelle besetzen. — Soll ein Safranin aus p-Phenylendiamin und 2 Moll. Monamin dargestellt werden, so kann nach obigen Gesetzmäßigkeiten nur Anilin, o- und m-Toluidin Safranine bilden, da in diesem Falle Indaminbildung vorausgehen muß und diese nur bei der p-Stellung möglich ist. Dies ist in der Tat der Fall: so geben z. B. 1, 2, 5- und 1, 2, 6-Xylidine wohl Indamine, aber nicht Safranine. — Aus salzsaurem Nitrosodimethylanilin und Monamin bilden sich in alkoh. Lsg. gleichfalls Safranine. Vf. findet, daß p-Toluidin bei diesem Verfahren nicht Safranin bildet, wohl aber 1, 2, 5-, 1, 2, 6- und 1, 2, 3-Xylidine. Analysiert werden *B*<sub>1</sub>-4-Dimethylamino-*B*<sub>2</sub>-4-amino-6-methyl-*B*<sub>3</sub>-3-methylbenzosafraninnitrat,  $C_{22}H_{23}N_6O_3$ , und *B*<sub>1</sub>-4-Dimethylamino-*B*<sub>2</sub>-4-amino-3, 6-dimethyl-*B*<sub>3</sub>-2, 5-dimethylbenzosafraninnitrat,  $C_{24}H_{27}N_6O_3$ . Hieraus wird gefolgert, daß die Safraninbildung aus Nitrosodimethylanilin und Monamin ohne Indaminbildung vor sich geht. Aus Nitrosodimethylanilinchlorhydrat und Dimethylanilin entsteht nicht Bindschedlers Violett, sondern *B*<sub>2</sub>-4-dimethylamino-β-4-dimethylaminomethylphenazonium, isoliert als Quecksilberverb.  $C_{22}H_{23}N_4Cl.HgCl_2$ . Fro.

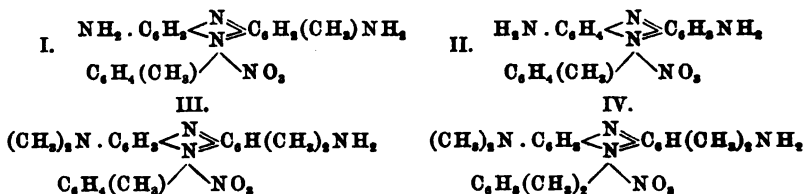
D. Hardin. Über die Reaktion der Bildung der Safranine<sup>1)</sup>. — Über den Mechanismus der Rk. der Safraninbildung ist bisher nur das Schema von Nietzki<sup>2)</sup> aufgestellt, wonach zuerst 1 Mol. p-Diamin und 1 Mol. primäres Monamin Indamin liefern nach der Rk.  $NH_2 \langle \text{Benzolring} \rangle NH_2 + \langle \text{Benzolring} \rangle NH_2.HCl + O_2 = NH_2 \langle \text{Benzolring} \rangle N = \langle \text{Benzolring} \rangle NH.HCl + 2H_2O$ . Dieses Indamin oxydiert sich dann mit 1 Mol. Monamin zum Safranin nach Rk.:



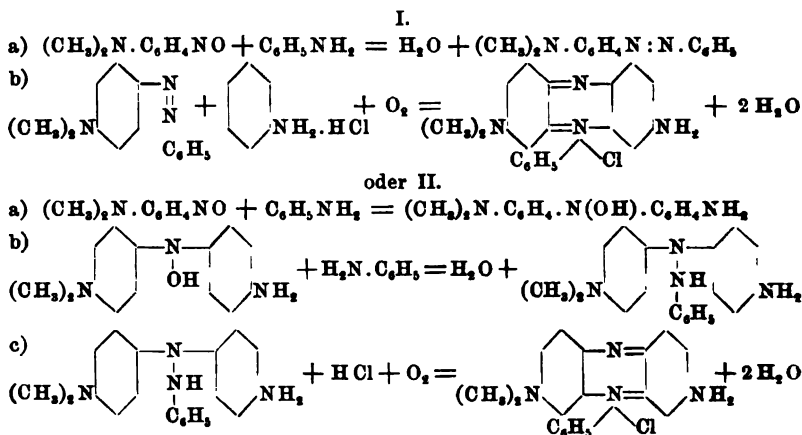
Mit diesem Schema ist aber schwer der Umstand vereinbar, daß die Safraninbildung auch durch die Stellung der Seitenkette bedingt wird, wie schon Nietzki selbst beobachtete. Vf. wiederholte die Beobachtungen von Nietzki über die Safraninbildung aus den Xylidinen und ergänzte sie durch das Studium der Rk. zwischen p-Phenylendiamin + 2 Moll. m-Toluidin, p-Diamidodiphenylamin + 1 Mol. m-Toluidin

<sup>1)</sup> J. russ. phys.-chem. Ges. 32, 309—324. — <sup>2)</sup> Ber. 16, 472; 17, 223; JB. f. 1883, S. 1812; f. 1884, S. 1857.

und p-Diamidodiphenylamin + 1 Mol. Cumidin-(1, 2, 3, 4). Da über den Verlauf der Rk. so wie so kein Zweifel bestehen konnte, analysierte er bloß die Nitrate von *B*<sub>1</sub>-4-Amino-*B*<sub>2</sub>-4-amino-6-methyl-*B*<sub>3</sub>-3-methylbenzosafranin (I) und *B*<sub>1</sub>-4-Amino-*B*<sub>2</sub>-4-amino-*B*<sub>3</sub>-3-methylbenzosafranin (II).



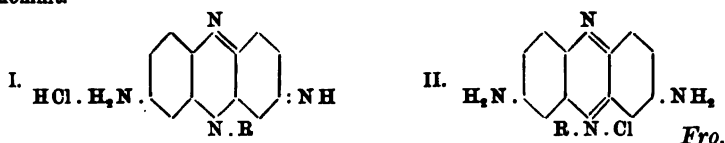
Vf. kommt auf Grund seiner Beobachtungen zum Schluß, daß nicht nur die Stellung, sondern auch die Zahl der Methylgruppen in den Monoaminen eine Rolle spielt. Besitzen die Monoamine bloß eine Methylgruppe, so ist die Stellung derselben ohne Einfluß. Sind aber im Monoamin zwei oder einige CH<sub>3</sub>-Gruppen enthalten, so ist es für die Safraninbildung notwendig, daß eine Gruppe in der p-Stellung stehen soll, die übrigen müssen einander gegenüber die p-Stellung einnehmen. Wenn die Zahl der Gruppen eine ungerade ist, so kann die vom Paar übrigbleibende Gruppe jede beliebige Stellung einnehmen. Daraus folgt, daß bei der Oxydation von p-Phenylendiamin mit 2 Moll. Monoamin die Fälle der Safraninbildung immer seltener werden müssen. Denn von den Xylidinen an beginnend, muß bei der Safraninbildung im Monoamin die p-Stellung durch eine Methylgruppe besetzt sein. In diesem Falle schließt das aber die Möglichkeit der Indaminbildung aus, mithin können nur o- und m-Toluidine bei der Oxydation mit p-Phenylendiamin Safranine liefern. — Vf. untersuchte auch die andere Rk. der Safraninbildung, nämlich die Oxydation der Monoamine durch das HCl-Nitrosodimethylanilin. Auch hier analysierte er bloß zwei Prodd.: das HNO<sub>3</sub>-Salz des *B*<sub>1</sub>-4-Dimethylamino-*B*<sub>2</sub>-4-amino-6-methyl-*B*<sub>3</sub>-3-methylbenzosafranins (III) und das HNO<sub>3</sub>-Salz des *B*<sub>1</sub>-4-Dimethylamino-*B*<sub>2</sub>-4-amino-3,6-dimethyl-*B*<sub>3</sub>-2,5-dimethylbenzosafranins (IV). Vf. kommt zum Schluß, daß für diese Rk. folgende zwei Schemata möglich sind:



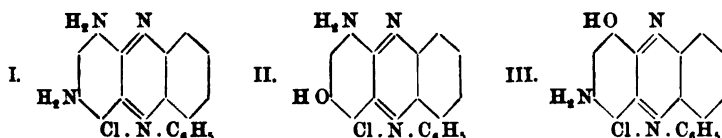
Eine Reihe von Tatsachen spricht für Schema II und gegen Schema I. Vf. hofft die endgültige Entscheidung bei der Fortsetzung seiner Arbeit zu liefern.

Lw.

George F. Jaubert. Über die Diazotierung des Safranins<sup>1)</sup>. — Vf. diazotiert mit  $\frac{1}{10}$ N-Nitrit das Safranin des Handels in Gestalt des einsäurigen roten, des zweisäurigen blauen und des dreisäurigen grünen Salzes und findet, daß sich das Safranin in den beiden ersten Formen nur einmal, in der letzten Form zweimal diazotieren läßt. Hieraus wird geschlossen, daß dem Safranin im einsäurigen wie im zweisäurigen Salz die parachinoide Form I, im dreisäurigen Salz die orthochinoide Form II zukommt.



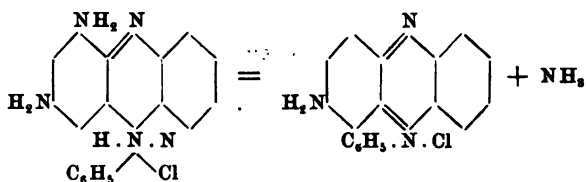
F. Kehrman und Otto Kramer. Über Darstellung und Umwandlungen des Isophenosafrafin<sup>2)</sup>. — Durch Einw. von Pikrylchlorid auf Phenyl-o-phenyldiamin entsteht das Diphenylaminderivat,  $(\text{NO}_2)_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_3 \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ , welches beim Erhitzen 1 Mol. salpetrige Säure verliert und in das bereits bekannte Dinitrophenyldihydrophenazin übergeht. Red. man das obige Diphenylaminderivat mit der berechneten Menge  $\text{SnCl}_2$ , so entsteht Isophenosafrafin (I), schwarzgrüne Nadeln, das durch Kochen mit verd.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  in Isoafraninonchlorid, (II oder III)  $\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{OCl}$ , übergeht. Aus dem Chlorid werden dargestellt das Bichromat,  $(\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O})_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ , violettbraune Flocken, das Nitrat,  $\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O} \cdot \text{NO}_3$ , schwarzbraune Nadeln, und die Anhydrobase,  $\text{C}_{18}\text{H}_{13}\text{N}_2\text{O}$ , Smp. 310 bis 315° unter Zers.



Wird Isophenosafrafin mit überschüssigem  $\text{SnCl}_2$  red., so entsteht das kanariengelbe Zinndoppelsalz des Leukoisoafranins, welches ein unbeständiges Acetylderivat liefert. Das Acetylleukoisoafranin wird leicht durch  $\text{FeCl}_3$  zu Monoacetylisophenosafrafin oxydiert, dessen Chlorid,  $\text{C}_{20}\text{H}_{17}\text{N}_4\text{OCl}$ , das Platindoppelsalz,  $(\text{C}_{20}\text{H}_{17}\text{N}_4\text{OCl})_2\text{PtCl}_4$ , liefert und mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat in das Chlorid des Diacetylderivates übergeführt wird, dessen Platindoppelsalz,  $(\text{C}_{22}\text{H}_{19}\text{N}_4\text{O}_2\text{Cl})\text{PtCl}_4$ , analysiert wird. Beide Acetylverb. können durch verd.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  zu Isophenosafrafin verseift werden. Bei der Behandlung mit  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{NH}_3$  oder Anilin verwandelt sich das Zinndoppelsalz der Leukobase merkwürdigerweise in Aposafrafin, ein Vorgang, den Vf. folgendermaßen formulieren:

<sup>1)</sup> Bull. soc. chim. [3] 23, 178—182; Compt. rend. 130, 661—663. —

<sup>2)</sup> Ber. 33, 3074—3081.



und zu der Rk. von Anilin auf Naphtochinon in Beziehung setzen. Da die Überführung von Aposafrafin in *Phenosafranin* bereits durchgeführt ist, so ist nun eine durchsichtige Synthese des *Phenosafranins*, ausgehend von Pikrylchlorid und Phenyl-o-phenylendiamin, gegeben. *Fro.*

Farbwerke vorm. Meister, Lucius u. Brüning in Höchst a. M. Verfahren zur Darstellung blauer, basischer wasserlöslicher Farbstoffe. [D. R.-P. Nr. 108 497]<sup>1)</sup>. — Durch Einw. von diazotiertem Safranin (2 Mol.) in neutraler, saurer oder NH<sub>3</sub>-Lsg. auf  $\beta$ -Naphtol erhält man blaue, basische wasserl. Farbstoffe. Ausgeführt wurde das Verfahren unter Anwendung von *Phenosafranin*, *Safranin G extra*, erhalten durch Oxydation eines Gemisches von p-Toluyldiamin, Anilin und Toluidin, *Safranin B*, erhalten durch Oxydation von p-Toluyldiamin und Toluidin. Die so erhaltenen Farbstoffe sind die Chlorhydrate einer wasserunl. Farbbase. Sie sind in W. und A. mit blauvioletter, in konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> mit brauner Farbe l. und färben sowohl ungebeizte als auch mit Tannin und Brechweinstein gebeizte Baumwolle, sowie Halbwolle echt blau. Sie besitzen vor den bereits bekannten blauen wasserl. Farbstoffen aus Safranin und Naphtol eine vorzüglichere Löslichkeit und eine größere Klarheit des Tones. *Oett.*

Emerique Charles Szarvasy. Elektrolytische Darstellung von Indulinfarbstoffen<sup>2)</sup>. — Der Inhalt dieser Arbeit deckt sich im wesentlichen mit dem der nachstehenden Mitteilung. *Fro.*

E. C. Szarvasy. Elektrolytische Darstellung von Indulinfarbstoffen<sup>3)</sup>. — Um sekundäre Rkk., die durch Lösungsmittel verursacht werden können, zu vermeiden, hat Vt. *Anilinhydrochlorid* in geschmolzenem Zustande elektrolysiert. Das Salz befindet sich in einem als positive Elektrode dienenden Graphittiegel, während als negative Elektrode ein kleinerer Graphittiegel Verwendung findet, der mittels Gips an einem Glasrohr, welches als Achse dient, befestigt ist. Um diese Achse dreht sich diese negative Elektrode, während ein durch das Glasrohr geführter, mit der Innenwand des kleineren Graphittiegels in Verbindung stehender Draht den Strom zuführt. Der äußere Graphittiegel wird mittels eines untergesetzten Brenners auf einer konstanten Temperatur gehalten und der innere Tiegel mittels eines Motors während der Elektrolyse langsam gedreht. Die aktive Oberfläche der Anode ist etwa zweimal so groß als jene der Kathode, um eine von der Kathode bewirkte Reduktion des Endprod. möglichst herabzudrücken. Nach beendeter Elektrolyse wurde die Schmelze in W. gegossen, nach Zusatz von NaOH das Anilin abgetrieben und der mit W. und Ä. gewaschene Farbstoff mit Methyl-A. extrahiert. Hierbei bleibt Anilinschwarz sowie von den Elektroden

<sup>1)</sup> Patentbl. 21, 362. — <sup>2)</sup> Chem. Soc. J. 77, 207—212. — <sup>3)</sup> Zeitschr. Elektrochem. 6, 403—407.



stammender Graphit ungelöst. Der alkoh. Auszug enthält mehrere Farbstoffe, deren Trennung sehr schwierig ist. Gemäß den vom Vf. angestellten Rkk. liegen Chlorhydrate von Farbbasen vor, und zwar sind es *Indulinfarbstoffe*, die bei der genannten Rk. entstehen. Bei 0,8 Amp. ist die Ausnutzung des Stromes am besten. Die günstigste Temperatur ist 160°. Bei kleiner Stromdichte und niedriger Temperatur konnte *Indulin* und *B<sub>2</sub>-4-Anilidoindulin* nachgewiesen werden, bei höherer Stromdichte und 160° entstand *Indulin 6 B*. Der Vorgang wird vom Vf. so erklärt, daß durch das bei der Elektrolyse von salzsaurem Anilin auftretende Chlor Azotierung eintritt. Werden nun gewisse Versuchsbedingungen eingehalten, so entstehen, indem die gebildeten Azoverbb. mit Anilinchlorhydrat reagieren, *Azophenin* und schließlich Indulinfarbstoffe.

Tr.

Walther Löb. Über die elektrolytische Darstellung indulinartiger Farbstoffe<sup>1)</sup>. — Vf. berichtet in einer vorläufigen Mitteilung über die Darst. von indulinartigen Farbstoffen, die sich durch reduzierende Wirkung des elektrischen Stromes gewinnen lassen. Vf. löst in einem Gemisch aus 2 Tln. Anilin und 1 Tl. wäss. rauchender HCl aromatische Nitrokörper und unterwirft eine solche Lsg. eines Nitroprod. der kathodischen Einw. bei Zimmertemperatur. Der Nitrokörper wird hierbei bis zu der Phase red., die eine Kondensation mit dem überschüssigen Amin gestattet. Bei Wahl geeigneter Ausgangsprodd. sind solche Kondensationsprodd. *indulinartige Farbstoffe*, die, weiter red., in Leukoverbb. übergehen. Letztere geben mit Luft-O wieder die Farbstoffe. Azophenin konnte als Zwischenprod. nicht beobachtet werden. Die Rk., welche mit verschiedenen aromatischen Nitroprodd. sich ausführen läßt, ist demnach eine allgemeine. Den Nitroprodd. analog verhält sich das Nitrosodimethylanilin. Bei *p-Nitrophenol* entsteht *Dianilinochinonanil*,  $(\text{NH}\cdot\text{C}_6\text{H}_5)_2\cdot\text{C}_6\text{H}_4\text{O}(\text{N}\cdot\text{C}_6\text{H}_5)$ .

Tr.

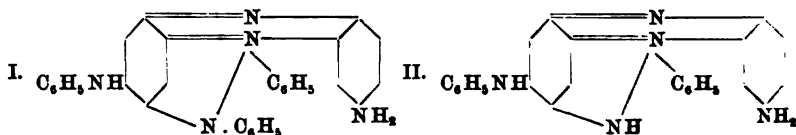
Walther Löb in Bonn. Verfahren zur Darstellung neuer Farbstoffe auf elektrischem Wege. [D. R.-P. Nr. 116336]<sup>2)</sup>. — Aromatische Nitrokörper werden mit einer aromatischen Base und deren salzsaurem Salz zusammengebracht und der reduzierenden Einw. des elektrischen Stromes unterworfen. So erhält man aus Anilin, salzsaurem Anilin und *p*-Nitrophenol durch die Einw. des elektrischen Stromes und darauf folgendes Übersättigen mit HCl einen braunen Niederschlag, welcher durch Behandlung mit  $\text{NH}_3$  die freie Base liefert. Aus A. kristallisiert dieselbe in bronzebraunen, glänzenden Blättchen, Smp. 196 bis 197°. Das Prod. ist ll. in  $\text{CHCl}_3$ , etwas schwerer l. in Ä., schwer l. in A., unl. in W.; konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  oder HCl löst mit rotvioletter Farbe. Die Farbstoffe sind den Indulinen und Nigrosinen ähnlich. Die Ausfärbungen werden nach den für die spritlöslichen und wasserunl. Induline gegebenen Vorschriften ausgeführt.

Oett.

Otto Fischer und Eduard Hepp. Über den Abbau der Induline der Amidoazobenzolschmelze<sup>3)</sup>. — Dem ll. blauvioletten Farbstoff, der bei kurzer Dauer der Schmelze entsteht, kommt nicht die Formel  $\text{C}_{24}\text{H}_{18}\text{N}_4$  zu, die ihm Homolka und Vf. früher zugeschrieben haben,

<sup>1)</sup> Zeitschr. Elektrochem. 6, 441—442. — <sup>2)</sup> Patentbl. 21, 1610. — <sup>3)</sup> Ber. 33, 1498—1503.

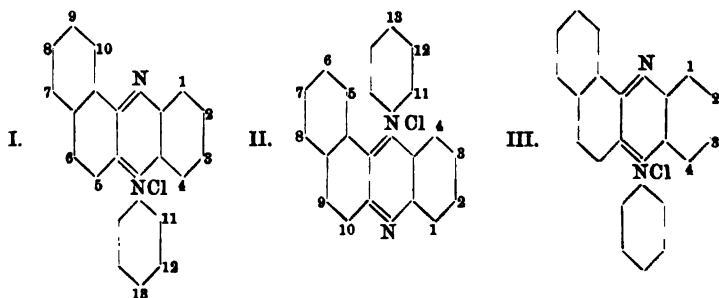
sondern die Formel I,  $C_{30}H_{22}N_5$ , eines *Anilidomauveins* oder *Anilidophenylphenosafranins*. Beweise für diese Formel sind die folgenden Rkk. Die Verb. I kann über die Diazverb. in *Anilidophenylaposafranin*,  $C_{30}H_{22}N_4$ , übergeführt werden. Das Indulin,  $C_{30}H_{22}N_5$ , gibt mit verd.  $H_2SO_4$  *Dioxyaposafranin* oder *Monoxyaposafranin*. Das Indulin,  $C_{30}H_{22}N_5$ , gibt mit  $NH_3$  und  $NH_4Cl$  bei 180 bis 140° im Rohr *Anilidophenosafranin* (II),  $C_{24}H_{19}N_5$ , Smp. 158° aus Pyridin, dessen *Sulfat*,  $(C_{24}H_{19}N_5)_2H_2SO_4$ , und *Chlorhydrat*,  $C_{24}H_{19}N_5 \cdot HCl$ , analysiert wurden und das über die Diazverb. in *Anilidoaposafranin*,  $C_{24}H_{18}N_4$ , Smp. 203 bis 204°, übergeführt werden kann.



Vom Indulin werden die folgenden Salze dargestellt und analysiert: *Chlorhydrat*,  $C_{30}H_{22}N_5 \cdot HCl + \frac{1}{2} H_2O$ ; *Nitrat*,  $C_{30}H_{22}N_5 \cdot HNO_3 + H_2O$ ; *Bromhydrat*,  $C_{30}H_{22}N_5Br$ ; *Jodhydrat*,  $C_{30}H_{22}N_5J$ ; *Sulfat*, bei 140° getrocknet,  $(C_{30}H_{22}N_5)_2H_2SO_4$ . Die Analyse der früher beschriebenen Acetyl-, Benzyliden- und Oxybenzylidenverb. stimmen gleichfalls für die neue Formel.

Fro.

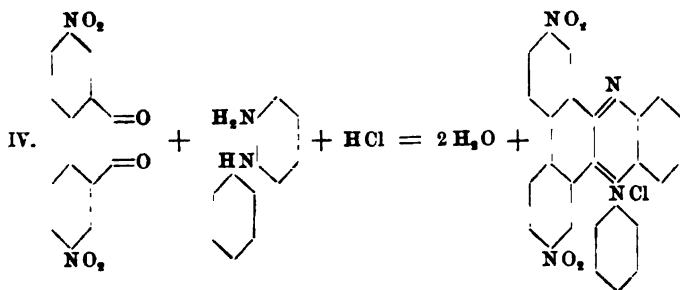
S. W. Kikina. Über Nitro- und Aminoflavinduline<sup>1)</sup>. — Bei den Monoamidoderivaten des Phenylnaphtophenazoniums (I) und Phenylisophtophenazoniums (II) ist die Stellung der  $NH_2$ -Gruppe von außerordentlicher Bedeutung für die Farbe der Verb.



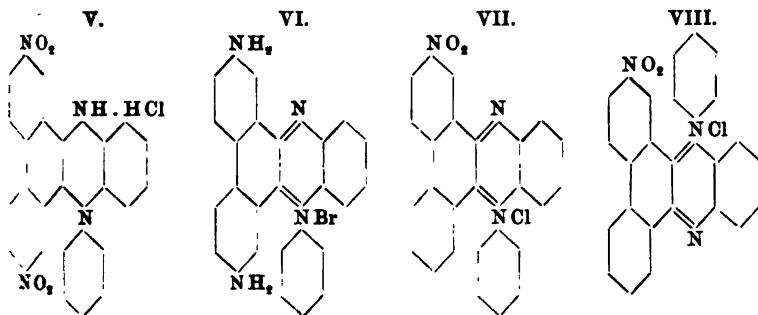
Nimmt sie die p-Stellung zum Azinstickstoff ein, z. B. bei I 3 oder 6, bei II 3, so werden rote Farbstoffe erhalten. Nimmt sie aber die p-Stellung zum Azoniumstickstoff ein, z. B. bei I 13 oder 2, bei II 13, 2 oder 9, so erhält man blaue und violette Farbstoffe. Die Ggw. anderer  $NH_2$ -Gruppen im Kern, welcher unmittelbar nur an den N gebunden ist, spielt dabei eine geringe Rolle. So ist die Farbe einer Diamidverb., in der die beiden  $NH_2$ -Gruppen in I die Stellungen 6 und 13 einnehmen, derjenigen des Monamids (I) 6 ähnlich. Man kann diesen Kern sogar ganz entfernen, wie z. B. bei den Safraninen durch  $CH_3$  ersetzen, ohne große Veränderungen der Färbung herbeizuführen. Dieselben Regelmäßigkeiten werden auch bei den Flavindulinen beobachtet. So

<sup>1)</sup> J. russ. phys.-chem. Ges. 32, 170—186.

sind z. B. für das Flavindulin (III) Monoamidoderivate mit der Stellung der Amidogruppe in 3 und 2 bekannt. Der erstere ist violettrot, das zweite blaviolett. Die vorliegende Untersuchung wurde ausgeführt, um den Einfluß der  $\text{NH}_2$ -Gruppen, welche sich in einem der Phenanthrenkerne befinden, die mit dem N nicht unmittelbar verbunden sind, festzustellen. Für die Synthese ging der VI. vom Nitro- und Dinitrophenanthrenchinon aus, die leicht beim Nitrieren des Phenanthrenchinons erhalten werden.



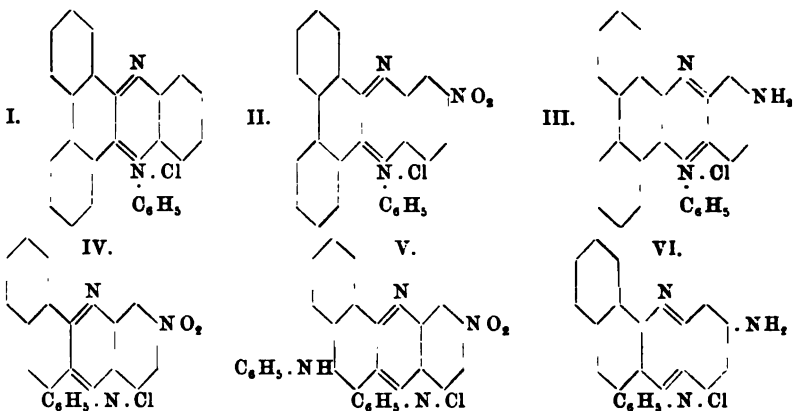
Diese  $\text{NO}_2$ -Derivate kondensieren sich leicht mit dem HCl-Phenyl-o-phenyldiamin, wobei sich Nitro- und Dinitroflavinduline bilden, welche bei der Reduktion die entsprechenden Amidoderivate liefern. — Beim Erhitzen von Phenanthrenchinon mit einem Gemisch aus gleichen Voll.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  und  $\text{HNO}_3$  während  $\frac{1}{4}$  Stde. bildete sich ein *Mononitrophenanthrenchinon*,  $\text{C}_{14}\text{H}_9\text{O}_2(\text{NO}_2)$ , Smp. 161 bis 162°, und ein *Dinitrophenanthrenchinon*,  $\text{C}_{14}\text{H}_8\text{O}_2(\text{NO}_2)_2$ , Smp. 278 bis 280°. Das Verhältnis der gebildeten Mengen der beiden Prodd. hängt von der Dauer des Erhitzens ab. Es ist anzunehmen, daß im Dinitroderivat die beiden  $\text{NO}_2$ -Gruppen in p-Stellung zur Brücke, welche beide Benzolkerne verbindet, stehen, woraus folgt, daß auch im Mononitroderivat die  $\text{NO}_2$ -Gruppe die p-Stellung einnimmt. Beim Stehenlassen von diesem Dinitrophenanthrenchinon mit dem HCl-Phenyl-o-phenyldiamin unter Eisessig während einiger Tage entsteht nach der Rk. IV das *Dinitroflavindulin*, prismatische, citronengelbliche Kriställchen, ll. in W., schwer in kaltem A.



Durch  $\text{SnCl}_2$  und HCl wird es red., wobei sich zuerst ein Zwischenprod. (V) bildet. Erst bei weiterem Erwärmen mit  $\text{SnCl}_2$  und HCl werden auch beide  $\text{NO}_2$ -Gruppen red. und das Sn-Doppelsalz der Leukobase erhalten, welche durch  $\text{FeCl}_3$  zum Farbstoff oxydiert wird, der als *Br-Verb.* (VI) abgeschieden wurde. Dicke, dunkelgrüne Prismen, in W. und A.

nicht besonders II. Aus dem Bromid wurde durch  $K_2Cr_2O_7$  das *Bichromat*,  $[C_{26}H_{16}(NH_2)_2N_2]_2Cr_2O_7$ , erhalten. — Das Mononitrophenanthrenchinon, Smp. 161 bis 162°, reagiert mit Phenyl-o-phenyldiamin noch leichter. Nach zwei Tagen ist die Rk. bei gewöhnlicher Temperatur vollendet. Dem entstehenden *Mononitroßavindulin*,  $C_{26}H_{16}(NO_2)N_2Cl$ , gelbbraune Prismen, II. in A. und W., unl. in Ä., kann, wenn sich die  $NO_2$ -Gruppe in der p-Stellung befindet, entweder die Formel VII oder VIII zukommen. Die wäss. Lsg. des Chlorids gibt ein flockiges, gelbrotes *Bichromat*,  $[C_{26}H_{16}(NO_2)N_2]_2Cr_2O_7$ , das allmählich kristallinisch wird. Ebenso scheidet sich das *Chloroplatinat*,  $[C_{26}H_{16}(NO_2)N_2Cl]_2 \cdot PtCl_4$ , zuerst flockig ab und geht allmählich in rotgelbe Kristalle über. Durch Reduktion mit  $SnCl_2$  und  $HCl$  beim Erwärmen geht die  $NO_2$ -Gruppe in  $NH_2$  über, und man erhält das *Monoaminoßavindulin*, dessen *Bromid*,  $C_{26}H_{16}(NH_2)N_2Br$ , lange, dunkelgrüne Nadeln, in W. mit braungrüner Farbe l. ist. Aus dem Bromid wurde das *Bichromat*,  $[C_{26}H_{16}(NH_2)N_2]_2Cr_2O_7$ , dargestellt, das sich zuerst flockig abscheidet und dann kristallinisch wird. — Zuletzt werden noch in einer Tabelle die Resultate der spektroskopischen Untersuchung der erhaltenen Farbstoffe zusammengestellt. *Lit.*

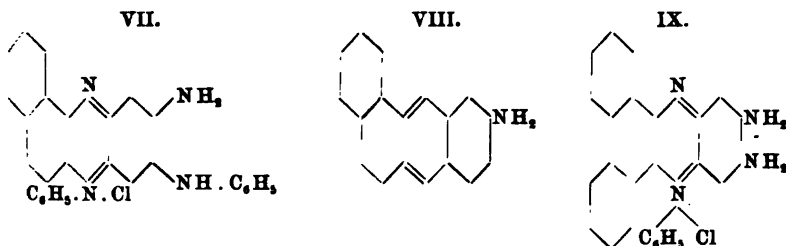
F. Kehrman. Über den Platzwechsel der orthochinoiden Doppelbindungen in den Azoniumkörpern und dessen Ursachen. II. Mitteilung. A. Über Nitro- und Aminßavinduline, mit M. Stoffel. B. Über das Verhalten des 2-Nitrophenylnaphthophenazoniums und des entsprechendenamins gegenüber der substituierenden Wirkung der Aminbasen, mit Ch. Valencien<sup>1)</sup>. — Flavindulin (I) wird nur schwierig in p-Stellung zum dreiwertigen Stickstoff durch Amine substituiert. *Nitroßavindulin* (II) wird gar nicht von Aminen substituiert. *Amidoßavindulin* (III) wird leicht von Aminen an derselben Stelle wie Flavindulin selbst angegriffen.



Vf. nimmt an, daß im Nitroßavindulin die chinoiden Doppelbindungen auf der substitutionsunfähigen Seite des Phenanthrenrestes festgehalten würden, daß dieselben aber im Aminßavindulin nach der Benzolseite verlegt seien. — Der Zusammenhang zwischen der Lage der Doppelbindungen und der Substituierbarkeit zeigt sich noch besser in den

<sup>1)</sup> Ber. 33, 395—411.

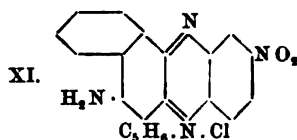
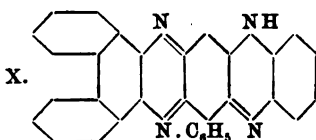
folgenden Beispielen. 2-Nitrophenylnaphtophenazonium (IV) wird durch Anilin im Naphtalinkern substituiert und liefert Verb. V, 2-Amidophenyl-naphtophenazonium (VI), das Isomere des Rosindulins wird dagegen im Benzolkern substituiert und liefert Verb. VII. Zu der stabilen Amino-verb. VI existiert übrigens noch ein labiles Isomeres (VIII), welches von Aminen nicht direkt, sondern erst nach vorausgegangener Umwandlung in VI substituiert wird.



Vf. polemisiert im folgenden gegen die Formeln, welche Arthur G. Green<sup>1)</sup> aufgestellt hat. — Nitro-o-aminodiphenylaminchlorhydrat wird mit Phenanthrenchinon in Eisessigsg. gepaart und liefert das Chlorid des 2-Nitroﬂavindulins (II), rotbraune Nadelchen. Analysiert werden die folgenden Salze: Nitrat,  $C_{26}H_{16}N_4O_5$ ; Platindoppelsalz,  $(C_{26}H_{16}N_4O_5)_2PtCl_6$ ; Bichromat,  $(C_{26}H_{16}N_4O_5)_2Cr_2O_7$ . Durch  $SnCl_2$  und  $HCl$  wird das Nitroﬂavindulin bis zur Leukobase des 2-Aminoﬂavindulins (III) red., letzteres durch  $FeCl_3$  wiederhergestellt, liefert die Salze Chlorid,  $C_{26}H_{18}N_4Cl$ , Nitrat,  $C_{26}H_{18}N_4NO_3$ , Platindoppelsalz,  $(C_{26}H_{18}N_4)_2PtCl_6$ , und Bichromat,  $(C_{26}H_{18}N_4)_2Cr_2O_7$ . Amine substituieren das 2-Aminoﬂavindulin (III) alle an derselben Stelle. So entsteht mit  $NH_3$  das 2,3-Diaminoﬂavindulin (IX) in schlechter Ausbeute, mit Methylamin 2-Amino-3-methylaminoflavindulinchlorid,  $C_{27}H_{21}N_4Cl$ , und aus diesem das Nitrat,  $C_{27}H_{21}N_4NO_3$ , mit Dimethylamin 2-Amino-3-dimethylaminoflavindulinchlorid,  $C_{28}H_{23}N_4Cl$ , und aus diesem das Nitrat,  $C_{28}H_{23}N_4NO_3$ , das Platindoppelsalz,  $(C_{28}H_{23}N_4)_2PtCl_6$ , und das Bichromat,  $(C_{28}H_{23}N_4)_2Cr_2O_7$ , mit Anilin 2-Amino-3-anilinoﬂavindulinchlorid,  $C_{32}H_{23}N_4Cl$ , und aus diesem die anhydrierte Base,  $C_{32}H_{23}N_4$ , Smp. 290°. Sämtliche vier Basen, am besten die Anilinbase, geben mit o-Phenyldiamin und Benzoesäure Phenylphenanthrophenofluorindin (X), dessen Chlorhydrat,  $C_{32}H_{21}N_4Cl$ , analysiert wird. — Entazotiert man 2-Nitrosindulin (XI), so erhält man 2-Nitrophenylnaphtophenazoniumchlorid (IV), welches durch  $NH_3$  in 2-Nitrosindulin (XI) zurückverwandelt wird und mit Anilin die bereits bekannte Verb. V liefert. — Das Zinndoppelsalz des 2-Aminophenylnaphtophenazoniums (VI) liefert mit Dimethylamin 2-Amino-3-dimethylaminophenylnaphtophenazoniumsalze, das Nitrat,  $C_{24}H_{21}N_4NO_3$ , das Bichromat,  $(C_{24}H_{21}N_4)_2Cr_2O_7$ , und das Platindoppelsalz,  $(C_{24}H_{21}N_4)_2PtCl_6$ , mit Anilin 2-Amino-3-anilinoﬂavindulinchlorid (VII),  $C_{28}H_{21}N_4Cl$ , und über dieses die Anhydrobase,  $C_{28}H_{20}N_4$ . Bei der Reduktion der Nitroverb. (IV) nach dem früher beschriebenen Verfahren entstehen Prodd., die in W. mit schmutzig vio-

<sup>1)</sup> Ber. 32, 3155; JB. f. 1899, S. 2379.

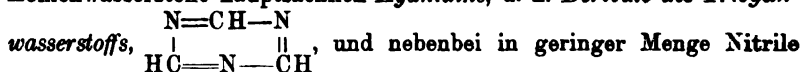
letter, in A. mit blauer Farbe l. sind und mit Dimethylamin momentan ohne Veränderung bleiben. Vf. erteilt dieser Verb. die Formel VIII.



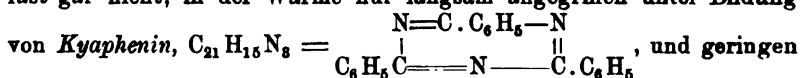
Wird die Reduktion bei Vermeidung jeder Temperaturerhöhung durchgeführt, so entsteht das Prod. VI, l. in W. und A. mit rotvioletter Farbe, welches mit Aminen sofort reagiert. Beide Basen geben dieselbe Acetylverb., deren Nitrat,  $C_{24}H_{18}N_3O.NO_3$ , analysiert wird. Fro.

### Tri- und Tetrazine.

R. Scholl und W. Nörr. Über die Einwirkung von Bromcyan und Aluminiumchlorid auf Benzolkohlenwasserstoffe und Phenoläther <sup>1)</sup>. — Beim Einleiten von Chlorcyan in Bzl. bei Ggw. von  $AlCl_3$  nach Friedel-Crafts <sup>2)</sup> entsteht Benzonitril,  $C_6H_5CN$ , nur in geringer Menge, da sich das Chlorcyan größtenteils zu Cyanurchlorid polymerisiert. Bromcyan, nach Scholl dargestellt <sup>3)</sup>, bildet bei der Einw. auf aromatische Kohlenwasserstoffe hauptsächlich Kyanidine, d. h. Derivate des Tricyanwasserstoffs,



und Bromarylen. Nur bei Anisol, und das gilt wahrscheinlich auch für die anderen Phenoläther, hat sich das Kyanidin nach diesem Verfahren nicht bilden lassen, sondern es wurden Anisnitril und *p*-Bromanisol in größerer Menge erhalten. Benzol wird, im Gegensatz zu seinen Homologen von Bromcyan in Ggw. von  $AlCl_3$  in der Kälte fast gar nicht, in der Wärme nur langsam angegriffen unter Bildung



Mengen Brombenzol und Benzonitril.  $AlCl_3$  wirkt sowohl auf Bromcyan als auch auf Benzonitril allein polymerisierend ein, doch sind die Ausbeuten gering; an Cyanurbromid immerhin zehnmal so groß als an Kyaphenin. Toluol reagiert leichter als Bzl. und wurde daher mit  $CS_2$  verd. angewandt. Eine Lsg. von 5,7 g Bromcyan in 5 g Toluol und 5 g  $CS_2$  ergab beim Eintragen von 7 g  $AlCl_3$  als Hauptprod. 3,3 g Roh-*p*-kyantolin. *p*-Kyantolin aus einem heißen Gemisch von 2 Tln. Toluol und 1 Tl. A., unter Anwendung von Tierkohle umkristallisiert, liefert farblose, seideglänzende Nadeln, welche gegen  $270^\circ$  sintern und bei  $275$  bis  $276^\circ$  schm. Durch Einw. von Bromcyan und  $AlCl_3$  auf *o*-, *m*- und *p*-Xylol entstehen die entsprechenden Kyanxyline. 5 g *o*-Xylol, in 5 g  $CS_2$  gelöst, wurden mit 5 g Bromcyan und 6,3 g  $AlCl_3$  zur Rk. gebracht. Es entsteht ein Kyan-*o*-xylol (Tri-*o*-xylilkyanidin,  $CH_3 : CH_3 : CN 1 : 2 : 4$ ).

<sup>1)</sup> Ber. 33, 1052—1058. — <sup>2)</sup> Ann. chim. phys. [8] 1, 528. — <sup>3)</sup> Ber. 29, 1822; vgl. JB. f. 1896, S. 945.

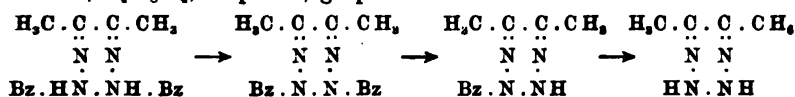


Kleine Nadelchen aus Bzl., die bei 204° sintern und bei 210° unter Zers. schm. In der gleichen Weise wurde aus m-Xylol *Kyan-m-xylol* (*Tri-m-xylolkyanidin*,  $\text{CH}_3 : \text{CH}_3 : \text{CN} = 1 : 3 : 4$ ) erhalten. Farblose Blättchen aus Aceton, Smp. 154 bis 155°. Wie beim Toluol, so greift auch beim o- und m-Xylol der Kyanidrest des Cyanurbromids in die Parastellung zu einer Methylgruppe ein. Dementsprechend konnten p-Xylol und Cymol mit Bromcyan nicht zur Rk. gebracht werden. Durch mehrständiges Erhitzen eines Gemisches von 49 g BrCN, 50 g Anisol und 62 g  $\text{AlCl}_3$  auf 30 bis 65° entstanden geringe Mengen eines Harzes und 40 g eines gelben Öles, aus dem 20 g *p*-Bromanisol, Br.  $\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_3$ , und 2 g *Anisnitril*,  $\text{CH}_3 \cdot \text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CN}$  (Nadeln aus Ligroin, Smp. 58 bis 59°), isoliert werden konnten.

Bsch.

H. v. Pechmann und Wilhelm Bauer. Über das benachbarte Dihydrotetrazin (Osotetrazin<sup>1</sup>). — Diphenylosazone verlieren, wie v. Pechmann gezeigt hat, bei der Oxydation zwei Wasserstoffatome und gehen in Verbb. über, die früher *Osotetrazone* genannt wurden, jetzt aber nach dem Vorschlage von Brühl *Osotetrazine* heißen sollen. Um zu den einfachsten Osotetrazinen zu gelangen, haben Vff. schon verschiedene Versuche angestellt. So wurde zunächst das *Methyl-dip-äthoxydiphenylosotetrazin* (I), Smp. 116°, dargestellt, ließ sich aber nicht in der gewünschten Weise aboxydieren. Ferner wurden aus 1,2,5-Hydrazinsalicylsäure *Methylglyoxalsalicylsäureosazon*, Smp. 192°, und *Acetylpropionysalicylsäureosazon*, Smp. 202°, hergestellt, lieferten aber nicht die gewünschten Osotetrazine. Auch das *p-Dioxydiphenylosazon des Diacetyls*, Smp. 178°, bereitete Schwierigkeiten bei der Tetrazinumwandlung. Endlich kam man folgendermaßen zum Ziel. Das *Dibenzoylosazon des Diacetyls*, Smp. 286 bis 287°, wird durch Ferricyankali zum *Dimethyldibenzoylosotetrazin*, Smp. 140°, oxydiert und dieses durch HCl erst in *Dimethylbenzoylosotetrazin*, Smp. 95°, und dann in *Dimethylosotetrazin*, C<sub>8</sub>H<sub>8</sub>N<sub>4</sub>, Smp. 95°, gespalten.

$$\text{I.} \quad \begin{array}{c} \text{H}_2\text{C.C.OH} \\ | \quad | \\ \text{N} \quad \text{N} \end{array}$$

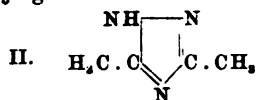
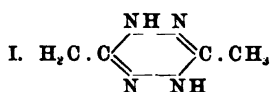
$$\text{H}_2\text{C}_2\text{O.H.C}_2\text{.N.N.C}_2\text{H}_4\text{.OC}_2\text{H}_5$$


Das Dimethylisotetrazin liefert mit  $\text{HgCl}_2$  eine Verb., Smp. 146 bis  $147^\circ$ , red. Fehlingsche Lsg. und Silberoxyd und ist beständig gegen Säuren. Fro.

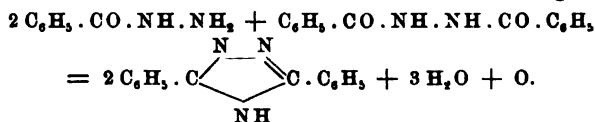
Oswald Silberrad. Beiträge zur Chemie der Hydrotetrazine und Triazole<sup>2)</sup>. — Durch Erhitzen von Diacetanilid mit Hydrazinhydrat auf 260° während 4 Stdn. entsteht neben Anilin das von Pellizari bereits beschriebene *sym. 3,6-Dimethyldihydrotetrazin* (I),  $C_4H_8N_4$ , Smp. 196°, Sdp. über 260°, dessen *Chlorhydrat*,  $C_4H_8N_4Cl$ , bei 232° schm. Durch Natriumamalgam wird diese Verb. nur wenig angegriffen, durch Benzoylchlorid und NaOH in Dibenzoylhydrazid und Acetat gespalten. Werden Stickstoffoxyde in die Lsg. des Dimethyldihydrotetrazins geleitet, so entsteht wahrscheinlich zunächst ein Dinitrosamin, welches sich aber

<sup>1</sup>) Ber. 33, 644—646. — <sup>2</sup>) Chem. Soc. J. 77, 1185—1191.

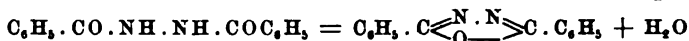
sofort unter Abgabe von Stickstoff zers. und so in *Dimethyltriazolnitrat*,  $C_4H_8O_3N_4$ , Smp.  $125^\circ$ , übergeht. Aus dem Nitrat wird durch Versetzen mit Natriumäthylat und dann mit HCl das *Hydrochlorid*,  $C_4H_8N_3Cl$ , Smp.  $199^\circ$ , und aus diesem durch  $Ag_2O$  *3,5-Dimethyl-1,2,4-triazol* (II),  $C_7H_7N_3$ , Smp.  $142^\circ$ , Sdp.<sub>762</sub>  $258^\circ$ , erhalten. Dasselbe Triazol (II) entsteht durch 4stündiges Erhitzen von Acetylhydrazin und Acetamid auf  $220^\circ$  und liefert die *Silberverb.*  $C_4H_6N_3Ag$ .



Wird Benzoylhydrazin mehrere Stunden auf  $260^\circ$  erhitzt, so entstehen eine ganze Reihe Prodd. In erster Phase bildet sich wahrscheinlich  $\alpha\beta$ -Dibenzoylhydrazin und reagiert dann weiter mit Benzoylhydrazin unter Bildung von *3,5-Diphenyl-1,2,4-triazol*,  $C_{14}H_{11}N_3 \cdot H_2O$ , Smp.  $188^\circ$ , welches wasserfrei bei  $192^\circ$  schm., sich in Alkalien löst und durch Säuren wieder gefällt wird. Diese Rk. verläuft nach der Gleichung:

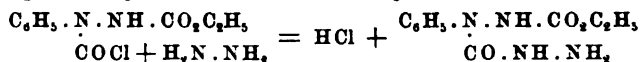


Der bei dieser Rk. abgespaltene Sauerstoff oxydiert Benzoylhydrazin zu *Benzonitril*:  $2 C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot NH_2 + O = 2 C_6H_5 \cdot CN + 3 H_2O + N_2$ . Dibenzoylhydrazin verliert ferner bei der Rk. W. und liefert so *Diphenyldiazoxol*,  $C_{14}H_{10}ON_2$ , unl. in Alkalien und Säuren, l. in A., Smp.  $140^\circ$ :

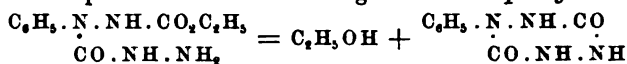


Endlich entsteht auch *sym. 3,6-Diphenyldihydrotetrazin* (III),  $C_{14}H_{12}N_4$ , l. in HCl, Smp.  $263^\circ$ , bereits von Pinner beschrieben. Das Diphenyldihydrotetrazin entsteht übrigens ausschließlich und beinahe quantitativ, wenn Benzoylhydrazin in Ggw. von Hydrazinhydrat auf  $230^\circ$  erhitzt wird. — Beim Erhitzen von  $\alpha\alpha$ -Dibenzoylhydrazin konnte nur Benzanilid isoliert werden. Fro.

M. Busch und C. Heinrichs. Umwandlung von Tetrazin- in Triazolderivate <sup>1)</sup>. — Die vorliegende Mitteilung ist veranlaßt durch die Arbeit von Hantzsch und Silberrad <sup>2)</sup>. Das  $\alpha$ -Carbonylchlorid des *Phenylcarbazinsäureäthylesters* vereinigt sich mit Hydrazin zu dem unbeständigen *Phenylcarbazidcarbonsäureäthylester*:



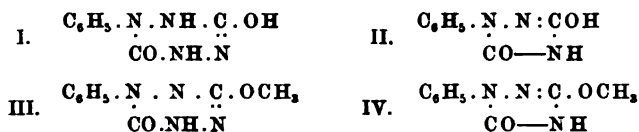
Der letztere spaltet leicht A. ab und geht in *Monophenylurazin* über:



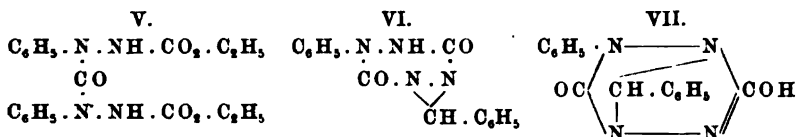
Da das Monophenylurazin sich wie eine einbasische Säure verhält, so bevorzugen Vff. für dasselbe eine tautomere Formel, und zwar Formel I,

<sup>1)</sup> Ber. 33, 455—463. — <sup>2)</sup> Daselbst, S. 58; dieser JB., S. 909.

weil der Körper keine Neigung zeigt, in eine Azoverb. überzugehen. Während das Diphenylurazin durch salpetrige Säure in ein Nitrosamin übergeführt wird, verwandelt sich das Monophenylurazin mit diesem Reagens in das bereits von Pinner dargestellte *Phenylurazol* (II).



Daß in der Tat dem Monophenylurazin die Urazinformel I und nicht etwa die Formel eines Aminourazols zukommt, geht aus dem Mangel jeder basischen Eigenschaft hervor, welche auch nach der Methylierung bestehen bleibt. Auch die Methyverb. III wird durch salpetrige Säure in das entsprechende Urazol (IV) verwandelt. — Die Vorschrift von Heller zur Bereitung des *Phenylcarbazinsäureäthylesters* wird dadurch verbessert, daß die Einw. von Chlorkohlensäureester auf Phenylhydrazin in Ggw. von überschüssigem Pyridin vorgenommen wird, und die Ausbeute ferner dadurch erhöht, daß ein Überschuß von Chlorkohlensäureester vermieden wird. Bei einem Überschuß von diesem Ester entsteht nämlich mehr von dem *Phenylhydrazin- $\alpha$ - $\beta$ -dicarbonsäureester*,  $\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_4$ , Smp. 58 bis 59°, von Rupe und Labhardt. Läßt man in die sd. Bzl.-Lsg. von 10 g Carbazinsäureester 20 g Phosgenlsg. einfließen, so entsteht *Diphenylcarbaziddicarbonsäureäthylester* (V),  $\text{C}_{19}\text{H}_{22}\text{N}_4\text{O}_5$ , weiße Nadelchen aus Ligroin, Smp. 194°.



Wird aber eine 20%ige Lsg. von Phosgen in Bzl. bis zur heftigen Gasentw. erwärmt und dann Phenylcarbazinsäure in Bzl. zugegeben, so erhält man *Phenylcarbazinsäureester- $\alpha$ -carbonylchlorid* von Stern, welches sich mit Hydrazin heftig umsetzt und nach der Behandlung mit Alkali *Monophenylurazin* (I),  $\text{C}_8\text{H}_8\text{N}_4\text{O}_2$ , Nadeln aus W., Blättchen aus A., Smp. 244 bis 245°, liefert. Mit Alkalien liefert das Phenylurazin kristallisierende Salze, z. B.  $\text{C}_8\text{H}_7\text{N}_4\text{O}_2\text{Na} + 4\text{H}_2\text{O}$ , mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat *Triacetylphenylurazin*,  $\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{N}_4\text{O}_6$ , Smp. 128°. Benzaldehyd vereinigt sich mit dem Phenylurazin unter Abspaltung von W. zu einer Verb.,  $\text{C}_{15}\text{H}_{13}\text{N}_4\text{O}_2$  (VI oder VII), Smp. 175°. Durch  $\text{NaNO}_2$  wird das Phenylurazin in starker Essigsäure in *Phenylurazol* (II) übergeführt. Mit Ätzkali und Jodmethyl wird das Phenylurazin zu einem *Methoxyderivat des Phenylurazins* (III),  $\text{C}_9\text{H}_{10}\text{N}_4\text{O}_2$ , Smp. 135 bis 136°, methyliert. Salpetrige Säure verwandelt das Methoxyphenylurazin in *Monomethylphenylurazol* (IV),  $\text{C}_9\text{H}_9\text{N}_3\text{O}_2$ , Smp. 182 bis 185°. Der letztgenannte Stoff hat wieder saure Eigenschaften, so daß er sogar in  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  wieder l. ist.

Fro.

## Diazo-, Diazoamido- und Triazanverbindungen.

A. Hantzsch. Zur Nomenklatur der Diazoverbindungen<sup>1)</sup>. — Vf. macht Vorschläge zur Nomenklatur der Diazoverbb., um hauptsächlich die einzelnen Untergruppen möglichst einheitlich durch Namen zu bezeichnen und zu unterscheiden. Von den seither gebräuchlichen Namen für die beiden konstitutiv verschiedenen Hauptgruppen:

I.  $\text{Ar.N.X} = \text{Diazoniumsalze}$ . II.  $\text{R.N:N.R} = \text{Diazokörper}$ ,

N

wird der erstere beibehalten, aber der letztere fällt zugunsten der Azo-bezeichnung. Danach sind in Anlehnung an den Vorschlag v. Baeyers alle Verbb. von der Form  $\text{Ar.N:N.R}$  oder allgemeiner  $\text{R}_1.\text{N:N.R}_2$  ohne Ausnahme als Azokörper zu bezeichnen und der Name Diazokörper nur

für die ringförmig konstituierten Diazofettkörper mit der Gruppe  $\text{C} \begin{smallmatrix} \text{N} \\ \diagup \\ \text{N} \end{smallmatrix}$

zu reservieren.  $\text{Ar.N:N.CN}$ , Benzolazocyanide, bisher Diazocyanide;  $\text{Ar.N:N.CO.OH}$ , Benzolazocarbonsäuren, bisher Diazocarbonsäuren;  $\text{Ar.N:N.OMe}$ , Benzolazotate, bisher Diazotate;  $\text{Ar.N:N.OH}$ , Benzolazohydrate, bisher Diazobenzolhydrate usf. Die beiden stereoisomeren Unterklassen der Verbb. vom Typus  $\text{Ar.N:N.R}$  erhalten die Bezeichnung: Syn-Azokörper für

$\begin{smallmatrix} \text{Ar.N} \\ \text{R} \quad \text{N} \end{smallmatrix}$  und Anti-Azokörper für  $\begin{smallmatrix} \text{Ar.N} \\ \text{N.R} \end{smallmatrix}$  Kb.

W. Schumann. Zur Kenntnis des Diazotierungsprozesses und der salpetrigen Säure<sup>2)</sup>. — Im Anschluß an eine frühere Mitteilung<sup>3)</sup> berichtet Vf. über seine Versuche, mittels Leitfähigkeitsbestimmungen die Reaktionsgeschwindigkeit des Diazotierungsprozesses zu messen. Der Reaktionsgleichung  $\text{R.NH}_2.\text{Cl} + \text{HNO}_2 \rightarrow \text{R.N}_2.\text{Cl} + 2\text{H}_2\text{O}$  entsprechend, war durch den Übergang eines sauren Systems in ein neutrales ein starker Rückgang der Leitfähigkeit zu erwarten. Zunächst wurde die relative Reaktionsgeschwindigkeit bei Diazotierung verschiedener Amine verglichen, wobei die frühere Beobachtung bestätigt wurde, daß nämlich sich alle aromatischen Amine gleich leicht diazotieren. Bei ganz glatt diazotierbaren Aminen, p-Anisidin, p-Toluidin, fällt die Leitfähigkeit gleichmäßig bis zum Wert, der den einfach substituierten Diazoniumsalzen zukommt<sup>4)</sup>. — Bei Diazoniumsalzen, die nach  $\text{R.N}_2.\text{Cl} + \text{H}_2\text{O} = \text{ROH} + \text{HCl} + \text{N}_2$  gespalten werden, Anilin, o-Toluidin,  $\psi$ -Cumidin, fällt die Leitfähigkeit bis zu einem Minimum, um dann wieder anzusteigen. — Die Diazoamidobildung, p-Bromanilin,  $\alpha$ - und  $\beta$ -Naphthylamin, geht bis zu einem gewissen Gleichgewichtszustand, daher verläuft die Leitfähigkeitsabnahme anfangs normal, um bald einem Endwert zuzustreben. — *Leitfähigkeit und Affinitätskonstante der salpetrigen Säure.* Für  $\text{NaNO}_2$  wurde bestimmt  $\mu_\infty = 115,5$  bei  $25^\circ$  (Mittel), daraus berechnet sich für  $\text{HNO}_2$   $\mu_\infty = 391,5$ . Die von Roczkowsky und Niementowsky für  $\text{NaNO}_2$  gemessenen Leitfähigkeiten sind etwas größer als die des Vfs. Die Affinitätskonstante berechnet sich aus Messungen im System  $\text{NaNO}_2 + \text{HCl} = \text{NaCl} + \text{HNO}_2$  zu  $K = 0,045$ . Kb.

<sup>1)</sup> Ber. 33, 2556—2559. — <sup>2)</sup> Daselbst, S. 527—533. — <sup>3)</sup> Ber. 32, 1691; JB. f. 1899, S. 2433. — <sup>4)</sup> Ber. 28, 1739; JB. f. 1895, S. 2547.

R. Meldola und E. Wechsler. Notiz über den Ersatz einer Nitrogruppe während der Diazotierung<sup>1)</sup>. — o-Acetanisidid liefert bei der Nitrierung zwei isomere Mononitroderivate. Das Gemisch kann weiter niriert werden, wenn es in Eisessig gelöst und nach Zusatz von überschüssiger rauchender HNO<sub>3</sub> 24 Stdn. in der Kälte sich selbst überlassen bleibt. Das mit W. fällbare Prod. ist *Dinitroacetanisidid*, blaßgelbe Nadeln aus verd. A., Smp. 162 bis 163°. Beim kurzen Erwärmen mit alkoh. NaOH entsteht unter Abspaltung der Acetylgruppe das *Dinitroanisidin*, orangefarbene Nadeln aus verd. A., Smp. 186 bis 188°. Vermutlich ist das Dinitroderivat der Methyläther des 3,5-Dinitro-6-aminophenols. Die NH<sub>2</sub>-Gruppe im *Dinitroanisidin* wird leicht auf die übliche Weise diazotiert. Am vorteilhaftesten arbeitet man in nicht zu verd. Lsgg. in Ggw. von Eisessig und fällt das *Diazosalz* mit A. und Ä. Die Verb. ist sehr stabil und kann aus heißem W. oder verd. A. umkristallisiert werden. Gelbliche Nadeln, die bei etwa 178° explodieren. Merkwürdigerweise ist nun, wie das Analysenresultat der Verb. zeigt, bei der Diazotierung eine NO<sub>2</sub>-Gruppe eliminiert worden, was auch weiterhin durch Überführung der Verb. in Jodnitroanisol und die Azo-β-naphtolverb. festgestellt wurde. Das Diazosalz zers. sich nämlich beim Kochen mit HJ leicht unter Entw. von N und unter Bildung von *Jodnitroanisol*, NO<sub>2</sub>·C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>J·OCH<sub>3</sub>, gelbe Nadeln aus verd. A., Smp. 115 bis 116°. Durch Kombination des Diazosalzes mit einer alkal. Lsg. von β-Naphtol entsteht *Nitroanisolazo-β-naphtol*, NO<sub>2</sub>·C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>(OCH<sub>3</sub>)·N<sub>2</sub>·C<sub>10</sub>H<sub>7</sub>·OH, bronzegrüne Schuppen aus Anilin, die sich zwischen 240 und 250° zers., nahezu unl. in A., mit roter Farbe in heißem Eisessig l. Die Lsg. in alkoh. NaOH ist dunkelrot und wird beim Erwärmen mit (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S mehr violett. Kb.

Eug. Bamberger und Ernst Rüst. Isodiazotierung von Arylaminen<sup>2)</sup>. — Nach einer früheren Mitteilung<sup>3)</sup> entsteht bei der Diazotierung des Anilins zunächst Isodiazobenzol, das sich nachträglich unter dem Einfluß von H-Ionen in das Diazoniumsalz umwandelt. In der vorliegenden Untersuchung wird festgestellt, daß aromatische Basen auch bei der alkalischen Diazotierung, d. h. bei der Behandlung mit Nitritester und Natriumäthylat in Isodiazotate übergehen: C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>NH<sub>2</sub> + C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>ONO + C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>ONa = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>·N<sub>2</sub>·ONa + C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>OH + C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH. Normale Diazotate treten bei dieser Rk. nicht auf. Außer dem Anilin wurden analog p-Toluidin und p-Chloranilin in die Isodiazotate übergeführt. Beim p-Bromanilin und o-Toluidin wurde durch Farbenrkk. konstatiert, daß sie ebenfalls durch Amylnitrit und Äthylat isodiazotiert werden, hingegen kam beim Mesidin die Rk. nicht zustande, wahrscheinlich infolge sterischer Hemmungen, da auch auf anderem Wege das Isodiazotat dieser Base nicht erhältlich war. Die Versuche zur Umwandlung des Anilins in Diazobenzolsäure mittels Äthylnitrat und Äthylat waren ohne Erfolg, desgleichen die Versuche zur Herstellung aliphatischer Diazokohlenwasserstoffe, R·CH< $\begin{smallmatrix} \text{N} \\ \vdots \\ \text{N} \end{smallmatrix}$ , aus Methylamin oder Benzylamin mittels Amylnitrits und Äthylats. Kb.

<sup>1)</sup> Chem. Soc. J. 77, 1172—1174. — <sup>2)</sup> Ber. 33, 3511—3512. — <sup>3)</sup> Ber. 27, 1948; JB. f. 1894, S. 2189.

A. Engler und A. Hantzsch. Diazoniumhydrate und Diazohydrate<sup>1)</sup>. — Die „normalen Diazohydratslgg.“ werden als ein Gleichgewicht zwischen den Ionen des Diazoniumhydrats und dem undissoziierten Syndiazohydrat aufgefaßt. — Zur Bestimmung der Affinitätskonstante wurden an verschiedenen substituierten Diazoniumhydraten deren Leitfähigkeiten bestimmt. Es wurde von den Diazochloriden — beim Tribromdiazoniumhydrat vom weniger explosiven Nitrat — ausgegangen und nach Vermischen mit der berechneten Menge NaOH die Leitfähigkeit für verschiedene Verdünnungen bei 0° bestimmt. Nach Abzug des Leitfähigkeitswertes für NaCl bleibt der des reinen Diazoniumhydrats. Die Leitfähigkeit stellt sich sofort beim Vermischen ein, im Gegensatz zu gewissen Ammoniumhydraten mit mehrfacher Kohlenstoff-Stickstoffbindung, die allmählich, aber vollständig in Pseudoammoniumbasen übergehen.

	K
Anisoldiazoniumhydrat, $\text{CH}_3\text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N}_2 \cdot \text{OH}$ . . . . .	} dem der Alkalien nahe
Pseudocumoldiazoniumhydrat, $(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_3 \cdot \text{N}_2 \cdot \text{OH}$ . .	
Parabromdiazoniumhydrat, $\text{BrC}_6\text{H}_4 \cdot \text{N}_2 \cdot \text{OH}$ . . . . .	0,0149
2,4-Dibromdiazoniumhydrat, $\text{Br}_2\text{C}_6\text{H}_3 \cdot \text{N}_2 \cdot \text{OH}$ . . . . .	0,0136
Tribromdiazoniumhydrat, $\text{Br}_3\text{C}_6\text{H}_2 \cdot \text{N}_2 \cdot \text{OH}$ . . . . .	0,0014
Diazoniumhydrat <sup>2)</sup> , $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N}_2 \cdot \text{OH}$ . . . . .	0,123

Aus dieser Zusammenstellung ersieht man leicht den bedeutenden Einfluß der Substituenten auf die Stärke der Basen; während bei Eintritt von Methoxyl Basen, die den Alkalien in ihrer Stärke gleichkommen, entstehen, schwächt Brom den positiven Charakter ab bis zu Basen, die schwächer als  $\text{NH}_4\text{OH}$  sind. Da also Bromdiazohydrat weniger dissoziiert ist als das Diazohydrat, so wird es durch NaOH leichter in das Syndiazotat übergeführt als dieses, bei  $\nu = 128$  und  $1 \text{ BrC}_6\text{H}_4 \cdot \text{N}_2 \cdot \text{Cl} + 2\frac{1}{2} \text{ NaOH}$  ist der Umsatz schon fast vollständig. — *Verhalten normaler und Isodiazohydrate gegen Salzsäure.* Normale Diazohydrate geben mit der berechneten Menge HCl momentan das Diazoniumchlorid, bestimmt am Bromdiazohydrat aus Leitfähigkeitsversuchen. Dagegen stellt sich bei Isodiazohydraten (primäre Nitrosamine) die Leitfähigkeit erst nach einiger Zeit konstant ein, beim p-Nitrophenylnitrosamin z. B. nach  $3\frac{1}{2}$  Stdn. Auch das Nitrodiazohydrat scheint etwas Isodiazohydrat zu enthalten, wie aus Leitfähigkeitsbestimmungen hervorgeht. Kb.

A. Hantzsch. Über einige Syndiazotate<sup>3)</sup>. — Vf. berichtet, daß gewisse Syndiazotate, von denen bisher nur das Na- und K-Salz der Diazosulfanilsäure in reinem Zustande bekannt geworden sind, sich leicht aus den zugehörigen Diazoniumsalzen mittels konz. Alkalien fällen lassen. Auf diese Weise wurde das Anisol- und Pseudocumol-Syndiazobenzolkalium durch Eingießen der Diazoniumsalzslgg. in überschüssige konzentrierte KOH als weiße Niederschläge erhalten. *Syndiazobenzolkalium*,  $\text{CH}_3\text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N} \cdot \text{KO} \cdot \text{N}$ , kuppelt momentan äußerst stark, verschmiert an feuchter

Luft, zers. sich in wäss. Lsg. rasch bei gewöhnlicher Temperatur, in Ggw. von Kalium dagegen haltbarer, mit konz. KOH erfährt es keine Ver-

<sup>1)</sup> Ber. 33, 2147—2158. — <sup>2)</sup> Ber. 31, 1612; JB. f. 1898, S. 2528. — <sup>3)</sup> Ber. 33, 2158—2161.



änderung. *Syndiazopseudocumolkalium*,  $(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_2 \cdot \text{N} \begin{smallmatrix} \cdot \\ \cdot \end{smallmatrix} \cdot \text{N} \begin{smallmatrix} \cdot \\ \cdot \end{smallmatrix} \cdot \text{K.O.}$ , ist dem Anisol-

derivat sehr ähnlich, aber durch konz. KOH wird es beim Kochen leichter zerstört. Mit NaOH geben die genannten Diazoniumsalze keine Fällungen. Die Existenz dieser Diazotate gibt einen Beweis dafür, daß die normalen Diazotate, entgegen Bambergers Ansicht, keine Diazonium-Metallsalze sein können, sondern daß das Diazoniumhydrat durch OH-Ionen intramolekular zu dem oximähnlichen Syndiazohydrat (Pseudodiazoniumbase) umgelagert und in dieser Form als Alkalisalz fixiert wird. Kb.

A. Engler. Antidiazonaphtalinsalze und Naphtylnitrosamin<sup>1)</sup>. — Im Anschluß an eine frühere Arbeit<sup>2)</sup> berichtet Vf., daß die daselbst zwischen den Antidiazometallsalzen der Benzolreihe und den zugehörigen H-Verbb., den primären Nitrosaminen, erkannten Beziehungen auch für

die  $\beta$ -Naphtalinreihe bestehen, d. h. die Antidiazotate,  $\text{R.N} \begin{smallmatrix} \cdot \\ \cdot \end{smallmatrix} \cdot \text{N.O.Me}$ , sind als neutrale bzw. kaum hydrolysierte Salze von echten Säuren,  $\text{Ar.N} \begin{smallmatrix} \cdot \\ \cdot \end{smallmatrix} \cdot \text{N.OH}$ ,

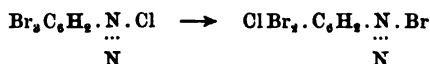
abzuleiten. Die isolierbaren Wasserstoffverb. sind indessen Nichtelektrolyte und demnach nicht die wirklichen Antidiazohydrate, sondern die ihnen isomeren Pseudosäuren, die primären Nitrosamine,  $\text{R.NH.NO}$ . — *Antidiazonaphtalinnatrium* enthält 1 Mol. Kristallwasser; das lufttrockene Salz zers. sich bald; im Vakuumexsiccator hält es sich dagegen längere Zeit; in W. löst es sich in größerer Verdünnung klar und farblos auf; in größerer Konz. dagegen wird die Lsg. bald gelb und dunkel, während die Leitfähigkeit sich nicht merklich ändert. Durch Essigsäure wird aus dem Na-Salz das  $\beta$ -Naphtylnitrosamin erhalten. In festem Zustande mit W. befeuchtet, rötet es Lackmuspapier nicht, sondern bleicht es nur; KJ-Stärkepapier wird selbst nach längerer Zeit nicht gebläut; in W. löst es sich erst in einer Verdünnung  $1:1024$  auf, aber diese Lsg. konnte zu Leitfähigkeitsmessungen nicht verwendet werden, da sich das feste Nitrosamin innerhalb weniger Minuten in eine kohlige, poröse Masse verwandelte. Es wurde daher eine Mischung einer  $1/512$  n-Na-Salzlsg. mit  $1/512$  n-HCl bei 0° gemessen. Die Verb. erwies sich, wie die sog. Isodiazohydrate der Benzolreihe, als Nichtleiter. Mit Phosphorchloriden und Acetylchlorid reagiert es in benzolischer Lsg. nicht, ferner wird es in derselben Lsg. nicht durch  $\text{NH}_3$  als Ammoniumsalz gefällt. Kb.

A. Hantzsch. Über die Natur der Diazohaloide<sup>3)</sup>. — Gewisse Diazohaloide sind im festen Zustande gefärbt, während sie eine farblose, wäss. Lsg. geben. Die entsprechenden Nitrate oder Sulfate sind mit wenigen Ausnahmen farblos. Parallel mit der Färbung nimmt auch die Explosibilität zu. Erklären lassen sich diese Eigentümlichkeiten, wenn man die bei den Diazocyaniden gemachten Annahmen auch auf diese Verb. überträgt. Die farblosen Verb. sind echte Diazoniumhaloide, in den gefärbten sind Syndiazoverbb. anzunehmen, die beim Lösen in W. in den Diazoniumtypus übergehen. Die Substituenten, die bei den Cyaniden

<sup>1)</sup> Ber. 33, 2188—2190. — <sup>2)</sup> Ber. 32, 1703; JB. f. 1899, S. 2435. — <sup>3)</sup> Ber. 33, 2179—2188.

den Syntypus begünstigen, geben stärker gefärbte Diazohaloide, die auch leichter explodieren. Die Chloride sind farblos, die Bromide gelb bis orange, die Rhodanide dunkelgelb bis rot, die Jodide orange bis dunkelrot, letztere zers. sich auch am leichtesten. Auch die Chloride zeigen im festen Zustande eine geringe Zersetzlichkeit (Diazospaltung), die den Nitraten nicht zukommt, auch jene sind also zu einem geringen Bruchteil zu Synekörpern umgelagert. Die festen Diazohaloide werden als feste Lsgg. von Syndiazosalzen und Diazoniumhalogenen aufgefaßt, zwischen denen, wie in den wäss. Lsgg. der Cyanide, ein Gleichgewicht besteht. Ausgenommen sind Diazohaloide, die in Lsg. auch gefärbt sind und daher an und für sich ein farbiges Ion besitzen. — Beschrieben sind noch die zum erstenmal dargestellten Diazojodide: *Mesitylendiazojodid*, in der Kälte aus dem Chlorid mit JK-Lsg. erhalten; gelbe Nadelchen mit 6 oder 7 Moll.  $H_2O$ . Die wäss. Lsgg. sind farblos, zers. sich leicht zu Mesitol. *Pseudocumoldiazojodid*, 5  $H_2O$ , wie oben erhalten; sehr leicht zersetzlich. *Anisoldiazojodid*, gelbe Nadelchen, etwas haltbarer als das vorhergehende. Kb.

A. Hantzsch und J. S. Smythe. Zur Umlagerung von Bromdiazoniumchloriden in Chlordiazoniumbromide<sup>1)</sup>. — Vff. haben zur Ergänzung einer früheren Untersuchung über die erwähnte Umlagerung<sup>2)</sup> nunmehr den Einfluß der Stellung und Zahl der im Kern befindlichen Bromatome, den Einfluß der Temperatur des Lösungsmittels und der Verdünnung, sowie der Vermehrung sowohl von Cl-Ionen, als auch von H-Ionen auf die Atomwanderung quantitativ bestimmt. Die Versuchsergebnisse sind folgende: Die Umlagerung erfolgt gemäß der einfachsten Gleichung:



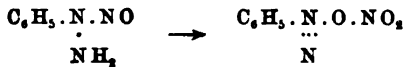
innerhalb eines einzigen undissoziierten Mol. Die Monobromdiazoniumchloride erleiden überhaupt keine Umlagerung und die Dibromsalze nur dann, wenn sich die Br-Atome nicht in m-Stellung befinden. Die Reaktionsgeschwindigkeit nimmt mit der Anzahl der Br-Atome sehr rasch zu. Die Anwesenheit einer Methylgruppe in o-, p- und m-Stellung verlangsamt die Umlagerung, infolgedessen erfolgt die Atomwanderung bei den Toluolsalzen träger als bei den entsprechenden Benzolsalzen. In o-Stellung zum Diazoniumstickstoff vollzieht sich die Umlagerung wesentlich rascher als in p-Stellung. Durch Temperaturerhöhung wird die Atomwanderung außerordentlich begünstigt. Der Einfluß des Lösungsmittels ist bedeutend, denn W. wirkt am meisten hemmend, hierauf Methylalkohol, Eisessig und schließlich Äthylalkohol, so daß in letzterem die Umlagerung am schnellsten vor sich geht. Mit zunehmender Verdünnung verlangsamt sich die Atomwanderung. Durch Vermehrung der Halogen- und H-Ionen wird die Reaktionsgeschwindigkeit zwar erhöht, aber nicht erheblich. Die Versuche mit höher bromierten Diazoniumchloriden ließen sich wegen der Schwierigkeit ihrer Darst. nur teilweise durchführen, so konnte an dem Pentabromdiazoniumchlorid nur festgestellt werden, daß es beim Kochen mit A. und HCl in 2,4,6-Trichlor-

<sup>1)</sup> Ber. 33, 505—522. — <sup>2)</sup> Ber. 30, 2337; JB. f. 1897, S. 2667.

dibrombenzol umgewandelt wurde, was aber einerseits die Atomwanderung, andererseits nur den Austausch der o- und p-Bromatome erkennen läßt.

Kb.

L. Rügheimer. Diazobenzolnitrat aus Nitrosophenylhydrazin<sup>1)</sup>. — Wird in eine verd. Lsg. von *Nitrosophenylhydrazin*<sup>2)</sup> in trockenem Ä. das Gas, welches beim Behandeln von  $\text{As}_2\text{O}_3$  mit  $\text{HNO}_3$  entsteht und eine mit  $\text{KNO}_3$  gefüllte Röhre passierte, eingeleitet, so scheidet sich in kristallinischer Form das *Diazobenzolnitrat* ab, dessen Bildung als einfacher Oxydationsprozeß angesehen werden kann:



Kb.

A. Hantzsch. Syndiazocyanide und Diazoniumcyanide<sup>3)</sup>. — Die Theorie des Vfs. über die Diazokörper verlangt auch bei den Diazocyaniden, daß diese in drei Isomeren auftreten als Syn- und Antidiazocyanide und als Diazoniumcyanide. Die beiden ersten sind in fester Form farbig, in organischen Lösungsmitteln farbig l. und leiten den Strom in diesen Lsgg. kaum. Durch Säuren werden sie verhältnismäßig schwer zu CNH und Diazoniumsalzen gespalten. Die Diazoniumcyanide sind nur in wäss. Lsg. vorhanden, deren Ionen im Gleichgewicht mit dem ungespaltenen Diazosyncyanid sind. Diese Lsgg. sind farblos und geben leicht HCN ab. Die Wirkung der Substituenten auf die Größe der Leitfähigkeit geht der bei den normalen Diazohydratlsgg. parallel. Zu bemerken ist, daß auch in organischen Lösungsmitteln das CN der Diazocyanide durch  $\text{AgNO}_3$  gefällt wird, so daß auch in diesen eine, wenn auch sehr geringe, Isomerisation und Ionisation anzunehmen ist, was der Versuch bestätigt. *Anisolsyndiazocyanid*<sup>4)</sup>, aus Anisoldiazoniumchlorid und Cyankalium in der Kälte, orangerot, Smp. 50 bis 51°; isomerisiert sich in etwa 30 Stdn. vollständig zu *Anisolantidiazocyanid*, Smp. 122°, aus w. Ligroin braunrote Nadeln, kuppelt nicht  $\beta$ -Naphтол, entwickelt mit Cu-Pulver kein  $\text{N}_2$ . Die alkoh. Lsg. des norm. Cyanids ergab für  $v_{256} \mu = 1,0$ . *Anisoldiazoniumcyanid*. Die wäss. Lsg. des Syncyanids, dargestellt aus  $\text{CH}_3\text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N}_2 \cdot \text{Cl} + \text{KCN} = \text{CH}_3\text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N}_2 \cdot \text{CN} + \text{KCl}$ , ergab (nach Abzug des Leitfähigkeitswertes für KCl)  $\mu = 49,6$  bei  $v_{256}$ , während das Diazoniumchlorid  $\mu = 52,2$  besitzt. Die Lsg. zers. sich bald zu Anticyanid und Phenol. *Pseudocumoldiazocyanide*. Das Syncyanid<sup>5)</sup> ist rot, die wäss. Lsg. farblos,  $\mu_{512} = 50,6$  (das Chlorid  $\mu_{512} = 54,8$ ), ist also auch fast vollständig zu Diazoniumcyanid isomerisiert und ionisiert. Die Lsg. zers. sich rasch zu HCN und Pseudocumol. Die alkoh. Lsg. leitet minimal. *2,4-Dibrombenzoldiazocyanid* ist in wäss. Lsg. wenig dissoziiert,  $\mu_{512} = 5,0$ . *Tribromdiazobenzolsyncyanid* ist fast unl. und gegen HCl fast ganz indifferent. *p-Brombenzoldiazocyanid*,  $\mu_{512} = 21$ , während das Chlorid  $\mu_{512} = 57,0$ ; es ist also in wäss. Lsg. nur teilweise dissoziiert, die Lsg. ist daher auch intensiv gelb. *p-Chlorbenzoldiazocyanid*<sup>6)</sup>,  $\mu_{253} = 15,0$ , ist also in wäss. Lsg. erheblich in Diazoniumcyanid umgewandelt.

Kb.

<sup>1)</sup> Ber. 33, 1718. — <sup>2)</sup> Ann. Chem. 190, 92; JB. f. 1877, S. 494. — <sup>3)</sup> Ber. 33, 2161—2179. — <sup>4)</sup> Ber. 30, 2545; JB. f. 1897, S. 2672. — <sup>5)</sup> Ber. 30, 2544; JB. f. 1897, S. 2672. — <sup>6)</sup> W. B. Davidson, Diss. Würzburg 1898.

Dimiter W. Gerilowski. Über Syndiazotate aus *p*-Bromdiazobenzol-*o*-sulfonsäure<sup>1)</sup>. — Im Anschluß an frühere Arbeiten<sup>2)</sup> hat der Vf. die folgenden Syndiazotate dargestellt: *p*-Bromdiazoniumbenzol-*o*-sulfonsäure, besser als nach der üblichen Methode aus dem Ammoniumsalz der *p*-Bromanilin-*o*-sulfonsäure und Nitrit. Die Eigenschaften der *p*-Bromdiazosulfonsäure sprechen für die Formel  $\text{BrC}_6\text{H}_4\langle\text{SO}_2\text{N:N}\rangle\text{O}$ .

*Syn-p-bromdiazobenzol-*o*-sulfonsaures Natrium*, aus der Bromdiazobenzol-sulfonsäure unter Eiskühlung mit NaOH erhalten. Fahlgelbe Kriställchen mit 1 Mol. H<sub>2</sub>O, färben sich am Licht rötlich; ll. in W., wl. in A.; kuppelt mit  $\beta$ -Naphthol; beständig in trockenem Zustande. In wäss. Lsg. schwach hydrolysiert, wie Leitfähigkeitsbestimmungen ergaben. *Anti-p-bromdiazobenzol-*o*-sulfonsaures Natrium*, durch Erhitzen der Lsg. des Syndiazotats; kleine Würzchen mit A. gewaschen, nicht analysenrein; kuppelt nicht  $\beta$ -Naphthol. *Syn-p-bromdiazobenzol-*o*-sulfonsaures Kalium*, wie das Na-Salz dargestellt; spitze Täfelchen, ll. in W., wl. in A., am Licht schwach rötlich werdend; kuppelt  $\beta$ -Naphthol, ist haltbar. *Anti-p-bromdiazobenzol-*o*-sulfonsaures Kalium*, aus der Synsalzlg. durch Erhitzen, dunkelgrünliche, harte, spitzige Prismen, ll. in W., wl. in A. Kb.

J. Troeger und E. Ewers. Über arylthiosulfonsaure und arylsulfonsaure Diazosalze<sup>3)</sup>. — A. *Bisdiazodiphenylchlorid und thiosulfonsaure Salze*. Dargestellt wurden die folgenden Verbb. in neutraler wäss. Lsg. oder auch in der Diazolsg. nach Neutralisierung der überschüssigen HCl durch NaHCO<sub>3</sub>: *Dithiophenylsulfonbisdiazodiphenyl*,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_2\cdot\text{S}\cdot\text{N}=\text{N}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{N}=\text{N}\cdot\text{S}\cdot\text{SO}_2\text{C}_6\text{H}_5$ , goldgelbe, feine Nadeln, bald zu einem amorphen Pulver zerfallend; Zersetzungsp. 129 bis 130°. *Dithio-p-tolylsulfonbisdiazodiphenyl*, goldgelb, amorph, zuweilen feine, gelbe Nadeln, zers. sich bei 147°. *Dithio-o-tolylsulfonbisdiazodiphenyl*, orangegelb, amorph, Zersetzungsp. 140°. *Dithio- $\beta$ -naphthylsulfonbisdiazodiphenyl*, gelb, amorph, Zersetzungsp. 131 bis 133°. *Dithio- $\alpha$ -naphthylsulfonbisdiazodiphenyl*, orangerot, amorph, Zersetzungsp. etwa 125°. B. *Bisdiazoditolylchlorid und thiosulfonsaure Salze*: *Dithiophenylsulfonbisdiazoditolyl*,  $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{SO}_2\cdot\text{S}\cdot\text{N}=\text{N}\cdot\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)\cdot\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)\cdot\text{N}=\text{N}\cdot\text{S}\cdot\text{SO}_2\cdot\text{C}_6\text{H}_5$ , gelbe, feine Nadeln, bald amorph werdend, Zersetzungsp. 132°. *Dithio-p-tolylsulfonbisdiazoditolyl*, orangegelb, zuweilen kristallinisch, Zersetzungsp. 135 bis 136°. *Dithio-o-tolylsulfonbisdiazoditolyl*, orangerot, teilweise amorph. *Dithio- $\alpha$ -naphthylsulfonbisdiazoditolyl*, orange bis dunkelorange, amorph, Zersetzungsp. 108°. *Dithio- $\beta$ -naphthylsulfonbisdiazoditolyl*, orange bis dunkelorange, amorph, Zersetzungsp. 112°. C. *Bisdiazodiphenylchlorid und sulfonsaure Salze*: Dargestellt wurden diese Verbb., sowie die folgenden der Tolidinreihe, um sie mit den Thiosulfonderivaten zu vergleichen, da es bei der leichten Zersetzbarkeit der Thiosulfonsäuren nicht ausgeschlossen erschien, daß die erhaltenen Prodd. einfach Gemische von sulfonsauren Diazosalzen mit Schwefel darstellten. Die folgenden Verbb. sind alle goldgelb, amorph, unl. in W. *Diphenylsulfonbisdiazodiphenyl*,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_2\cdot\text{N}=\text{N}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{N}=\text{N}\cdot\text{SO}_2\text{C}_6\text{H}_5$ . *Di-p-tolylsulfonbisdiazodiphenyl*.

<sup>1)</sup> Ber. 33, 2317—2323. — <sup>2)</sup> Ber. 28, 2002; JB. f. 1895, S. 2545; Ber. 29, 1075; JB. f. 1896, S. 1895. — <sup>3)</sup> J. pr. Chem. [2] 62, 369—430.

*Di-o-tolylsulfonbisdiazodiphenyl*, l. in Chlf., daraus fällbar durch P. Ä. *Di-x-naphtylsulfonbisdiazodiphenyl*, l. in Essigäther. *Di-β-naphtylsulfonbisdiazodiphenyl*, l. in Essigäther. *Dibromphenylsulfonbisdiazodiphenyl*, l. in Essigäther. *D. Bisdiazoditolylchlorid und sulfinsaure Salze*: Goldgelbe, amorphe Körper, unl. in W. *Diphenylsulfonbisdiazoditolyl*,  $C_6H_5SO_2.N=N.C_6H_5(CH_3).C_6H_5(CH_3).N=N.SO_2.C_6H_5$ , Zersetzungsp. 119°. *Di-p-olylsulfonbisdiazoditolyl*, Zersetzungsp. 128°. *Di-o-tolylsulfonbisdiazoditolyl*, Zersetzungsp. etwa 119°. *Di-α-naphtylsulfonbisdiazoditolyl*, Zersetzungsp. etwa 130°. *Di-β-naphtylsulfonbisdiazoditolyl*, zers. sich bei twa 128°. *Dibromphenylsulfonbisdiazoditolyl*, Zersetzungsp. 128°. — *Über die Einw. von arylthiosulfonsauren Salzen auf Diazosalze primärer Amine*: Darstellungsmethode wie bei den vorhergehenden Verbb. Die Diazothiosulfone sind fast alle unl. in W., l. in A., Ä., Chlf. und  $CS_2$ . *Benzolthiosulfondiazobenzol*,  $C_6H_5.N=N.S.SO_2.C_6H_5$ , goldgelbe Nadeln, Zersetzungsp. 75°. *p-Toluolthiosulfondiazobenzol*, hellgelbe, feine Nadeln, Zersetzungsp. 88 bis 89°. *α-Naphtalinthiosulfondiazobenzol*, gelb, kristallinisch, getrocknet zu einem amorphen Pulver zerfallend, schm. und zers. sich bei 95 bis 96°. *β-Naphtalinthiosulfondiazobenzol*, weißgelbe Blättchen, Zersetzungsp. 79 bis 80°. *Benzolthiosulfon-p-diazotoluol*,  $H_3.C_6H_4.N=N.S.SO_2.C_6H_5$ , gelb, kristallinisch, Zersetzungsp. 80°. *Toluolthiosulfon-p-diazotoluol*, gelb, kristallinisch, Zersetzungsp. 93°. *Naphtalinthiosulfon-p-diazotoluol*, gelbe Nadelchen, Zersetzungsp. 115°. *Naphtalinthiosulfon-p-diazotoluol*, weiß, kristallinisch, frisch l. in W., getrocknet amorph, unl. in W., schm. unter Zers. bei 92°. *Benzolthiosulfon-liazotoluol*, dunkelorange, amorph, Smp. 52°, Zersetzungsp. 55°. *p-Toluolthiosulfon-o-diazotoluol*, gelbbraun, amorph, schm. unter Zers. bei 79°. *Naphtalinthiosulfon-o-diazotoluol*, gelb, kristallinisch, Zersetzungsp. 86,5°. *Naphtalinthiosulfon-o-diazotoluol*, gelbe Nadeln, schm. unter Zers. bei 75°. Von den Thiosulfonaten des m-Diazoxylols sind nur beständig: *Naphtalinthiosulfon-m-diazoxylol*,  $(CH_3)_2.C_6H_3.N=N.S.SO_2.C_{10}H_7$ , blichweiß, kristallinisch, schm. unter Zers. bei 98 bis 99°. *β-Naphtalinthiosulfon-m-diazoxylol*, gelblichweiß, schm. unter Zers. bei 87 bis 88°. *Benzolthiosulfondiazo-ψ-cumol*,  $(CH_3)_3.C_6H_2.N=N.S.SO_2.C_6H_5$ , orange, amorph, schm. unter Zers. bei 73°. *p-Toluolthiosulfondiazo-ψ-cumol*, hellgelb, amorph, schm. unter Zers. bei 87°. *α-Naphtalinthiosulfondiazo-umol*, weißgelb, kristallinisch, Zersetzungsp. 90 bis 91°. *β-Naphtalinthiosulfondiazo-ψ-cumol*, hellgelbe Nadeln, Zersetzungsp. 85°, gibt mit alkalischer Phenollsg. ψ-Cumolazophenol, Smp. 94°<sup>1)</sup>. *Benzolthiosulfon-α-diazonaphtalin*,  $C_{10}H_7.N=N.S.SO_2.C_6H_5$ , hellbraun, amorph, schm. unter Zers. bei 90 bis 91°. *p-Toluolthiosulfon-α-diazonaphtalin*, kristallinisch, frisch l. in W., Zersetzungsp. 97°. *α-Naphtalinthiosulfon-α-diazonaphtalin*, braun, kristallinisch, Zersetzungsp. 108°. *β-Naphtalinthiosulfon-α-diazonaphtalin*, gelb, kristallinisch, schm. unter Zers. bei 102°. *Benzolthiosulfon-β-diazonaphtalin*, rotgelbe Nadeln, l. in W., getrocknet unl. in W., rotbraun, amorph, Zersetzungsp. 87°. *Toluolthiosulfon-β-diazonaphtalin*, gelbe Nadeln, getrocknet amorph, schm. unter Zers. bei 104°. *α-Naphtalinthiosulfon-β-diazonaphtalin*, hellgelb, kristallinisch, getrocknet gelbbraun, amorph, Zersetzungsp. 115

<sup>1)</sup> Ber. 24, 2313; JB. f. 1891, S. 1058.

bis 116°. *β-Naphtalinthiosulfon-β-diazonaphtalin*, rötlichbraun, amorph, erweicht bei 55°, Zersetzungsp. 95 bis 96°, l. in w. alkalischer Phenollsg., W. fällt daraus rotes *β-Naphtalinazophenol*. *Benzolthiosulfon-p-diazochlorbenzol*,  $C_6H_4 \cdot Cl \cdot N=N \cdot S \cdot SO_2 \cdot C_6H_5$ , schwefelgelb, amorph, Zersetzungsp. 99 bis 100°. *p-Toluolthiosulfon-p-diazochlorbenzol*, schwefelgelb, amorph, Zersetzungsp. 106°. *α-Naphtalinthiosulfon-p-diazochlorbenzol*, gelb, amorph, Zersetzungsp. 116°. *β-Naphtalinthiosulfon-p-diazochlorbenzol*, weiß, kristallinisch, l. in W., getrocknet unl. in W., amorph, Zersetzungsp. 113 bis 114°. Die *p-Toluol-α-* und *-β-naphtalinthiosulfonate* des *m-Diazochlorbenzols* sind unbeständige Verbb. *Benzolthiosulfon-m-diazochlorbenzol*, anfangs hellgelb, kristallinisch, dann orangegelb, amorph, Smp. 52 bis 53°, Zersetzungsp. 59°. Das *α-* und *β-Naphtalinthiosulfonat* des *o-Diazochlorbenzols* sind ölige, harzige Körper, die sich sehr bald zers. *Benzolthiosulfon-o-diazochlorbenzol*, anfangs weißgelb, kristallinisch, dann orangerot, amorph, schm. unter Zers. bei 87 bis 88°. *p-Toluolthiosulfon-o-diazochlorbenzol*, orangerot, amorph, Zersetzungsp. 89 bis 90°. *Benzolthiosulfon-p-diazobrombenzol*, schwefelgelb, kristallinisch, Zersetzungsp. 99 bis 100°. *p-Toluolthiosulfon-p-diazobrombenzol*, hellgelbe Nadelchen, schm. bei 111° unter Zers. *α-Naphtalinthiosulfon-p-diazobrombenzol*, gelb, amorph, Smp. 105 bis 106°. *β-Naphtalinthiosulfon-p-diazobrombenzol*, gelb, kristallinisch, schm. bei 108 bis 109° unter Zers. *p-Toluolthiosulfon-m-diazobrombenzol*, orangerot, ölig, *α-* und *β-Naphtalinthiosulfon-m-diazobrombenzol* sind unbeständig. *Benzolthiosulfon-m-diazobrombenzol*, hellgelb, kristallinisch, trocken gelb, amorph, Smp. 60°, Zersetzungsp. 80°. *Benzolthiosulfon-p-diazonitrobenzol*,  $NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot N=N \cdot S \cdot SO_2 \cdot C_6H_5$ , orangerot, amorph, schm. unter Zers. bei 113°. *p-Toluolthiosulfon-p-diazonitrobenzol*, orangerot, amorph, schm. unter Zers. bei 116°. *α-Naphtalinthiosulfon-p-diazonitrobenzol*, hellgelb, amorph, Zersetzungsp. 58°. *β-Naphtalinthiosulfon-p-diazonitrobenzol*, hellgelb, amorph, schm. unter Zers. bei 127°. *Benzolthiosulfon-m-diazonitrobenzol*, schm. unter Zers. bei 109 bis 110°. *p-Toluolthiosulfon-m-diazonitrobenzol*, Zersetzungsp. 92 bis 93°. *α-Naphtalinthiosulfon-m-diazonitrobenzol*, gelb, amorph, getrocknet orangerot, Zersetzungsp. 56 bis 57°. *β-Naphtalinthiosulfon-m-diazonitrobenzol*, gelb, amorph, getrocknet orangegelb, Zersetzungsp. 56 bis 57°. *α-Naphtalinthiosulfon-o-diazonitrobenzol*, braunrot, wenig beständig. Die anderen Thiosulfonate des *o-Diazonitrobenzols* sind unbeständig. *Benzolthiosulfon-p-diazoanisol*,  $CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot N=N \cdot S \cdot SO_2 \cdot C_6H_5$ , hellgelbe Blättchen, Smp. 70 bis 71°, Zersetzungsp. 73°. *p-Toluolthiosulfon-p-diazoanisol*, gelb, kristallinisch, schm. unter Zers. bei 102 bis 103°. *α-Naphtalinthiosulfon-p-diazoanisol*, gelb, kristallinisch, schm. unter Zers. bei 100 bis 101°. *β-Naphtalinthiosulfon-p-diazoanisol*, gelb, kristallinisch, Zersetzungsp. 91,5°. *Benzolthiosulfon-o-diazoanisol*, orangerot bis hellbraun, zum Teil kristallinisch, schm. unter Zers. bei 73°. *p-Toluolthiosulfon-o-diazoanisol*, orangegelb, kristallinisch, schm. unter Zers. bei 82°. *β-Naphtalinthiosulfon-o-diazoanisol*, orangegelb, amorph, schm. unter Zers. bei 95 bis 96°. *β-Naphtalinthiosulfon-o-diazoanisol*, hellgelbe Nadeln, Zersetzungsp. 92°. *Benzolthiosulfon-p-diazophenetol*,  $C_2H_5 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot N=N \cdot S \cdot SO_2 \cdot C_6H_5$ , orangegelb, kristallinisch, schm. unter Zers. bei 81 bis 82°. *p-Toluolthiosulfon-p-diazophenetol*, hellgelb, kristallinisch, schm. unter Zers. bei 116°. *α-Naphtalinthiosulfon-p-diazo-*



*phenetol*, gelbweiß, kristallinisch, Zersetzungsp. 121 bis 122°. *β-Naphtalinthiosulfon-p-diazophenetol*, weiß, kristallinisch, getrocknet gelb, Zersetzungsp. 108°. *Benzolithiosulfondiazoazobenzol*,  $C_6H_5 \cdot N=N \cdot C_6H_4 \cdot N=N \cdot S \cdot SO_2 \cdot C_6H_5$ , schwefelgelb, amorph, schm. unter Zers. bei 120°. *p-Toluolithiosulfondiazoazobenzol*, orangegelb, amorph, schm. unter Zers. bei 114°. *α-Naphtalinthiosulfondiazoazobenzol*, orangerot, amorph, schm. unter Zers. bei 117,5°. *β-Naphtalinthiosulfondiazoazobenzol*, orangegelb, amorph, schm. unter Zers. bei 116,5°. Diese Verbb. reagieren mehr oder weniger leicht mit alkalischer Resorcinlg., einige unter Abspaltung von N. Der N konnte durch Erwärmen der Verbb. mit Nitrobenzol quantitativ bestimmt werden. Die Diazoverbb. des p-Amidophenols gaben keine Fällungen mit thiosulfonsauren Salzen. p-Diazobenzolsulfonsäure ist in einer Lsg. von thiosulfonsaurem Salz l. infolge der Bildung von Diazothiosulfonbenzolsulfonsäure. Bei einigen der dargestellten Verbb. sind möglicherweise zwei Modifikationen anzunehmen, eine kristallinische, l. in W., und eine amorphe, unl. in W. Kb.

A. Hantzsch. Untersuchungen über die Spaltung der Diazoniumsalze<sup>1)</sup>. — Es werden die verschiedenen Gründe besprochen, die es wahrscheinlich machen, daß nur die Syndiazotate den Stickstoff abspalten und nicht die Diazoniumsalze. Diese Auffassung ergibt eine ungezwungene Erklärung für den Mechanismus der Diazospaltung unter den verschiedensten Bedingungen und für das Auftreten der verschiedenen Spaltungsprodd. — I. *Spaltung der Diazoniumhaloide durch W. und Eisessig*. 1. Hauptrk.: Bildung von Phenolen bzw. Phenolacetaten. Die Rk. ist eine solche erster Ordnung. Die Geschwindigkeit der Zers. ist von den Substituenten in hohem Maße beeinflusst, unabhängig von der Menge HCl. 2. Nebenrk.: Bildung von Halogenbenzolen, verläuft neben der Hauptrk. in sehr konz. Lsg. Mit Eisessig verläuft die Zers. langsamer, es überwiegt die Hauptrk., Ggw. von Na-Acetat verhindert die Nebenrk. Experimentell untersucht auf den quantitativen Verlauf der Spaltung wurden Benzoldiazoniumchlorid, p-Toluoldiazoniumchlorid, p-Bromdiazoniumchlorid, Anisoldiazoniumchlorid und Pseudocumoldiazoniumchlorid in verd. Lsg.; Benzoldiazoniumchlorid, -bromid, Pseudocumoldiazoniumchlorid und -bromid in konz. Lsg.; Benzoldiazoniumchlorid und Pseudocumoldiazoniumbromid in Ggw. von Eisessig. II. *Spaltung der Diazoniumhaloide durch A.* Es bilden sich neben Kohlenwasserstoffen auch Phenoläther, deren Menge tritt jedoch bei den Bromiden und den Verbb. mit Halogenatomen im Benzolring zurück. Untersucht wurden experimentell unter diesen Gesichtspunkten Benzoldiazoniumchlorid und Benzoldiazoniumbromid mit Methylalkohol und Äthylalkohol, p-Bromdiazoniumbromid und Tribromdiazoniumbromid mit Äthylalkohol. III. *Die Zers. der Diazoniumsalze mit Jodkalium*. Aus allen Erfahrungen kann man schließen, daß auch bei dieser Spaltung die Syndiazokörper beteiligt sind. Es findet stets neben Jodid- auch Phenolspaltung statt. Letztere tritt zurück in konz. Lsg. und bei solchen Substituenten, welche den Syndiazotypus<sup>2)</sup> begünstigen, z. B. Halogenen. Experimentell untersucht wurden Benzoldiazoniumsulfat, p-, o- und m-Toluoldiazoniumsulfat, p-Toluoldiazoniumchlorid,

<sup>1)</sup> Ber. 33, 2517—2541. — <sup>2)</sup> Dasselbst, S. 2161 u. 2179.

p-Chlordiazoniumsulfat, p-Bromdiazoniumsulfat und Tribromdiazoniumsulfat. Kb.

A. Hantzsch und J. W. Blagden. Zur Reaktion von Diazoniumsalzen mit Cuproverbindungen <sup>1)</sup>. — Nach den Ansichten der Vff. kommt die typische Diazospaltung nur den Syndiazokörpern zu, nicht den Diazoniumsalzen. Diese Auffassung läßt sich auch auf die „Sandmeyersche Rk.“ übertragen. Schon von Lellmann und Sandmeyer sind unbeständige, farbige Doppelsalze der Diazohaloide mit Cuprohaloiden erhalten worden, die als Syndiazoverb. <sup>2)</sup> aufgefaßt wurden. Bilden sich bei der Sandmeyerschen Rk. stets labile Synverbb., so enthält das entstehende Halogenbenzol vorwiegend das Anion der Kupferverb.; ein glatter Umsatz ist indessen nicht möglich, sondern es ist ein Gemisch verschieden substituierter Benzole zu erwarten, was die Versuche auch bestätigten. Ziemlich indifferent gegen Cuprosalze sind die normalen Diazocyanide. Diese sind eben nicht als Diazoniumcyanide, sondern als Syncyanide aufzufassen und können daher die labilen Doppelsalze mit Cuprosalzen nicht bilden. Im Gegensatz zu den Anticyaniden spalten sie aber leicht mit Cu-Pulver N<sub>2</sub> ab, wohl infolge einer katalytischen Wirkung. *Diazoniumnitrat-Quecksilbernitrit*, 2 C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>.N<sub>2</sub>.NO<sub>3</sub>, Hg(NO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>, aus Diazoniumnitrat und einer konz. Lag. von Kaliumquecksilbernitrit, ist ein hellgelbes Salz, ll. in W., Smp. 76°. Zers. sich in der Wärme in Phenol bzw. Nitrophenol, mit Cu-Pulver quantitativ in Nitrobenzol. *Diazoniumsulfat-Quecksilbernitrit* verhält sich ganz analog dem Nitrat. Kaliumkupferchlorür und Cuprocuprisulfatlsg. mit Kaliumnitrit verhalten sich, als ob sie Nitritdoppelsalze enthielten, und bilden mit Diazoniumsalzen glatt Nitrobenzole. So wurden dargestellt p-Chlornitrobenzol, p-Bromnitrobenzol, Tribromnitrobenzol, β-Nitronaphtalin, letzteres ist durch das direkte Verfahren sehr schlecht zu erhalten. Es zeigt sich auch hier, daß die NO<sub>2</sub>-Gruppe des Cuprosalzes und nicht das Halogen des Diazoniums in den Benzolrest tritt. Die analoge Einführung von NO ist nicht gelungen, von Fluor sehr schlecht. Wird die Sandmeyersche Rk. bei tiefer Temperatur vorgenommen, so bilden sich speziell in der Pseudocumolreihe Azokörper <sup>3)</sup>, wobei das Cupro- zu Cuprisalz oxydiert wird. Dies ist die beste Darstellungsmethode z. B. für Azopseudocumol. Kb.

Eug. Bamberger, Otto Schmidt und Herbert Levinstein. Die Einwirkung von Diazobenzol auf Nitromethan <sup>4)</sup>. — Nach einer kurzen geschichtlichen Einleitung werden die Bildungsschemata für die 14 bei der Einw. von Diazobenzol auf Nitromethan (Isonitromethan) erhaltenen Prodd. besprochen. 1. Die *Einw. von Isonitromethannatrium auf alkalisches Diazobenzol* verläuft recht verschieden auch bei gleichen Versuchsbedingungen. Beim Zusammengießen der Lag. fällt ein gelbes, in Alkali unl. Prod. aus, wahrscheinlich *Phenylazoformazyl* und *Phenylformazyl* <sup>5)</sup>. Das Filtrat, unter Eiskühlung mit H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> fraktioniert gefällt, gibt zunächst *Nitroformazyl* <sup>6)</sup>, Smp. 152°, rote Nadeln. Weiterer Zusatz von H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> fällt *Phenylnitroformaldehydräzon*, orangefarbene Blättchen aus A., Smp. 101,5 bis 102,5°, monosymmetrische Rhomboëder, Spaltbar-

<sup>1)</sup> Ber. 33, 2544—2556. — <sup>2)</sup> Ber. 28, 1751; JB. f. 1895, S. 2551. —

<sup>3)</sup> Ann. Chem. 272, 144; JB. f. 1892, S. 1066. — <sup>4)</sup> Ber. 33, 2043—2061. —

<sup>5)</sup> Ber. 27, 158; JB. f. 1894, S. 2256. — <sup>6)</sup> Ber. 8, 1078; JB. f. 1875, S. 701.

keit 110 (010), konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  wird rot, dann violettrot, schließlich violett und auf Zusatz von W. grünblau gefärbt. Zerfällt, leichter mit nitrosen Gasen, zu Diazobenzolnitrat, Phenol, Benzoesäure und  $\text{NOOH}$ . Synthetisch<sup>1)</sup> durch Nitrierung von Benzaldehydrazon erhalten. Mit W. läßt sich aus der alkoh. Mutterlauge des vorausgehenden Körpers *Nitroformaldehydrazon*<sup>2)</sup> gewinnen, das in zwei Isomeren auftritt. Gelbe Nadeln, Smp. 84,5, bis 85°. Aus dem wäss.,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ -sauren Filtrat vom Phenyl-nitroformaldehydrazon läßt sich mit Wasserdampf *Benzaldehyd* und *Phenylnitromethan* abtreiben. 2. *Einw. von alkalischem Diazobenzol auf Isonitromethannatrium*. Beim Zusammengießen der beiden Lsgg. in dünnem Strahl fällt *Phenylazodiphenylnitromethan* aus, goldgelbe Nadeln aus A., Smp. 151 bis 151,5°, wl. in W., l. in Bzl., Aceton. Synthetisch aus essigsaurer Diazoniumlsg. und Diphenylnitromethan erhältlich. Aus der Mutterlauge des Azokörpers fällt beim Durchleiten von  $\text{CO}_2$  bei  $-7^\circ$  Phenyl-nitroformaldehydrazon aus. Wird dessen Filtrat mit  $\text{H}_2\text{SO}_4$  versetzt, ausgeäthert und der Ätherextrakt mit Lauge und  $\text{HCl}$  behandelt, so lassen sich daraus *Phenylnitromethan*, *Diphenylnitromethan* und *Benzoesäure* isolieren. Aus der sauren Fraktion läßt sich eine Base gewinnen, weiße Blättchen, Smp. 145°, die in ein Nitrosamin umgewandelt werden kann, gelbe Nadeln, Smp. 70 bis 72°. Ein anderer Körper unbekannter Natur, Smp. 132 bis 133°, findet sich neben *Benzophenon* in der zurückbleibenden äth. Fraktion. *Benzophenonoxim* ist im halböligen, hellgelben Körper enthalten, der beim Ansäuern des Filtrats vom Phenylnitroformaldehydrazon ausfällt. Zum Schluß wird noch die beste Darstellungsmethode des *Nitroformazyls* und *Nitroformaldehydrazons* angegeben. Über die nähere Untersuchung beider Körper wird später berichtet. Kb.

G. Favrel. Einwirkung der acylierten Cyanessigsäureäthylester auf Diazobenzol- und Tetrazodiphenylchlorid<sup>3)</sup>. — Nach einer früheren Untersuchung<sup>4)</sup> des Vf. entstehen bei der Einw. der Cyanessigsäureester auf Bisdiazochloride Hydrazone. Im Anschluß hieran prüfte Vf. nun das Verhalten der acylierten Cyanessigsäureester gegen Diazo- und Bisdiazochloride. Zu diesen Versuchen dienten: Acetyl-<sup>5)</sup>, Propionyl-<sup>6)</sup>, Isobutryl-<sup>6)</sup>, Isovaleryl-<sup>7)</sup> und Benzoylcyanessigsäureäthylester. Bei der Einw. des Acetylesters auf Diazobenzolchlorid in Ggw. von Natriumacetat bei  $15^\circ$  entstanden unter Abspaltung des Acetylrestes die bereits von Haller<sup>8)</sup> erhaltenen  $\alpha$ - und  $\beta$ -Benzolazocyanessigsäureäthylester, so daß die Rk. durch die Gleichung:  $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_2\cdot\text{OH} + (\text{CH}_3\cdot\text{CO})\cdot\text{CH}(\text{CN})\cdot\text{COOC}_2\text{H}_5 = \text{CH}_3\text{COOH} + \text{C}_6\text{H}_5\text{NH}\cdot\text{N}:\text{C}(\text{CN})\cdot\text{COOC}_2\text{H}_5$  ausgedrückt werden kann. Ein ähnliches Resultat konstatierten Japp und Klingemann<sup>9)</sup> bei der Einw. von Methylacetessigsäureäthylester auf Diazobenzolchlorid. Analog dem Acetylester verhalten sich auch die anderen genannten Ester. Auch gegen Tetrazodiphenylchlorid verhalten sich diese Ester analog, nur scheinen hierbei noch sekundäre Rkk. aufzutreten, da das Diphenyl-

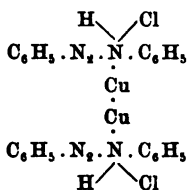
<sup>1)</sup> J. Grob, Dissert., Zürich 1899, S. 102. — <sup>2)</sup> O. Schmidt, Dissert., Bonn 1898, S. 112. — <sup>3)</sup> Compt. rend. 131, 190—192. — <sup>4)</sup> Dasselbst 127, 116; JB. f. 1898, S. 2538. — <sup>5)</sup> Compt. rend. 95, 235; JB. f. 1882, S. 845. — <sup>6)</sup> Compt. rend. 106, 1083; JB. f. 1888, S. 1797. — <sup>7)</sup> Ann. chim. phys. [7] 10, 145; JB. f. 1893, S. 955; Bull. soc. chim. [3] 15, 133; JB. f. 1896, S. 882. — <sup>8)</sup> Compt. rend. 106, 1171; JB. f. 1888, S. 1950; Compt. rend. 116, 714; JB. f. 1893, S. 1934. — <sup>9)</sup> Ber. 20, 2942; JB. f. 1887, S. 2056.

hydrazon des Cyanessigsäureäthylesters nicht in reinem Zustande isoliert werden konnte. Kb.

Erich Conrad und Edmund von Montesiczky in Wien. Verfahren zur Darstellung von Farbstoffen aus Diazoverbindungen und Zuckerarten. [D. R.-P. Nr. 110767]<sup>1)</sup>. — Durch Einw. aromatischer Diazo- und Tetrazoverbb. auf alkalische Lsgg. von Zuckerarten erhält man unter Entw. von N Wolle, Seide und Baumwolle säure-, seifen- und lichtecht gelb bis braun färbende Farbstoffe, welche nicht zur Klasse der Azofarbstoffe gehören. Die Färbungen können auch auf der Faser entwickelt werden durch Tränken der Faser mit einer alkalischen Zuckerlsg. und Behandeln mit einer neutralen Diazo- oder Tetrazolsg. Oett.

Erich Conrad und Edmund von Montesiczky in Wien. Verfahren zur Darstellung von Zwischenprodukten, welche bei der Farbstoffbildung aus aromatischen Diazokörpern und Zuckerarten bei Gegenwart von Alkali auftreten. [D. R.-P. Nr. 110903]<sup>2)</sup>. — Unter Einhaltung gewisser Bedingungen (geringe Alkalität, Anwendung von Diazokörpern, welche neben der Diazogruppe noch stark saure Gruppen, wie die Carbon-säure- oder Sulfosäuregruppe, enthalten) werden im Verfahren des Patents Nr. 110767<sup>3)</sup> hell gefärbte Zwischenprodd. erhalten, welche sich weiter mit Diazokörpern in alkalischer Lsg. zu brauchbaren Farbstoffen kondensieren lassen. So erhält man aus 1 Mol. *m*-diazobenzölsäurem Na mit 1 Mol. Glucose und 2 Moll. NaOH in 4 l W. ein bräunlichgelbes, in Alkalien l., in Säuren unl. Pulver, welches mit einem Überschuß irgend welcher aromatischer Disazosubstanzen unter Entw. von N in W. l. Farbstoffe bildet, welche durch Umkristallisieren gereinigt werden. Oett.

Louis Meunier. Über Metallverbindungen des Diazoamidobenzols<sup>4)</sup>. — Die von Meunier und Rigot<sup>5)</sup> durch Einw. von Kupferpulver auf eine konz. alkoh. Lsg. von Diazoamidobenzol erhaltene Cuproverb. des Diazoamidobenzols,  $C_6H_5 \cdot N_2 \cdot N(C_6H_5) \cdot Cu \cdot Cu \cdot (C_6H_5) \cdot N \cdot N_2 \cdot C_6H_5$ , kann auch durch Erhitzen einer Lsg. von Diazoamidobenzol in Bzl. mit Kupferoxydul, sowie durch Einw. einer ammoniakalischen Kupferchlorürlsg. auf die sd. alkoh. Lsg. des Diazoamidobenzols dargestellt werden. Kleine, filzige, gelb- bis rotorange gefärbte Kristalle, unl. in W., A., Ä., Ligroin, l. in Bzl., bei 270° zersetzlich, mit HNO<sub>3</sub> explodieren sie bei gewöhnlicher Temperatur; H<sub>2</sub>S zers. die Verb. in Bzl.-Lsg. unter Abscheidung von Cu<sub>2</sub>S, verd. Essigsäure und verd. HCl zers. sie unter

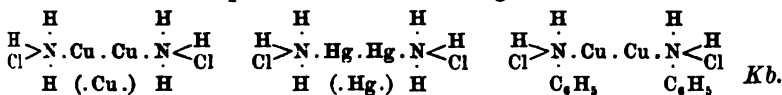


Entw. von N; HCl-Gas wird von der Verb. in Bzl.-Lsg. fixiert unter Bildung eines Chlorhydrats (siehe nebenstehende Formel), das aber bei überschüssiger HCl wenig stabil ist. In reinem und beständigem Zustande scheidet sich dieses Chlorhydrat beim Erwärmen von Benzylchlorid und Diazoamidobenzol in Bzl.-Lsg. mit Kupferpulver ab. Mikroskopische, gelbe Nadeln, unl. in W., Bzl., A., Ä., Chlf., die bei 180° ohne zu schmelzen sich zers. Durch Alkali wird der Körper in Alkalichlorid und die Cuproverb. gespalten. Das Diazoamidobenzol selbst gibt in Bzl.-Lsg. mit HCl-Gas ein weißes, in Bzl. unl., wenig stabiles Chlor-

<sup>1)</sup> Patentbl. 21, 830. — <sup>2)</sup> Dasselbst, S. 904. — <sup>3)</sup> Dasselbst, S. 830. —

<sup>4)</sup> Compt. rend. 131, 50–53. — <sup>5)</sup> Bull. soc. chim. [3] 23, 103–106.

hydrat, das an feuchter Luft sich in Phenol und Anilinchlorhydrat zers. Infolge der Ggw. des letzteren lagert es sich dann langsam in violettes Amidoazobenzolchlorhydrat um. Das Bromhydrat und Jodhydrat der Cuprorerb. des Diazoamidobenzols wurden analog dem Chlorhydrat dargestellt. Über die Einw. des Diazoamidobenzols auf mono- und polyhalogenisierte Kohlenwasserstoffe wird später berichtet. Läßt man auf trockenes, in absolutem A. gelöstes  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  eine alkoh., schwach alkalische Lsg. von Diazoamidobenzol einwirken, so bildet sich die Cupriererb. des Diazoamidobenzols, schwarzgrüne Nadeln, unl. in A., Ä., l. in Bzl., Smp.  $170^\circ$  unter Zers. Die Bzl.-Lsg. gibt mit  $\text{HCl}$ -Gas einen gelben Niederschlag. Analog den Kupferverb. des Diazoamidobenzols legt Vf. auch den Ammoniakverb. des Cupro-, Cupri-, Mercurio-, Mercurichlorids, sowie der Verb. des Cuprochlorids mit Anilin folgende Strukturformeln bei:



W. Vaubel. Über die zwei isomeren Formen der Diazoamidobenzol-p-disulfosäure<sup>1)</sup>. — Die aus Sulfanilsäure erhaltliche Diazoamidoverb. tritt nach den Beobachtungen des Vfs. in zwei isomeren Formen auf, die sich durch ihre Löslichkeit und in ihrem sonstigen Verhalten voneinander unterscheiden. Durch eine geringe Temperaturerhöhung geht die schwerer l. Form in die leichter l. über, während die umgekehrte Umwandlung bis jetzt noch nicht gelang. Beide Formen geben ein basisches Ba-Salz und werden durch  $\text{HCl}$  unter N-Entw. zers. Zur Darst. der schwerer l. Form A wurden 40 g sulfanilsaures Na in W. gelöst, mit 50 ccm 25% iger  $\text{HCl}$  versetzt und nach Zusatz von Eis zur Hälfte diazotiert. Hierauf wurden 50 g Na-Acetat zugesetzt und die Mischung einige Zeit unter Umrühren sich selbst überlassen. Nach Bildung der Diazoamidoverb. wurden 100 g  $\text{NaCl}$  und 50 ccm  $\text{HCl}$  eingetragen, wobei sich nach längerem Rühren die Diazoamidoverb. in dicken käsigten Flocken abschied. Mit Erhöhung der Temperatur geht nach dem Schmelzen des Eises die Form A in die ll. Form über, indem sich die gesamte Menge wieder löst. Die Umwandlungstemperatur beträgt 10 bis  $14^\circ$ . Außer durch die verschiedene Löslichkeit und Umwandelbarkeit unterscheiden sich die beiden Formen noch durch ihr Verhalten beim Trocknen auf dem Wasserbade, wobei die Form A unter Entw. von etwas N in die Amidoazoverb. übergeht. Zur Deutung dieser Unterschiede nimmt Vf. tautomere Formen an und gibt der schwer l. Form A die Formel  $\text{HO}_3\text{S} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N} : \text{N} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{SO}_3\text{H}$ , der Form B dagegen die Formel  $\text{HO}_3\text{S} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N} : \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{SO}_3\text{H}$ .



Kb.

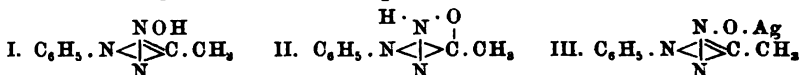
W. Vaubel. Über das Phenylidiimid<sup>2)</sup>. — Neben anderen Prodd. wurde bei der Reduktion des Diazoamidobenzols in alkoh.-alkalischer Lsg. mit Zn-Staub das Phenylidiimid erhalten, das nach dem Abdestillieren des A. und nach dem Ansäuern des alkalischen Rückstandes durch  $\text{H}_2\text{SO}_4$  mit Wasserdampf überdestillierte. Es ist bei gewöhnlicher Tem-

<sup>1)</sup> Zeitschr. angew. Chem. 1900, S. 762—763. — <sup>2)</sup> Ber. 33, 1711—1713.

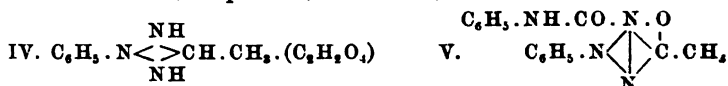
peratur flüssig, schwach gelblich, riecht nach Bittermandelöl, Sdp. 162 bis 164°. Mit verd. Kalilauge bildet es keine Salze, in HCl löst es sich nicht oder nur wenig, mit H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> gibt es eine weißliche, klebrige Verb., die sich aber bald wieder in Öl und Säure zers. In W. wl., in A., Ä., Bzl. ll., stark giftig, an der Luft beständig, beim Erhitzen oder Schlag nicht explodierend, Fehlingsche Lsg. wird nicht red. Von den beiden Konstitutionsformeln C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>N:NH und C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>N:NH gibt Vf. wegen der großen Beständigkeit des Phenyläthylidens gegen Oxydationsmittel der letzteren den Vorzug.

Kb.

Hugo Voswinkel. Über Derivate des Triazans<sup>1)</sup>. — Für das Kondensationsprod.<sup>2)</sup> aus Phenylnitrosohydrazin und Aldehydammoniak, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>N<sub>3</sub>O, werden die beiden tautomeren Formeln I und II aufgestellt, welche die Eigenschaften des Körpers befriedigend erklären.



*Phenyläthylendioxyzyklotriazansilber* (III), aus der wäss. Lsg. des Na-Salzes mit AgNO<sub>3</sub>, orangefarben, getrocknet hellbraunes Pulver. In Bzl. l., wird durch Ligroin gefällt, Ä. zers. es, verpufft bei 80°. *Phenyläthylendioxyzyklotriazanzmethyläther*, aus dem Silbersalz mit Jodmethyl, rötliches Öl, l. in A., Ä., Bzl., unl. in W. Mit konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> färbt es sich intensiv, erstarrt bei -6°, isomer dem früher beschriebenen Ä.; die Methylgruppe ist hier an Sauerstoff gebunden. *Phenylmethylcyklomethylentriazanzbioxalat* (IV). Der Methyläther wurde mit SnCl<sub>2</sub> und HCl red., alkalisch gemacht, mit Ä. extrahiert. Oxalsäure fällt das wasserhelle Salz aus, ll. in W., wl. in A., Smp. 200°, HCl führt es in das schon früher beschriebene Chlorhydrat über. *Carbanilphenyläthylidendioxyzyklotriazan* (V), aus Phenyläthylidendioxyzyklotriazan und Phenylcyanat erhalten, orangefarbene Nadelchen, Smp. 127°, unl. in W., l. in A.



*Acetylphenyläthylidendioxyzyklotriazan*, aus dem Phenyläthylidendioxyzyklotriazan-Na- oder Ag-Salz mit Essigsäureanhydrid oder aus dem Triazan mit Acetylchlorid, goldglänzende Nadeln, Smp. 103°, l. in A., Ä., Bzl., unl. in W., spaltet leicht die Acetylgruppe ab. *Pikrylphenyläthylidendioxyzyklotriazan*, aus Pikrylchlorid und dem Na-Salz des Triazans erhalten, orangefarbene Nadelchen, ll. in Bzl., unl. in W., A., verpuffen bei 140°.

Kb.

## Azoverbindungen.

Frédéric Reverdin und Pierre Crépieux. Untersuchungen über den Einfluß der Stellung verschiedener Chromophore im Molekül auf die Nuance und übrigen Eigenschaften der Farbstoffe<sup>3)</sup>. — Verglichen wurden die Farbstoffe, die sich von den Nitro-o-toluidinen und

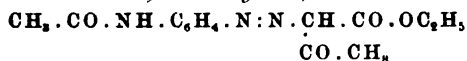
<sup>1)</sup> Ber. 33, 2793—2798. — <sup>2)</sup> Ber. 32, 2481 u. 2770; JB. f. 1899, S. 2261. — <sup>3)</sup> Ber. 33, 2497—2503.



den Chlortoluidinen durch Diazotieren und Kuppeln mit 1,4-Naphtol-sulfosäure ableiten. Die Derivate der Nitrotoluidine sind fast gleich rot-orange, nur das 1,2,5-Derivat ist bedeutend röter, dieses unterscheidet sich ferner noch durch seine geringe Löslichkeit und daß seine wäss. Suspension durch NaOH oder Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> in eine tiefviolette rote Lag. übergeht. Die Derivate der Chlortoluidine sind rot bis orange, o-Toluidinderivate röter, m- und p-Toluidinderivate gelblicher, 1,2,4 und 1,2,5 röter als die anderen, 1,2,6 gibt den gelblichsten Farbstoff; 1,3,2 und 1,3,4 sind wl., 1,2,4, 1,3,6 und 1,4,2 am leichtesten l. o-Chlortoluidine sind röter als die entsprechenden o-NO<sub>2</sub>-Derivate. — Die Lichtechtheit nimmt bei allen mit der Nähe der .N:N.- zur NO<sub>2</sub>- bzw. Cl-Gruppe ab. Für das 1,2,3- und 1,2,5-Nitrotoluidin, für das 1,2,5-Chlortoluidin werden neue Darstellungsmethoden angegeben. — Bei Ausführung der Sandmeyerschen Rk. zur Darst. der Cl-Toluidine 1,2,6, 1,3,2, 1,3,4 und 1,3,6 wurden Nebenprodd. beobachtet, über die später berichtet werden soll. Kb.

W. Meigen und W. Normann. Über die Einwirkung von unterchlorigsauren Salzen auf primäre aromatische Amine<sup>1)</sup>. — Bei der Verfolgung der von Claus und Jaack<sup>2)</sup> beschriebenen Bildung von α(β)-Naphthazin aus β-Naphtylamin und Chlorkalk zeigte es sich, daß aus Anilinderivaten keine Azine, sondern Azoverbb. entstehen; so wurden aus den Nitroanilinen o-Dinitroazobenzol, Smp. 194 bis 195°, m-Dinitroazobenzol, Smp. 150 bis 151°, p-Dinitroazobenzol, Smp. 220°, ferner m-Dinitro-p-azotoluol erhalten. o-Nitro-p-toluidin lieferte in kleinen Mengen einen Körper, der vielleicht ein Nitrotolazin war. Dagegen gehen β-Naphtylamin und (2,6)-β-Naphtylaminsulfosäure in Naphtazin bzw. Naphtazindisulfosäure über. Letztere wurde aus dem Na-Salz der Sulfosäure in wäss. Lag. beim Versetzen mit unterchlorigsaurem Natron erhalten. Grüngelbes Pulver, in W. mit gelber, in konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> mit violetter Farbe l. Die Sulfogruppen lassen sich beim Erhitzen mit Säuren nicht abspalten, wohl aber mit Zn-Staub. α-Naphtylamin und seine Sulfosäuren geben bei der Einw. von Hypochlorit keine kristallisierten Prodd. Kb.

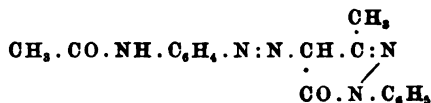
Carl Bülow. Beitrag zur Kenntnis fettaromatischer Azo- und Disazokombinationen des Paraphenylendiamins<sup>3)</sup>. — Zu fettaromatischen Disazokombinationen gelangt man leicht, wenn man vom Acet-p-phenyldiamin ausgeht. Aus dessen Diazoniumverb. mit Acetessigester erhält man Verb., die sich leicht mit Phenylhydrazin, Semicarbazid, Hydroxylamin zu Azopyrazolonen und Isazoxolonen kondensieren lassen. Diese Prodd., mit Alkalien oder Säuren behandelt, ergeben Verb. mit einer p-Amidogruppe, die auf analoge Weise diazotiert und gekuppelt werden kann. Weiter sind die zahlreichen Varianten angegeben, die zu der überaus großen Zahl der Derivate dieser Klasse führen können. (Inakt. b-Acet-p-phenyldiamin-azo)-acetessigester,



strohgelbe Nadeln, Smp. 148°, wl. in W., Ä., CS<sub>2</sub>, ll. in A., Chlf., Eisessig. (Inakt. b-Acet-p-phenyldiamin-azo)-acetessigsäureamid aus der

<sup>1)</sup> Ber. 33, 2711—2717. — <sup>2)</sup> D. R.-P. Nr. 78748 (1892). — <sup>3)</sup> Ber. 33, 187—199.

eben beschriebenen Verb. in alkoh. Lsg. mit wäss.  $\text{NH}_3$ . Kanariengelbe Nadeln, schm. unter Zers. bei 228 bis 229°, unl. in W., wl. in Bzl., Ä., ll. in Aceton. (*Inakt. b-Acet-p-phenylendiamin-azo-acetessigsäuremethylamid*, analog der obigen dargestellt, schwefelgelb. Mit 10 Proz.  $\text{NaOH}$  gekocht erhält man eine basische Verb., die, in saurer Lsg. diazotiert und mit R-Salz gekuppelt, ein substantives Violett liefert. (*Inakt. b-Acet-p-phenylendiamin-azo-4-1-phenyl-3-methyl-5-pyrazolon*,



Aus der ersten Verb. in essigsaurer Lsg. mit Phenylhydrazin erhalten, Smp. 222 bis 223°, gelbrote Nadeln, wl. in Ligroin,  $\text{CS}_2$ , l. in Ä., ll. in Bzl., Aceton. (*Akt. b-p-Phenylendiamin-azo-1-phenyl-3-methyl-5-pyrazolon*, aus der vorhergehenden Verb. durch Kochen mit 10%igem  $\text{NaOH}$ , gefällt durch Einleiten von  $\text{CO}_2$ , braunrote Nadeln, Smp. 206 bis 207°, wl. in Ä., l. in A., Chlf., ll. in Aceton. Löst sich auch in wäss. alkoh. Lsg. mit 10%igem  $\text{HCl}$  erhalten. Dargestellt wurde das Acetylderivat (siehe oben) und das Benzoylderivat. Dieses stellt orangefarbene Blättchen dar, Smp. 238°, wl. in Ä., l. in A., Aceton, ll. in Nitrobenzol. (*Akt. b-p-Phenylendiamin-azo-1-phenyl-3-methyl-5-pyrazolon* und  $\text{HNO}_3$  geben eine Diazoniumverb., die sich aussalzen läßt, orangegelbe Kristalle, ll. in W., und die für analoge Verbb. charakteristische Rk. von Bülow<sup>1)</sup> gibt. *1-Phenyl-3-methyl-5-pyrazolon-(4-azo-p-phenylendiamin-azo-1)-acetessigester*, aus der obigen Diazoverb. mit Acetessigester, ziegelrote Kriställchen, Smp. 181 bis 182°, l. in  $\text{CS}_2$ , Bzl., Ä., ll. in Aceton. *1-Phenyl-3-methyl-5-pyrazolon-(4-azo-p-phenylendiamin-azo-4-1-phenyl-3-methyl-5-pyrazolon*, aus der zuletzt beschriebenen Verb. in alkoh. Lsg. mit Phenylhydrazin und Eisessig erhalten, Smp. über 280°, wl. in A., l. in Aceton, Bzl., ll. in Nitrobenzol. Kb.

Anilinölfabrik A. Wülfig in Elberfeld. Verfahren zur elektrolitischen Reduktion von Halogennitrobenzolen, Nitrobenzolsulfosäuren und Nitrobenzolcarbonsäuren zu Azo- und Hydrazokörpern. [D. R.-P. Nr. 108427]<sup>2)</sup>. — Das Verfahren des Patentes Nr. 100234<sup>3)</sup> kann auch auf Halogenderivate, Sulfosäuren und Carbonsäuren des Nitrobenzols angewendet werden. Die Endprodd. dieser Reduktion in schwach alkalischer Lsg., die Hydrazokörper, können auf bekannte Weise in die entsprechenden substituierten Benzidine umgelagert werden. Oelt.

Eug. Bamberger. Über die Beziehung zwischen Azoxy- und Diazobenzol<sup>4)</sup>. — Die vom Vf. dargestellten o- und p-Monooxyazoxybenzole lassen sich durch alkalische  $\text{KMnO}_4$ -Lsg. leicht im Sinne der folgenden Formeln oxydieren:  $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_2\text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4\text{OH} \rightarrow \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N}_2\text{O} \cdot \text{COOH} \rightarrow \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N}_2\text{OH}$ , wobei also der Hydroxyl tragende Benzolkern durch H ersetzt wird unter Bildung von Isodiazotat. Weiterhin erwähnt Vf. noch eine von ihm bereits im Jahre 1897 aufgefundene Bildungsweise der Isodiazotate, welche die nahen Beziehungen zwischen Nitrosaminen und Isodiazotaten erkennen läßt. Gewisse nitrosierte Alkylaniline lassen

<sup>1)</sup> Technologie der Azofarbstoffe, Bd. II, S. 397. — <sup>2)</sup> Patentbl. 21, 354. — <sup>3)</sup> Dasselbst 19, 906; vgl. JB. f. 1898, S. 2568. — <sup>4)</sup> Ber. 33, 1957—1959.

sich nämlich sehr leicht durch verd. Ätzalugen im Sinne der Gleichung:  

$$\text{Ar. N} \begin{smallmatrix} \text{NO} \\ \text{Alk} \end{smallmatrix} + \text{NaOH} = \text{Ar. N}_2\text{O.Na} + \text{Alk.OH} \text{ hydrolytisch in Iso-} \\ \text{diazotat und A. spalten.} \quad \text{Kb.}$$

Eug. Bamberger. Notiz über die Umlagerung von Azoxybenzol<sup>1)</sup>. — *Azoxybenzol* geht bei der Behandlung mit mäßig erwärmter, konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  in *p-Oxyazobenzol*<sup>2)</sup> über. Vf. fand nun, daß hierbei neben dieser *p*-Verb. auch geringe Mengen der *o*-Verb.,  $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{smallmatrix} \text{OH} \\ \text{N}_2 \end{smallmatrix} \text{C}_6\text{H}_5$ , entstehen, welche mit Wasserdampf abdestilliert und in Form des in kaltem A. schwer l. Cu-Salzes gereinigt werden kann. Der aus dem Cu-Salz mit  $\text{HCl}$  regenerierte Farbstoff bildet orangerote Nadeln vom Smp. 82,5 bis 83° und ist identisch mit dem aus Nitrosobenzol und  $\text{NaOH}$  erhältlichen Prod.<sup>3)</sup>. Ausbeute aus 25 g Azoxybenzol 0,15 g *o*-Oxyazobenzol. Kb.

Farbwerke vorm. Meister, Lucius u. Brünig in Höchst a. M. Verfahren zur Darstellung von Azoxybenzylidenanilin und seinen Homologen. [D. R.-P. Nr. 111384<sup>4)</sup>]. — Durch Behandeln von *p*-Nitrobenzylanilin und seinen Homologen mit Ätzalkalien in der Wärme erhält man  

$$\text{R.N:CH.C}_6\text{H}_4\text{--N} \begin{smallmatrix} \text{N} \\ \text{O} \end{smallmatrix} \text{O. Die} \\ \text{Azoxybenzylidenanilin bzw. dessen Homologe} \quad \text{R.N:CH.C}_6\text{H}_4\text{--N} \begin{smallmatrix} \text{N} \\ \text{O} \end{smallmatrix}$$

Azoxybenzylidenbasen geben durch verd. Mineralsäuren den *p*-Azoxybenzaldehyd. Die Prodd. sollen Verwendung finden zur Darst. von Farbstoffen der verschiedenen Gruppen, besonders Triphenylmethanfarbstoffen. Ott.

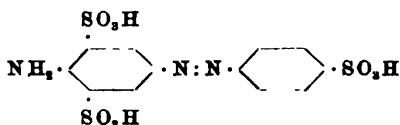
Rudolf Schenck. Erwiderung an Herrn Bakhuis Roozeboom<sup>5)</sup>. — Vf. antwortet auf die Kritik, welche seine Versuche der Überführung der enantiotropen Modifikationen des *p*-Azoxyanisols durch Gefrierpunktniedrigung in monotrope durch Bakhuis Roozeboom erfahren haben. In der Hauptsache handelt es sich darum, ob Vf. berechtigt war, seine Versuche als erstes Beispiel einer solchen Überführung anzuführen oder nicht. Tr.

A. Bistrzycki. Die Oxydation des Hydrazobenzols in alkoholisch-alkalischer Lösung durch den Luftsauerstoff<sup>6)</sup>. — Im Anschluß an die Mitteilung Bambergers<sup>7)</sup> über die auffallend schnelle Oxydation des Phenylhydroxylamins durch den Luftsauerstoff in Ggw. von Alkali berichtet Vf. über eine analoge, bereits vor 5 Jahren von ihm am *Hydrazobenzol* gemachte Beobachtung. Kb.

Alfred Junghahn und Max Neumann. Über Amidoazobenzoltrisulfosäure<sup>8)</sup>. — Zur Darst. dieser Trisulfosäure wurde salzsaures Amidoazobenzol in eine 33 Proz. Anhydrid enthaltende rauchende Schwefelsäure eingetragen. Die freie Säure ist sl. in W. und A., das K-Salz dagegen ist schwer l. und bildet große, monokline, orangerote Kristalle. Durch Behandlung mit Zinnchlorür wird die Säure in Sulfanilsäure und *p*-Phenylendiamindisulfosäure gespalten. Behufs näherer Untersuchung dieser bisher unbekannten Disulfosäure sollte sie weiter abgebaut werden,

<sup>1)</sup> Ber. 33, 3192—3193. — <sup>2)</sup> Ber. 13, 525; JB. f. 1880, S. 573; Ber. 14, 2617; JB. f. 1881, S. 485. — <sup>3)</sup> Ber. 33, 1950. — <sup>4)</sup> Patentbl. 21, 894. — <sup>5)</sup> Zeitschr. physik. Chem. 32, 564—565. — <sup>6)</sup> Ber. 33, 476. — <sup>7)</sup> Dasselbst, S. 118; vgl. diesen JB., S. 985. — <sup>8)</sup> Ber. 33, 1366—1371.

aber die Entamidierung ließ sich nicht ausführen. Dagegen lieferte die Sulfosäure bei der Behandlung mit  $\text{HNO}_3$  Pikrinsäure. Hieraus ergibt sich für die *Amidoazobenzoltrisulfosäure* die folgende Konstitution:



Von den Salzen der Trisulfosäure sind noch dargestellt worden: das sekundäre K-Salz, dunkelblaue Blättchen, das tertiäre Ba-Salz, gelbe Nadeln, das sekundäre Ba-Salz, stahlblaue Blättchen, und das tertiäre  $\text{NH}_4$ -Salz, gelbe Blättchen. *Diazoazobenzoltrisulfosaures Kalium*,  $(\text{N} : \text{N} \cdot \text{SO}_3) \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \cdot (\text{SO}_3\text{K})\text{N}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{SO}_3\text{K}$ , braune Nadeln, liefert beim Kochen mit A. neben Aldehyd und N ein rotes Pulver, in dem das saure *azobenzoltrisulfosaure Kalium* vermutet wird. Auch einige Farbstoffe wurden hergestellt, doch ließ sich die Trisulfosäure nur mit Phenol,  $\beta$ -Naphthol und mit p-Tolyl- $\beta$ -naphthylamin kombinieren. Die Farbstoffe sind denen vom Echtgelb sich ableitenden sehr ähnlich. Der Trisulfosäure selbst kommt ebenfalls ein ausgesprochener Farbstoffcharakter zu, da sie Seide und Wolle echt gelb färbt. Kb.

S. Samelson. Über Azoverbindungen aus m-Toluidin<sup>1)</sup>. — Aus Dimethyl-m-toluidin<sup>2)</sup> wurden die folgenden Farbstoffe dargestellt: *Dimethyl-m-toluidinazobenzol*,  $(\text{CH}_3)_2\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)\text{N} : \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ , hellrote, glänzende Nadeln, Smp. 66°, unl. in W., l. in Ä., A., Bzl., Aceton mit roter Farbe. Das Pt-Salz sintert bei 200° und ist bei 280° noch nicht ganz geschmolzen. *Dimethyl-m-toluidinazobenzolsulfosäure*, braunes Pulver, wl. Das Ba-Salz kristallisiert in braunen, sechseitigen Tafeln: ferner wurden dargestellt: das Ca-, Ag-, Cu-Salz. *Dimethyl-m-toluidinazo-p-toluol*, hellrote Nadeln, l. in A., Ä., Bzl., Smp. 121°. Dargestellt das HCl-Salz, Smp. 172°; das  $\text{H}_2\text{SO}_4$ -Salz, grünliche Nadeln, Smp. 201°; das Pt-Salz, unl. in W. *Dimethylamidoazo-m-toluol*,  $\text{C}_{16}\text{H}_{19}\text{N}_3$ , ziegelrote Kristalle, Smp. 73 bis 74°, l. in A., Bzl., Ä. Das Pt-Salz ist ein braunes Pulver und verkohlt bei 197°. *Dimethyl-m-toluidinazo-p-phenetol*,  $\text{C}_{17}\text{H}_{21}\text{ON}_3$ , braune Kristalle, Smp. 136 bis 137°. Das Pt-Salz ist blaugrau. *Dimethyl-m-toluidinazo-p-anisol*,  $\text{C}_{16}\text{H}_{19}\text{N}_3\text{O}$ , rotbraune Kristalle, unl. in W., l. in A., Ä., Bzl., Smp. 135 bis 136°. Das HCl-Salz ist blau, Smp. 164°; das  $\text{H}_2\text{SO}_4$ -Salz ist dunkelblau, Smp. 198°; das Pt-Salz ist blaugrau. Kb.

Ernst Täuber und Franz Walder. Über Bismarckbraun III<sup>3)</sup>. — Im Anschluß an frühere Arbeiten<sup>4)</sup> wurde Bismarckbraun mit Bzl. fraktioniert extrahiert und die Menge der einzelnen Bestandteile quantitativ bestimmt. Der Hauptbestandteil ist Phenylendisazo-m-phenylen-diamin, dann eine in Bzl. unl. Farbbase, weiter kommt noch Triamidobenzol in kleinen Mengen vor, den Rest bilden säureunl. und teerartige Prodd. Ein Überschuß an HCl bei der Darst. des Bismarckbrauns begünstigt Nebenrkk., rasches Zuffließenlassen von Nitrit eine Nitrosierung

<sup>1)</sup> Ber. 33, 3479—3483. — <sup>2)</sup> Ber. 11, 2280; JB. f. 1878, S. 469. —

<sup>3)</sup> Ber. 33, 2897—2899. — <sup>4)</sup> Ber. 30, 2111 u. 2899; JB. f. 1897, S. 2635 u. 2636.

im Kern. So findet sich im Braun stets Nitroso-m-phenylendiamin. Aus dem stets vorhandenen o-Phenylendiamin entsteht Azimidobenzol als Nebenprod. Phenylendisazo-m-phenylendiamin ist der wertvolle Teil des Brauns. Die in Bzl. unl. Base färbt auch braun, ihr Einfluß auf die Färbung ist aber wahrscheinlich ungünstig. Kb.

K. Auwers. Über die Konstitution der Oxyazokörper<sup>1)</sup>. — Infolge der von Hantzsch<sup>2)</sup> geäußerten Ansicht über die Struktur der o- und p-Oxyazokörper als Pseudosäuren hat Vf. seine frühere kryoskopische Untersuchung<sup>3)</sup> der Oxyazokörper, nach der die o-Derivate als Chinonhydrazone, die p-Verbb. dagegen als Phenole zu betrachten sind, wieder aufgenommen und nach einigen Richtungen vervollständigt. Vf. hält nicht nur nach den Resultaten der kryoskopischen Bestimmungen, sondern auch wegen einer Reihe von rein chemischen Tatsachen die p-Oxyazoverbb. mit aller Bestimmtheit für Phenole und nicht für Chinonhydrazone. Kryoskopisch in p-Dibrombenzol wurden untersucht: die Phenylhydrazone vom Benzophenon, Benzil, Benzaldehyd, o-, m-, p-Nitrobenzaldehyd, sowie Benzyliden-o-nitrophenylhydrazon und Benzyliden-o-anisylhydrazon, ferner Benzolazophenol, o-Nitrobenzolazophenol, o-Äthoxybenzolazophenol, Benzolazosalicylaldehyd und Benzolazo-o-nitrophenol. Kb.

C. Ris. Über schwefelhaltige Verbindungen aus p-Amidophenol und Oxyazobenzol<sup>4)</sup>. — Es werden einige Versuche beschrieben, die zu neuen schwefelhaltigen Körpern führten, welche als Zwischenverbb. bei der Bildung von schwarzen Farbstoffen vom Typus des Vidalschwarz zu betrachten sind. Erhitzt man 4 Moll. p-Amidophenol, 2 Moll. Oxyazobenzol und etwa 7 Att. Schwefel auf 180 bis 190°, so tritt eine lebhaft Rk. ein unter Entw. von NH<sub>3</sub> und Anilin. Der Schmelze wird durch verd. HCl der neue Körper entzogen und aus dieser Lsg. durch Natriumacetat als grünlich-weißer Niederschlag gefällt. Oxydationsmittel, wie K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, FeCl<sub>3</sub>, erzeugen in der sauren Lsg. des Körpers einen tiefschwarzen, in NaOH mit schwarzer Farbe l. Niederschlag. Soda fällt einen im Überschuß l. Niederschlag. Die alkalischen Lsgg. färben sich an der Luft bläulich-grau; H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> fällt einen dunkelblauen Niederschlag. Die Lsg. in Na<sub>2</sub>S ist farblos und oxydiert nur langsam an der Luft. Die gelblich-graue alkoh. Lsg. scheidet nach kurzer Zeit an der Luft einen dicken, schwarzen Niederschlag aus. Bei der Reduktion mit Zn-Staub oder Sn und HCl entwickelt sich H<sub>2</sub>S; das Reduktionsprod. zeigt dieselben Rkk. wie das Ausgangsmaterial. Beim Erhitzen auf 200° entsteht H<sub>2</sub>S und ein in Alkali sowie Alkalisulfid l. schwarzer Farbstoff. Beim Schmelzen mit S bildet sich ein in Säuren unl., in Alkali und Schwefelalkali l. schwarzer Farbstoff. In kristallisierter Form konnte der Körper nicht erhalten werden. Die Rk. ist allgemein anwendbar, so kann p-Amidophenol durch m-Amido-o-kresol oder p-Phenylendiamin und das Oxyazobenzol durch andere Oxyazoverbb. ersetzt werden. p-Amidophenol allein liefert bei der Schwefelschmelze ebenfalls eine derartige Zwischenverbb., die aber von der beschriebenen und vom Leukothionol verschieden

<sup>1)</sup> Ber. 33, 1302—1315. — <sup>2)</sup> Ber. 32, 590 u. 3089; JB. f. 1899, S. 1471 u. 2451. — <sup>3)</sup> Zeitschr. physik. Chem. 21, 355; JB. f. 1896, S. 49; Zeitschr. physik. Chem. 23, 449; JB. f. 1897, S. 104; Zeitschr. physik. Chem. 30, 529; JB. f. 1899, S. 53. — <sup>4)</sup> Ber. 33, 796—799.

ist. Die letztere Rk. ist weniger heftig und es entweicht neben wenig  $\text{NH}_3$  sehr viel  $\text{H}_2\text{S}$ . Die salzsaure Lsg. des Körpers gibt mit Bichromat einen schwarz-violetten Niederschlag, der sich in  $\text{NaOH}$  mit dunkelblauer Farbe löst. Die Lsgg. in Alkali oder Schwefelalkali oxydieren sich an der Luft wesentlich rascher. Bei der Reduktion entwickelt sich  $\text{H}_2\text{S}$ , aber die Rkk. des Reduktionsprod. bleiben auch hier dieselben. *Kb.*

Heinrich Goldschmidt und Gustav Keppeler. Dynamische Untersuchungen über die Bildung der Azofarbstoffe<sup>1)</sup>. IV. Mitteilung<sup>2)</sup>. — Im Anschluß an frühere Versuche über die Bildung von Oxyazokörpern wurde die Einw. von Diazobenzolnatrium auf  $\beta$ -Naphtholnatrium und m-Kresolnatrium, ferner die Einw. von syndiazobenzolsulfosäurem Natrium auf m-Kresolnatrium, sowie die Kuppelung des p-Nitroisodiazobenzolnatriums mit alkalischer  $\beta$ -Naphthollsg. näher geprüft. *Kb.*

Eug. Bamberger. Über die Einwirkung von Diazobenzol auf Phenol und die Synthese des o-Oxyazobenzols<sup>3)</sup>. — Bei der Kombination von Diazobenzol mit Phenol in alkalischer oder essigsaurer Lsg. entstehen neben dem Hauptprod. p-Oxyazobenzol auch kleine Mengen von o-Oxyazobenzol, die mit Wasserdampf abdestilliert werden können. Das mit alkoh. Cu-Acetat erhaltliche Cu-Salz ist braun, in kaltem A. sehr schwer l. und eignet sich vorzüglich zur Reinigung des Prod., da das Cu-Salz des p-Farbstoffes in A. l. ist. Durch Schütteln des Salzes mit verd.  $\text{HCl}$  und Ä. wird die freie Farbsäure<sup>4)</sup> erhalten, welche nach dem Verdunsten des Ä. in reinem Zustande zurückbleibt, Smp. 82,5 bis 83°. Durch Behandlung mit Zn-Staub, sd. W. und  $\text{NH}_4\text{Cl}$ -Lsg. wird es in o-Amidophenol und Anilin gespalten. Dieselbe o-Azoverb. ließ sich auch aus Nitrosobenzol und o-Anisidin darstellen. Beide vereinigen sich leicht in Eisessiglsg. zu dem *Methylester des o-Oxyazobenzols*, der mit Wasserdampf als orangerotes, zähflüssiges Öl destilliert. Durch Fraktionieren im Vakuum bei 195 bis 197° unter 14 mm Druck wird die Hauptmenge des Öles erhalten, welches nach einiger Zeit zu dicken, orangeroten Säulen erstarrt. Es kristallisiert aus verd. A. in orangeroten Nadeln vom Smp. 40 bis 41°, ll. in organischen Lösungsmitteln. Die Verseifung dieses Esters vollzieht sich schon bei gewöhnlicher Temperatur, wenn derselbe mit  $\text{AlCl}_3$  verrieben wird. Durch Ä. wird dem mit Sodalsg. verriebenen Reaktionsprod. das freie o-Oxyazobenzol entzogen, das nach seiner Reinigung bei 82,5 bis 83° schmolz. — Bei der Kombination des p-Diazotoluols mit Phenol wurde neben der p-Verb. in winziger Menge auch das o-Oxyphenylazo-p-toluol erhalten, dessen Trennung und Reinigung in derselben, oben geschilderten Weise bewirkt wurde. Es kristallisiert aus A., in dem es in der Hitze ll. ist, in dünnen, goldglänzenden Tafeln oder bronzeglänzenden Blättchen, Smp. 100 bis 100,5°, l. in verd. Ätzlaugen mit orangeroter Farbe, mit Dampf langsam flüchtig. Das in kaltem A. schwer l. Cu-Salz bildet tabakbraune Nadelchen mit grünem Oberflächenschimmer. Durch Zn-Staub, heißes W. und  $\text{NH}_4\text{Cl}$ -Lsg. wird es in o-Amidophenol und p-Toluidin gespalten. *Kb.*

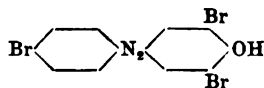
<sup>1)</sup> Ber. 33, 893—905. — <sup>2)</sup> Ber. 30, 670 u. 2075; JB. f. 1897, S. 2622 u. 2624; Ber. 32, 355; JB. f. 1899, S. 2450. — <sup>3)</sup> Ber. 33, 3188—3192. — <sup>4)</sup> Daselbst, S. 1939.



J. T. Hewitt und W. G. Aston. Die Bromierung des Benzolazophenols<sup>1)</sup>. — Wenn Benzolazophenol in Eisessiglg. und in Ggw. von Natriumacetat, behufs Bindung des HBr, bromiert wird, so entsteht nicht ein Monobromderivat, sondern *Benzolazo-o-dibromphenol*, analog der Rk. zwischen p-phenolsulfosaurem Kalium und Brom. Die Bromierung ist am besten in folgender Weise auszuführen: 25 g Benzolazophenol werden mit ebensoviel geschmolzenem Na-Acetat in 250 g Eisessig gelöst, unter 10° abgekühlt und tropfenweise mit einer Lsg. von 32 g Br in 100 g Eisessig unter Umschütteln versetzt, wobei die Temperatur nicht ansteigen darf. Behufs völliger Ausscheidung des schon während der Rk. auskristallisierenden Prod. wird auf 0° abgekühlt. Ausbeute 27 g. Aus der Mutterlauge läßt sich noch eine weitere, aber weniger reine Menge gewinnen, so daß die Ausbeute nahezu quantitativ ist. Das Prod. ist identisch mit dem durch Kombination von Diazobenzolchlorid mit alkalischem 2,6-Dibromphenol erhaltenen und kristallisiert aus Bzl. in langen, orangefarbenen Nadeln vom Smp. 136°, korr. Benzolazodibromphenol ist ll. in Aceton, heißem Bzl., Chlf., Ä., Eisessig, unl. in P.Ä. Durch HCl wird es in benzolischer Lsg. nicht gefällt, dagegen gibt es mit konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> eine carminrote Masse, die wahrscheinlich das Sulfat ist und die mit W. die Azoverb. wieder zurückbildet. In heißer NaOH löst es sich und beim Erkalten kristallisiert das *Na-Salz* in gelben Nadeln aus, das in wäss. Lsg. mit den Legg. der Metallsalze Niederschläge gibt, von denen das Ba-Salz im Gegensatz zu dem Ba-Salz des Benzolazo-o-nitrophenols in heißem W. l. ist und daraus in gelben Nadeln kristallisiert. Das durch Erhitzen mit Acetanhydrid erhältliche *Acetylderivat* kristallisiert aus Eisessig in gelben Nadeln vom Smp. 143°, das durch Erhitzen mit Benzoylchlorid erhältliche *Benzoylderivat* kristallisiert aus A. in orangefarbenen Blättchen vom Smp. 120°, korr. Durch Erhitzen von 3 g des Na-Salzes mit 2 g Äthylbromid und 3 g absolutem A. auf 100° entsteht der *Äthyläther*, der beim Eingießen der erkalteten Fl. in verd. NaOH als Öl ausfällt, aber alsbald erstarrt und aus verd. A. in gelblichorangefarbenen Nadeln kristallisiert, Smp. 71°, korr. Beim Erwärmen mit Aceton bleibt der Ä. unverändert. Die Ergebnisse der Untersuchung werden zugunsten der Phenolform des Benzolazophenols ausgelegt.

Kb.

J. T. Hewitt und W. G. Aston. Die Bromierung des Benzolazophenols II<sup>2)</sup>. — Während Benzolazophenol in Eisessiglg. und in Ggw. von Na-Acetat bei der Einw. von Br 2 At. Br in den Phenolkern in o-Stellung zum OH aufnimmt, liefert es in Eisessiglg. ohne Na-Acetat bei der Behandlung mit Brom ein Tribromderivat, das *p-Brombenzolazodibromphenol*. Das gleiche Prod., wenn auch nicht so glatt, entstand bei der Behandlung des in W. suspendierten Azokörpers mit Brom, braun-orangefarbene Nadeln aus Eisessig, Smp. 148°, korr., mit konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> gibt es ein dunkelrotes Sulfat. Die Konstitution der nebenstehenden Verb. wird dadurch bewiesen, daß bei der Bromierung sowohl p-Brombenzolazophenol in Ggw. von Na-Acetat und Eisessig, als auch Benzolazo-o-dibromphenol in Ggw. von konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> und



<sup>1)</sup> Chem. Soc. J. 77, 712—716. — <sup>2)</sup> Daselbst, S. 810—814.

Eisessig das gleiche Prod. liefern. Das *Acetyl*derivat kristallisiert aus Chlf. in orangefarbenen Nadeln vom Smp. 167°; das *Benzoyl*derivat aus A. in braunorangefarbenen Nadeln vom Smp. 129°; der *Äthyläther* aus Bzl. in goldfarbenen Nadeln vom Smp. 125°. Vf. haben nun weiter auch noch das *Tribrombenzolazophenol* dargestellt und hierzu 13,2 g Tribromanilin in 15 ccm konz.  $H_2SO_4$  gelöst und hierauf die Lsg. mit 5 ccm  $H_2O$  versetzt. Die gut gekühlte Mischung wurde nun mit 2,8 g  $NaNO_2$  diazotiert und nach 2 Stdn. auf Eis gegossen. Nach 10 Min. wurde die Lsg. zu einer Lsg. von 4 g Phenol, 40 g  $Na_2CO_3$ , 300 g  $H_2O$  bei  $-1^\circ$  gegeben, der erhaltene Niederschlag mit heißer, verd. KOH extrahiert, die Azoverb. aus der alkalischen Lsg. mit HCl gefällt und schließlich aus Eisessig umkristallisiert, orangefarbene Prismen vom Smp. 168,5°. Die *Acetyl*verb. bildet rote Kristalle aus Eisessig, Smp. 105°; die *Benzoyl*verb. orangefarbene, kleine Prismen aus Amylalkohol, Smp. 132°. Kb.

J. T. Hewitt. Darstellung von Benzolazo-o-nitrophenol<sup>1)</sup>. — Das von Noetting<sup>2)</sup> angegebene Verfahren zur Darst. von *Benzolazo-o-nitrophenol* durch Kombination von Phenyldiazoniumsalz mit der alkalischen Lsg. von o-Nitrophenol gibt geringe Ausbeuten, und die direkte Nitrierung des Benzolazophenols in konz.  $H_2SO_4$  führt zum p-Nitrobenzolazophenol. Vf. erhielt durch direkte Nitrierung mit verd.  $HNO_3$  bei gemäßigter Temperatur gute Resultate. 10 g gepulvertes Benzolazophenol wurden mit einer kalten Mischung von 20 ccm  $HNO_3$  vom spez. Gew. 1,36 und 60 ccm  $H_2O$  gemischt, hierauf allmählich im Wasserbade auf 40° erwärmt. Nach etwa 20 Min. macht sich der Geruch von o-Nitrophenol bemerkbar, die Masse wird dicker und es beginnt eventuell Gaserw. Wenn die Masse steif geworden ist, wird mit kaltem W. verd., der unl. Teil rasch abgesaugt und gewaschen. Ausbeute 7,5 g. Nach dreimaligem Umkristallisieren aus Bzl. schm. das Prod. bei 126,5°, korr. 128,5°, hellgelbe Nadeln, l. in konz.  $H_2SO_4$  mit roter Farbe, und aus dieser Lsg. fällt auf vorsichtigen Zusatz von W. ein rotes Sulfat, das weiter durch W. in die Azoverb. verwandelt wird. Die Lsg. in Alkali oder  $NH_3$  ist rot. Das in roten Nadeln erhaltene Na-Salz gibt mit Metallsalzlsgg. gelbe bis orangefarbene Niederschläge, von denen das Ba-Salz in W. schwer l. ist. Beim Erwärmen der Azoverb. mit Acetanhydrid und Natriumacetat entsteht das *Acetyl*derivat,  $C_6H_5 \cdot N:N \cdot C_6H_5 \cdot O(COCH_3) \cdot NO_2$ , gelbbraune Prismen aus Bzl., korr. Smp. 120,5°. Das aus Benzoylchlorid und Azoverb. beim Erwärmen erhältliche *Benzoyl*derivat kristallisiert aus Bzl. in kleinen, gelben Kristallen vom Smp. 132°. Der Unterschied im Verhalten der Azoverb. gegen verd.  $HNO_3$  und gegen  $HNO_3$  in Ggw. von konz.  $H_2SO_4$  wird durch die Konstitution desselben,  $C_6H_5 \cdot N:N \cdot C_6H_4 \cdot OH$ , erklärt. Phenole werden viel leichter nitriert als Benzolderivate ohne OH- oder  $NH_2$ -Gruppen. Wenn aber in Ggw. von konz.  $H_2SO_4$  nitriert wird, so wird ein Salz der Azoverb. nitriert, dem nach Hantzsch<sup>3)</sup> eine Chinonformel zukommt und, Chinone werden schwerer, Amine dagegen leichter nitriert unter Bildung von o- und p-Derivaten. Das Ergebnis der Untersuchung ist schwer vereinbar mit der von Hantzsch dem freien Azophenol beigelegten chinoiden Struktur. Weiter betont Vf., daß

<sup>1)</sup> Chem. Soc. J. 77, 99—103. — <sup>2)</sup> Ber. 20, 2997; JB. f. 1887, S. 1095.  
— <sup>3)</sup> Ber. 32, 3091; JB. f. 1899, S. 2451.

die Farbe des freien Azophenols viel eher derjenigen seiner Äther und Ester als der seiner Salze mit Mineralsäuren entspricht, denen wahrscheinlich die Struktur eines Chinonhydrazons zukommt. Kb.

Walther Borsche. Zur Kenntnis des Benzolazosalicylaldehyds<sup>1)</sup>. Die Darst. des 3-Benzolazo-6-oxybenzaldehyds<sup>2)</sup> erfolgte durch Einw. von Chlf. auf p-Oxyazobenzol in Ggw. von NaOH, Smp. 128°. Das Phenylhydrazon des Aldehyds bildet gelbe, glänzende Blättchen vom Smp. 198 bis 199°. Das beim Erwärmen einer alkoh. Lsg. des Aldehyds mit Anilin erhältliche Benzolazosalicylidenanilin kristallisiert aus A. in braunen Nadeln vom Smp. 135 bis 136°. Mit Acetophenon läßt sich in Ggw. von NaOH der Aldehyd kondensieren zu 3-Benzolazo-6-oxybenzalacetophenon, orangefarbene Kristallwarzen vom Smp. 187 bis 188° unter Zers. Das Na-Salz dieser Verb. bildet granatrote Blätter mit grünem Metallreflex, wl. in W., leichter l. in verd. A., durch CO<sub>2</sub> zerlegbar. Die Versuche zur Darst. dieses Körpers aus o-Oxybenzalacetophenon und Diazobenzol waren wenig befriedigend. Kb.

J. T. Hewitt und J. J. Fox. Nitrierung der Benzolazosalicylsäure<sup>3)</sup>. — Im Anschluß an Hewitts Untersuchung<sup>4)</sup> über die Nitrierung des Benzolazophenols mit verd. HNO<sub>3</sub>, wobei die NO<sub>2</sub>-Gruppe in den Phenolkern, und zwar in o-Stellung zum OH eintritt, haben Vf. die Einw. von HNO<sub>3</sub> auf Benzolazosalicylsäure unter verschiedenen Bedingungen studiert und gefunden, daß hier die Substitution analog vor sich geht, indem bei Anwendung von verd. HNO<sub>3</sub> bei 65 bis 70° die NO<sub>2</sub>-Gruppe in den Salicylrest in o-Stellung zum OH eintritt. Benzolazo-o-nitrosalicylsäure schm. bei 197°, der Methyl ester bei 132 bis 134°, der Äthylester bei 128 bis 129°. Bei der Nitrierung der in konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> gelösten Benzolazosalicylsäure wird indessen die von Meldola beschriebene p-Nitrobenzolazosalicylsäure<sup>5)</sup> erhalten, deren Äthylester bei 220 bis 225° schm. Kb.

Mario Betti. Instabile Isomere der Azoderivate des  $\beta$ -Naphthols<sup>6)</sup>. — In der Einleitung werden die verschiedenen Konstitutionsformeln besprochen, welche zur Erklärung des anormalen Verhaltens des von Liebermann<sup>7)</sup> zuerst dargestellten Benzolazo- $\beta$ -naphthols vorgeschlagen wurden. Da es jüngst gelang, von analogen Verbb. die Chinon- und die Phenolform zu isolieren<sup>8)</sup>, so versuchte es Vf., auch die Konstitution des Benzolazo- $\beta$ -naphthols zu erforschen. Dieses stellt, aus A. kristallisiert, rote Nadeln mit grünen Reflexen dar, Smp. 133°. Das von Denaro<sup>9)</sup> beschriebene Isomere vom Smp. 120°, erhalten aus der alkoh. Mutterlauge durch Fällen mit W., wurde nicht aufgefunden. FeCl<sub>3</sub>, in Ä. gelöst, gibt mit einer Lsg. der Azoverb. in Bzl. eine intensiv violette Färbung, die aber in alkoh. Lsg. nicht auftritt. Es scheint, als ob in Benzollsg. der Verb. die Phenolform zukäme. In 50%iger Kalilauge erhitzt, wandelt sich die Verb. zu schwarzen Kriställchen der Verb. C<sub>16</sub>H<sub>12</sub>N<sub>2</sub>O, Smp. 185°, um. Diese gehen bald in ein rotbraunes Pulver über, das bei 130° zu erweichen beginnt und bei 175° schm., l. in A.,

<sup>1)</sup> Ber. 33, 1325—1328. — <sup>2)</sup> Ann. Chem. 251, 174; JB. f. 1889, S. 1119.

— <sup>3)</sup> Chem. News 82, 276. — <sup>4)</sup> Chem. Soc. J. 77, 99; s. diesen JB., S. 1620. —

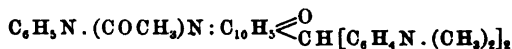
<sup>5)</sup> Chem. Soc. J. 47, 666; JB. f. 1885, S. 1058. — <sup>6)</sup> Gazz. chim. ital. 30, II, 164—177. — <sup>7)</sup> Ber. 16, 2860; JB. f. 1883, S. 794. — <sup>8)</sup> Gazz. chim. ital. 29, II, 85; JB. f. 1899, S. 2021. — <sup>9)</sup> Gazz. chim. ital. 15, 405; JB. f. 1885, S. 1070.

Bzl., Chlf. Aus diesen Lsgg. erhält man stets rote Nadeln mit dem Smp. 137°. Ligroin löst aus dem Pulver nur die roten Teile heraus, es bleibt ein schwarzer Rückstand, Smp. 185°. Die Lsg. liefert die roten Nadeln, Smp. 137°. Beim Erwärmen der schwarzen Verb. auf 195° oder beim Sublimieren wandelt sie sich vollkommen zur Verb. mit dem Smp. 136° um. — *Unterschiede der beiden Isomeren mit dem Smp. 133 bzw. 137°.* Die Färbungen mit  $\text{FeCl}_3$  sind etwas verschieden, werden aber mit der Zeit identisch. Das Nitrierungsprod. ist dasselbe Dinitronaphtol, Smp. 195°. Die Bromierung in Eisessiglg. ergab bei der Verb. mit dem Smp. 133° die Verb.  $\text{C}_{16}\text{H}_5\text{Br}_7\text{N}_3\text{O}$ , aus A. und Bzl. umkristallisiert rote Nadeln, Smp. 210 bis 215°. Die Verb. mit dem Smp. 137° ergab die Verb.  $\text{C}_{16}\text{H}_7\text{Br}_6\text{N}_3\text{O}$ , rote Kristalle, Smp. 250°. Vf. folgert daraus für die bei 137° schm. Verb. die Phenol-, für die bei 133° schm. die Chinonform. Ähnliche Verhältnisse ergaben sich auch bei den folgenden Derivaten<sup>1)</sup>. *o-Toluolazo- $\beta$ -naphtol*, Smp. 132°, 50%iges KOH gibt eine schwarze Verb.,  $\text{C}_{17}\text{H}_{14}\text{N}_3\text{O}$ , die bald zerfällt, Smp. 115°. Ligroin extrahiert daraus eine rote Verb., Smp. 132°, der schwarze Rückstand schm. bei 120°. *p-Toluolazo- $\beta$ -naphtol*, Smp. 134 bis 135°. Mit 50%igem KOH gekocht, erhält man eine violette Verb., die rasch rötlich wird und bei 122° schm. Ligroin läßt nur einen geringen braunen Rückstand,  $\text{C}_{17}\text{H}_{14}\text{N}_3\text{O}$ , Smp. 134°. Zum Schluß bemerkt der Vf., daß man die besonderen Eigenschaften der untersuchten Isomeren schwerlich durch die Annahme von Stereoisomeren, bedingt durch die doppelte Stickstoffbindung, sowohl bei der Azo- als auch bei der Hydrazoformel, noch weniger aber durch die Annahme von Polymerie erklären kann. Kb.

Richard Möhlau und E. Strohbach. Über J. Abels Dibenzolazo- $\beta$ -dinaphtolmethan und Dinitroso- $\beta$ -dinaphtolmethan<sup>2)</sup>. — Die im Jahre 1892 von J. Abel<sup>3)</sup> als *Dibenzolazo- $\beta$ -dinaphtolmethan* und *Dinitroso- $\beta$ -dinaphtolmethan* beschriebenen, aus  $\beta$ -Dinaphtolmethan mit Benzoldiazoniumchlorid und Salpetrigsäure erhaltenen Verbb. sind nach der Untersuchung der Vff. aus der Literatur zu streichen, da sie identisch sind mit *Benzolazo- $\beta$ -naphtol* und  *$\alpha$ -Nitroso- $\beta$ -naphtol*. Kb.

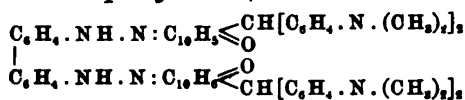
Richard Möhlau und Ernst Kegel. Über die Kondensation von Benzhydrolen mit Paraoxyazokörpern, ein Beitrag zur Frage der Konstitution der Paraoxyazoverbindungen<sup>4)</sup>. — Aus dem Verhalten und den Eigenschaften der folgenden dargestellten Verbb. glauben Vff. schließen zu können, daß die Paraoxyazokörper im freien Zustande Chinonhydrazone sind. In der Einleitung sind die Gründe, die zu dieser Annahme führen, und die wichtigsten Arbeiten über diese Frage besprochen.  *$\alpha$ -Naphtochinonphenylhydrazontetramethyldiamidodiphenylmethan*,  $\text{C}_{26}\text{H}_{20}$

$\cdot\text{NH}\cdot\text{N}:\text{C}_{10}\text{H}_5 \begin{smallmatrix} \text{O} \\ \diagup \end{smallmatrix} \text{CH}[\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{N}(\text{CH}_3)_2]_2$  aus *Benzolazo- $\alpha$ -naphtol* und Michlers Hydrol in alkoh. Lsg., hellrote Nadelchen, Smp. 200,5°, ll. in Ä., Bzl., Eisessig, sl. in Pyridin, wl. in A., unl. in W. *Chlorhydrat*, rote Nadeln, *Pikrat*, rote Nadeln, Smp. 201°. *Acetylderivat*, dunkelgelbes Pulver, das der Formel



<sup>1)</sup> Ber. 19, 2482; JB. f. 1886, S. 1058. — <sup>2)</sup> Ber. 33, 804—807. — <sup>3)</sup> Ber. 25, 3477; JB. f. 1892, S. 1536. — <sup>4)</sup> Ber. 33, 2858—2873.

entspricht, da es bei der Reduktion Acetanilid und *p*-Amidonaphtoltetramethyldiamidodiphenylmethan liefert. Letzteres schm. bei 109 bis 110°, ll. in Bzl., A., Ä., mit HCl geht es in das  $\alpha$ -Hydronaphtochinontetramethyldiamidodiphenylmethan<sup>1)</sup> über, ll. in A., Ä., Bzl. Das Chlorhydrat bildet asbestglänzende, tetraëdrische Kristalle. Bei der Oxydation geht die Base in  $\alpha$ -Naphtochinontetramethyldiamidodiphenylmethan über, Smp. 152°, dunkelrote Blättchen. Das  $\alpha$ -Naphtochinonphenylhydrazontetramethyldiamidodiphenylmethan kann auch durch Kondensation von  $\alpha$ -Naphtochinontetramethyldiamidodiphenylmethan mit Phenylhydrazin erhalten werden.  $\alpha$ -Naphtochinonphenylhydrazondiphenylmethan,  $C_6H_5 \cdot NH:N \cdot C_{10}H_7 \cdot \begin{smallmatrix} O \\ \parallel \end{smallmatrix} CH(C_6H_5)_2$ , entsteht in essigsaurer Lsg. aus Diphenylcarbinol und Benzolazo- $\alpha$ -naphtol, gelbe Tafeln, Smp. 246 bis 250°, wl. in A., Ä., ll. in Bzl., Aceton. Diphenyldisazo- $\alpha$ -naphtol, grünglänzende, prismatische Kristalle, Smp. 209 bis 210°, wl. in Bzl., Ä., l. in A., vereinigt sich mit Michlers Hydrol zu Di- $\alpha$ -naphtochinondiphenyldihydrazontetramethyldiamidodiphenylmethan,



blauviolette Nadeln aus Pyridin, Smp. 164 bis 165°, wl. in A., l. in Ä., Bzl., ll. in Aceton und Pyridin. Reduktion mit Zn und HCl liefert das  $\alpha$ -Hydronaphtochinonderivat und Benzidin. Dianisyldisazo- $\alpha$ -naphtol, braunes Pulver vom Smp. 218 bis 219°, wl. in A. und Ä., l. in Bzl., Aceton. Mit Michlers Hydrol gibt es Di- $\alpha$ -naphtochinondianisyldihydrazontetramethyldiamidodiphenylmethan, dunkelrotbrauner Körper, Smp. 160°, schwer l. in Ä. und A., l. in Bzl., ll. in Pyridin. Benzochinonphenylhydrazontetramethyldiamidodiphenylmethan entsteht aus Oxyazobenzol und Michlers Hydrol, bräunliche Kristalle, Smp. 218°, unl. in A., schwer l. in Ä., ll. in Bzl., Pyridin. Echte p-Oxyazokörper (Oxyazobenzolmethyläther) und o-Oxyazokörper (Benzolazo- $\beta$ -naphtol) wirken auf Michlers Hydrol nicht ein. Kb.

G. v. Georgievics. Über die Azofarbstoffe aus  $\beta$ -Naphtol und den Monosulfosäuren des  $\alpha$ -Naphtylamins. I. Mitteilung<sup>2)</sup>. — Um den Einfluß, den die verschiedene Stellung der Sulfogruppe im Mol. bei sonst gleicher Konstitution der Farbstoffe auf ihre Farbe und die übrigen Eigenschaften ausübt, sowie um den Zusammenhang, der zwischen den Eigenschaften eines Farbstoffs und seiner Affinität zu den Gespinnstfasern besteht, festzustellen, hat Vf. die sieben, nach dem Schema  $C_{10}H_6(SO_3H) \cdot N:N \cdot C_{10}H_6 \cdot OH$  zusammengesetzten Farbstoffe, die sich in ihrer Konstitution nur durch die verschiedene Stellung der  $SO_3H$ -Gruppe voneinander unterscheiden, näher studiert. Es hat sich hierbei ergeben, daß zwischen den Eigenschaften dieser Farbstoffe und der Stellung, in welcher sie die Sulfogruppe enthalten, ein sehr deutlicher Zusammenhang besteht. Zur Darst. der Farbstoffe wurde die Diazotierung der Naphtylaminsulfosäuren nach der Vorschrift von Erdmann<sup>3)</sup> und die Ver-

<sup>1)</sup> Ber. 32, 2151; JB. f. 1899, S. 1955. — <sup>2)</sup> Wien. Akad. Ber. 109, IIb, 612—625. — <sup>3)</sup> Ann. Chem. 275, 213.

kuppelung der Diazoverbb. mit  $\beta$ -Naphthol in üblicher Weise vorgenommen. Der Farbstoff aus 1,2- $\alpha$ -Naphthylaminsulfosäure schied sich sofort in blutroten Flocken ab. Aus der Lsg. des Na-Salzes in einer Mischung von A. und verd. HCl kristallisierte die Farbsäure in Form von glitzernenden, im auffallenden Lichte grün glänzenden, im durchfallenden Lichte rubinroten Nadeln aus. 100 Tle. W. lösen bei 100° 0,14 g, 100 Tle. verd. Essigsäure (0,114 g  $C_2H_4O_2$  pro Liter) lösen bei 100° 0,08 g Farbstoff.  $NH_3$ , NaOH, Eisessig verändern die wäss. Lsg. des Farbstoffs nicht. HCl, Soda fällen den Farbstoff.  $FeCl_3$  ruft eine Verfärbung hervor.  $K_2Cr_2O_7$  gibt eine gelbrote, kristallinische Fällung, l. in konz.  $H_2SO_4$  mit violetter Farbe, wl. in Bzl., Xylol, leichter l. in Aceton, A., Amylalkohol. Der Farbstoff aus 1,3-Naphthylaminsulfosäure fällt als dunkle Gallerte und besitzt von den sieben Farbstoffen das geringste Kristallisationsvermögen. Dunkle, radial gruppierte Nadeln. 100 Tle. W. lösen bei 100° 0,4 bis 0,7 g, 100 Tle. verd. Essigsäure lösen bei 100° 0,31 g Farbstoff. Die wäss. Lsg. gibt mit HCl eine kirschrote, mit Sodalsg. eine hellrote Fällung; durch  $NH_3$ , Eisessig wird sie nicht verändert, durch NaOH dunkler gefärbt.  $FeCl_3$  färbt sehr verd. Lsgg. schwach violett, in konz. Lsgg. entsteht ein roter Niederschlag.  $K_2Cr_2O_7$  veranlaßt keine Veränderung, l. in konz.  $H_2SO_4$  mit violetter Farbe, unl. in Bzl., schwer l. in Xylol, Aceton, leichter l. in A., Amylalkohol. Der von Caro und Roussin im Jahre 1877 entdeckte Farbstoff aus 1,4-Naphthylaminsulfosäure<sup>1)</sup> wurde aus seiner alkoh. Lsg. mit nicht zu konz. HCl abgeschieden. 100 Tle. W. lösen bei 100° 2,6 Tle., 100 Tle. verd. Essigsäure lösen bei 100° 0,9 Tle. Farbstoff. Die wäss. Lsg. wird durch verd. HCl zunächst gelblich gefärbt, dann entsteht eine gelbe gallertige Fällung; ähnlich wirkt Soda;  $NH_3$  und NaOH färben die Lsg. dunkler;  $FeCl_3$  färbt verd. Lsgg. gelb, in konz. Lsg. entsteht ein gelber flockiger Niederschlag;  $K_2Cr_2O_7$  färbt verd. Lsgg. orange; in konz.  $H_2SO_4$  mit violetter Farbe l., in Bzl., Xylol, Aceton unl., in Amylalkohol leichter, in A. am leichtesten l. Der Farbstoff aus 1,5-Naphthylaminsulfosäure ist dem vorher beschriebenen Echtröt sehr ähnlich. 100 Tle. W. lösen bei 100° 13 Tle. Farbstoff. Die wäss. Lsg. wird durch verd. HCl oder Sodalsg. sofort gallertartig gefällt;  $NH_3$  und NaOH färben die Lsg. dunkler,  $FeCl_3$  färbt die sehr verd. gelblichrote Lsg. bläulichrot, in konz. Lsg. tritt Fällung ein,  $K_2Cr_2O_7$  färbt die Lsg. gelblich und trübt dieselbe. In konz.  $H_2SO_4$  mit violetter Farbe l., in Bzl., Xylol, Amylalkohol kaum l., in Aceton leichter, in A. am leichtesten l. Der Farbstoff aus 1,6-Naphthylaminsulfosäure fällt als dunkel rotbraune, gallertige Masse aus und kristallisiert aus HCl-haltigem A. in kupferrot glänzenden Blättchen. 100 Tle. W. lösen bei 100° etwa 0,5 g, 100 Tle. verd. Essigsäure lösen bei 100° etwa 0,1 g Farbstoff. Die wäss. Lsg. wird durch verd. HCl nicht so leicht gefällt; Soda fällt beim Erwärmen den Farbstoff vollständig aus;  $NH_3$  verändert die Lsg. nicht, NaOH färbt sie dunkler;  $FeCl_3$  entfärbt sehr verd. Lsgg., in konz. Lsg. entsteht eine Fällung;  $K_2Cr_2O_7$  färbt die Lsg. schwach gelb. In konz.  $H_2SO_4$  mit violetter Farbe l., in Bzl., Xylol, Aceton, Amylalkohol fast unl. Der Farbstoff aus 1,7-Naphthylaminsulfosäure fällt als hellroter Niederschlag aus und

<sup>1)</sup> Ber. 11, 2199; JB. f. 1878, S. 488.

kristallisiert aus heißem verd. A. nach Zusatz von HCl in goldglänzenden, feinen Nadeln. Beim Kochen mit W. erleidet der Farbstoff eine Veränderung und wird in W. unl. Eine ähnliche Erscheinung wurde auch bei dem Farbstoff aus 1,6-Säure konstatiert. Die wäss. Lsg. wird durch verd. HCl und Sodalg. vollständig gefällt;  $\text{NH}_3$  und NaOH bewirken keine Veränderung;  $\text{FeCl}_3$  und  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  geben selbst in sehr verd. Lsgg. rote Fällungen. In konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  mit violetter Farbe l., in Bzl., Xylol, Aceton unl. Der Farbstoff aus 1,8-Naphthylaminsulfosäure fällt als rotbrauner Niederschlag aus und kristallisiert aus HCl-haltigem A. in dunkelbraunen Prismen. 100 Tle. W. lösen bei  $100^\circ$  0,21 g, 100 Tle. verd. Essigsäure lösen bei  $100^\circ$  0,17 g Farbstoff. Die wäss. Lsg. gibt mit verd. HCl und Sodalg. rote Fällungen;  $\text{NH}_3$  läßt unverändert; NaOH färbt die Lsg. etwas dunkler, Eisessig färbt sie rötlich,  $\text{FeCl}_3$  grünlichgelb, in konz. Lsgg. entsteht eine braune Fällung;  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  färbt sie etwas gelblich. In konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  mit kirschroter Farbe l., in Bzl., Xylol, Aceton, Amylalkohol sehr wl., in A. leichter l. Am Schluß ist die von E. Valenta ausgeführte spektroskopische Untersuchung der Farbstoffe mitgeteilt.

Kb.

G. v. Georgievics und L. Springer. Über das Verhalten der aus  $\beta$ -Naphthol und den Monosulfosäuren des  $\alpha$ -Naphthylamins erzeugten Azofarbstoffe gegen Schafwolle. II. Mitteilung<sup>1)</sup>. — Durch die Resultate der Untersuchung erachten Vff. den Beweis dafür erbracht, daß die genannten Farbstoffe in ihrer Verteilung zwischen Faser und Farbflotte dem Henryschen Gesetz gehorchen und sich daher in Farbflotte und Faser in demselben chemischen Zustande, also als freie Farbsäuren, befinden müssen. Da das Verhältnis C. Faser/C. Flotte eine, wenn auch nicht sehr genaue Konstanz aufweist, so müssen die Farbstoffe überdies in Farbbad und Faser dieselbe Konstitution besitzen. Die Schafwollfärbungen dieser Farbstoffe sind daher, entgegen der bisherigen Annahme, keine chemischen Verbb. der Farbsäuren mit dem Keratin der Wolle. Ferner ist aus den Versuchen der Zusammenhang zwischen Löslichkeit und Adsorption der Farbstoffe zu ersehen. Die Farbsäuren werden aus ihren wäss. Lsgg. von der Wollfaser fast gar nicht aufgenommen, die Färbung wird erst ermöglicht durch Zusatz von Essigsäure, deren eigentliche Wirkung hierbei erst später mitgeteilt werden soll. Aus den Versuchen geht weiter hervor, daß ein Zusammenhang zwischen Löslichkeit und Affinität nicht besteht, denn die am leichtesten l. Farbstoffe 1,4- und 1,5- besitzen auch die größere Affinität zur Wollfaser. Eine Beziehung zwischen der Stärke einer Farbsäure und ihrer Affinität zur Faser konnte bisher noch nicht ermittelt werden.

Kb.

Leopold Cassella u. Co. in Frankfurt a. M. Verfahren zur Darstellung von Azoderivaten des Orthochlor-p-nitranilins. [D. R.-P. Nr. 112281]<sup>2)</sup>. — Die Diazoverb. des nach Patent Nr. 109189<sup>3)</sup> erhältlichen o-Chlor-p-nitranilins gibt, mit Naphthol-, Naphthylamin- und Amidonaphtholsulfosäuren gekuppelt, Farbstoffe, welche sich von den bekannten analogen Derivaten des p-Nitranilins durch stark abweichende, meist bläueren Nuance und große Säure- und Lichtbeständigkeit auszeichnen. (Oett.

<sup>1)</sup> Wien. Akad. Ber. 109, IIb, 626–632. — <sup>2)</sup> Patentbl. 21, 991. —

<sup>3)</sup> Dasselbst, S. 523.



Leopold Cassella u. Co. in Frankfurt a. M. Verfahren zur Darstellung von Azofarbstoffen mit Hilfe des Orthochlorparanitranilins. [D. R.-P. Nr. 114810]<sup>1)</sup>. — Durch gelinde Reduktion der in der Patentschrift Nr. 112281<sup>2)</sup> beschriebenen Azoderivate des o-Chlor-p-nitranilins mittels S-Alkalien erhält man wertvolle amidierte Farbstoffe mit blau-stichiger Nuance und guter Waschechtheit. *Oett.*

K. Oehler in Offenbach a. M. Verfahren zur Darstellung eines gelben Wollfarbstoffs. [D. R.-P. Nr. 109914]<sup>3)</sup>. — Ein hellorange gefärbter, in W. gelb bis gelborange l. Wollfarbstoff wird erhalten durch Kuppeln von *p*-Nitrophenylpyrazoloncarbonsäure (aus 1 Mol. *p*-Nitrophenylhydrazin und 1 Mol. Oxalessigester) mit 1 Mol. *Diasosulfanilsäure*. Der neue Farbstoff färbt Wolle etwas grünstichiger als Tartrazin, egalisiert besser und besitzt eine größere Walk- und Kalkechtheit. Er kann auch zur Papierfärberei Verwendung finden. *Oett.*

Kalle u. Co. in Biebrich a. Rh. Verfahren zur Darstellung von Polyazofarbstoffen aus Resorcin. [D. R.-P. Nr. 109610]<sup>4)</sup>. — Die in Ggw. von Mineralsäuren aus den Diazoverbb. von  $\beta$ -Naphthylamindisulfosäure G,  $\beta$ -Naphthylamindisulfosäure R,  $\alpha_1$ -Naphthylamin- $\beta_2$ ,  $\beta_3$ - oder  $\beta_2$ ,  $\beta_4$ -disulfosäure, Metanilsäure oder Sulfanilsäure und Resorcin dargestellten einheitlichen Monoazofarbstoffe werden mit dem Zwischenprod. aus Benzidin und Salicylsäure vereinigt. Vor den entsprechenden Farbstoffen des Patents Nr. 46501<sup>5)</sup> sind die so erhaltenen Farbstoffe durch Einheitlichkeit, Farbstärke und schönere Nuancen ausgezeichnet. *Oett.*

Kalle u. Co. in Biebrich a. Rh. Verfahren zur Darstellung primärer Azofarbstoffe unter Verwendung der Amidobenzylsulfonsäuren. [D. R.-P. Nr. 108706]<sup>6)</sup>. — Das Verfahren zur Darst. von *Monoazofarbstoffen* aus Diazobenzylsulfonsäuren und peri-Amidonaphtol bzw. Dioxynaphtalinsulfonsäuren in alkalischer Lsg. stellt eine Abänderung des durch Patent Nr. 93700<sup>7)</sup> geschützten Verfahrens dar. Verwendet wurden  $\alpha_1$ ,  $\alpha_4$ -Amidonaphtol- $\alpha_2$ ,  $\beta_3$ -disulfosäure, Amidonaphtoldisulfosäure H, Dioxynaphtalinmonosulfosäure S,  $\alpha_1$ ,  $\alpha_4$ -Dioxynaphtalin- $\alpha_2$ ,  $\alpha_3$ -disulfosäure und Chromotropsäure. Die erhaltenen Farbstoffe sind durch klare rote bis rotviolette Nuancen mit großem Egalisierungsvermögen, gute Wasch- und Lichtechtheit ausgezeichnet. *Oett.*

Farbwerke vorm. Meister, Lucius u. Brünig in Höchst a. M. Verfahren zur Darstellung von basischen Diazofarbstoffen aus Amidammoniumbasen. [D. R.-P. Nr. 109491]<sup>8)</sup>. — Nach einer weiteren Ausführungsform des durch Patent Nr. 105319<sup>9)</sup> geschützten Verfahrens wird *Amidophenyltrimethylammoniumbase* diazotiert, mit Amidohydrochinondimethyläther gekuppelt, neuerlich diazotiert und mit geeigneten Aminen, Phenolen usw. kombiniert. Die erhaltenen, mehr blau nuancierten Farbstoffe färben Halbwolle in saurem Bade gleichmäßig an. *Oett.*

K. Oehler in Offenbach a. M. Verfahren zur Darstellung von Oxydationsprodukten sulfurierter Azofarbstoffe des  $\beta$ -Naphthylamins und seiner

<sup>1)</sup> Patentbl. 21, 1517. — <sup>2)</sup> Daselbst, S. 991; vgl. vorstehendes Referat. —

<sup>3)</sup> Patentbl. 21, 581. — <sup>4)</sup> Daselbst, S. 580. — <sup>5)</sup> Daselbst 10, 199 (1889). —

<sup>6)</sup> Daselbst 21, 447. — <sup>7)</sup> Daselbst 18, 629; vgl. JB. f. 1897, S. 2648. —

<sup>8)</sup> Patentbl. 21, 530. — <sup>9)</sup> Daselbst 20, 857; vgl. JB. f. 1899, S. 2472.

Derivate. [D. R.-P. Nr. 107 498]<sup>1)</sup>. — Entgegen den Angaben von Witt und Schmitt<sup>2)</sup> erhält man *Triazole* in einfacherer Weise durch Oxydation sulfurierter Azofarbstoffe des  $\beta$ -Naphthylamins und seiner Derivate in saurer Lsg. mit  $\text{PbO}_2$  und  $\text{KMnO}_4$ , in alkalischer Lsg. mit  $\text{PbO}_2$ ,  $\text{K}_2\text{Fe}(\text{CN})_6$  und Chlorkalk. Die erhaltenen Oxydationsprodd. sind farblos oder schwach gelb gefärbt und sollen zur Darst. von Farbstoffen Verwendung finden. Oett.

Badische Anilin- und Sodafabrik in Ludwigshafen a. Rh. Verfahren zur Darstellung roter Farblacke mittels des durch Kombination von  $\beta_1$ -Naphthylamin- $\alpha_1$ -sulfosäure und  $\beta$ -Naphthol erhaltenen Azofarbstoffes. [D. R.-P. Nr. 112 833]<sup>3)</sup>. — Durch Umsetzung des K-, Na- oder  $\text{NH}_4$ -Salzes des durch Kombination von diazotierter  $\beta_1$ -Naphthylamin- $\alpha_1$ -sulfosäure mit  $\beta$ -Naphthol erhaltenen Farbstoffs (oder auch der freien Base) in wäss. Lsg. (oder Suspension) mit suspendierten Metalloxyden, -hydroxyden oder -carbonaten oder mit Metallsalzsägg. erhält man Farblacke, die sich durch absolute Unlöslichkeit in W. auszeichnen sollen. Oett.

Farbwerk Mühlheim, vorm. A. Leonhardt u. Co. in Mühlheim a. M. Verfahren zur Darstellung blauer Azofarbstoffe. [D. R.-P. Nr. 108 546]<sup>4)</sup>. — Durch reinen Farbton und bedeutende Echtheit ausgezeichnete Farbstoffe erhält man durch gelindes Erwärmen der aus  $\alpha_1\alpha_4$ -Diazonaphtholdisulfosäuren und  $\alpha_1\alpha_4$ -Naphthylaminsulfosäuren erhaltenen Farbstoffe mit Anilin oder Toluidin. Verwendet wurden  $\alpha_1\alpha_4$ -Diazonaphthol- $\beta_2\alpha_3$ -,  $\beta_2\beta_3$ -,  $\alpha_2\beta_3$ -,  $\alpha_2\beta_4$ -disulfosäure. Oett.

E. Kohner. Zur Kenntnis des Brillantechtrots G<sup>5)</sup>. — Durch Spaltung des Farbstoffs mit Zn-Staub in ammoniakalischer Fl. wurde eine Amidonaphthalinsulfosäure erhalten, welche durch ihre Löslichkeit und eine bis jetzt noch nicht beschriebene charakteristische Rk. mit der 1,5-Naphthylaminosulfosäure identifiziert werden konnte. Die genannte Rk. ist folgende: Gibt man einen Tropfen Bromwasser zur Lsg. der Säure oder ihrer Salze, so tritt eine intensiv violette Färbung ein, die sehr rasch durch Rotviolett in Kirschrot übergeht und dann ganz verblaßt. Durch Spaltung des Farbstoffs mit  $\text{SnCl}_2$  und  $\text{HCl}$  wurde neben der 1,5-Säure das 1-Amido-2-naphthol erhalten. Nach diesem Ergebnis konnte der Azofarbstoff denn auch aus reiner 1,5-Naphthylaminsulfosäure durch Diazotieren und Kuppeln mit  $\beta$ -Naphthol synthetisch dargestellt werden. Kb.

Kalle u. Co. in Biebrich a. Rh. Verfahren zur Darstellung von Polyazofarbstoffen. [D. R.-P. Nr. 109 063]<sup>6)</sup>. — Man erhält Baumwolle ohne Beize schwarz färbende *Polyazofarbstoffe* durch Einw. der aus den Tetrazoverbb. der üblichen Diamine mit in saurer Lsg. dargestellten Monoazofarbstoffen erhaltenen Zwischenprodd. auf  $\alpha_1\beta_2$ -Naphthylendiamin- $\beta_3$ -sulfosäure. Die erwähnten Monoazofarbstoffe werden erhalten durch Kuppeln der Diazoverbb. des Anilins, Chloranilins, des  $\alpha$ -Naphthylamins, der  $\alpha_1$ -Naphthylamin- $\beta_4$ -sulfosäure, des p-Nitranilins, Acetyl-p-phenylen-diamins, Amidobenzols mit Amidonaphtholdisulfosäure K oder des p-Nitranilins, Chloranilins mit der Amidonaphtholdisulfosäure H. Die erhaltenen

<sup>1)</sup> Patentbl. 21, 156. — <sup>2)</sup> Ber. 27, 2374; vgl. JB. f. 1894, S. 1288. —

<sup>3)</sup> Patentbl. 21, 1109. — <sup>4)</sup> Daselbst, S. 398. — <sup>5)</sup> J. pr. Chem. [2] 61, 228—232. — <sup>6)</sup> Patentbl. 21, 491.

Farbstoffe besitzen erhöhte Farbstärke, gute Wasch-, Wasser- und Säureechtheit. Oett.

K. Oehler in Offenbach a. M. Verfahren zur Darstellung von Baumwollfarbstoffen. [D. R.-P. Nr. 108 634]<sup>1)</sup>. — Einfache oder gemischte, Baumwolle ohne Beizen anfärbende *Disazofarbstoffe* werden erhalten durch Kombination von Paradiaminen mit 2 Moll. 1-Amidophenylpyrazolon-3-carbonsäure oder mit 1 Mol. dieser Verb. und 1 Mol. eines Amins, Phenols, Amidophenols, deren Sulfo- und Carbonsäuren oder umgekehrt. Verwendet wurden Benzidin, Tolidin und Dianisidin als Paradiamine, ferner die Zwischenprodd. aus 1 Mol. der genannten Paradiamine und 1 Mol. 1-Amidophenylpyrazolon-3-carbonsäure mit 1 Mol. Salicylsäure, Naphthionsäure, Bronner-Säure, Amidonaphtoldisulfosäure H, Amidonaphtolmonosulfosäure G,  $\alpha_1 \alpha_1$ -Naphtylendiamin- $\beta_2 \beta_3$ -disulfosäure, Chromotropsäure oder umgekehrt. Die erhaltenen Farbstoffe besitzen schöne Nuancen und große Echtheit, sie können auf der Faser weiter diazotiert und mit Aminen, Phenolen usw. kombiniert werden und sind teilweise auch zum Färben von Halbwolle geeignet. Oett.

Farbwerke vorm. Meister, Lucius u. Brüning in Höchst a. M. Verfahren zur Darstellung violetter bis blauschwarzer substantiver Azofarbstoffe aus p-Diazobenzol-o-sulfosäureazo-m-phenylendiamin bzw. m-toluylendiamin. [D. R.-P. Nr. 113 931]<sup>2)</sup>. — Violette bis blauschwarze Azofarbstoffe werden erhalten durch Kuppelung von p-Diazobenzol-o-sulfosäureazo-m-phenylendiamin mit 1 Mol. m-Phenylendiamin, m-Toluylendiamin, Phenol, Amidonaphtolsulfosäure S,  $\alpha$ -Naphtylamin,  $\alpha_1 \alpha_4$ -Amidonaphtol, Dioxynaphtalinsulfosäure R, Amidonaphtolsulfosäure E,  $\alpha_1 \alpha_3$ -Amidonaphtol- $\beta_4$ -sulfosäure, Amidonaphtolsulfosäure R,  $\alpha_4$ -Naphthol- $\beta_3$ -sulfosäure- $\beta_1$ -azo-m-phenylendiamin, Resorcin bzw. durch Kuppelung von p-Diazobenzol-o-sulfosäureazo-m-toluylendiamin mit 1 Mol. Phenylendiamin, Amidonaphtolsulfosäure S,  $\alpha_4$ -Naphthol- $\beta_3$ -sulfosäure- $\beta_1$ -azo-m-phenylendiamin,  $\alpha_4$ -Naphthol- $\beta_3$ -sulfosäure- $\beta_1$ -azo- $\alpha$ -naphtylamin. Die auf ungebeizter Baumwolle im alkalischen Bade erhaltenen Färbungen lassen sich durch Diazoverbb. entwickeln, wodurch eine Steigerung der Farbtiefe und eine bedeutende Steigerung der Echtheitseigenschaften erreicht wird. Oett.

Badische Anilin- und Sodafabrik in Ludwigshafen a. Rh. Verfahren zur Darstellung von orangefarbenen substantiven Disazofarbstoffen mittels Nitro-m-phenylendiamin oder Nitro-m-toluylendiamin. [D. R.-P. Nr. 107 731]<sup>3)</sup>. — Im Verfahren des Patents Nr. 105 349<sup>4)</sup> werden die aus Benzidin bzw. Tolidin und m-Phenylendiamindisulfosäure erhaltenen Zwischenkörper durch die im Patent Nr. 41 095<sup>5)</sup> beschriebenen Zwischenprodd. aus Benzidin und  $\beta_1$ -Naphtylamin- $\beta_2 \beta_3$ -disulfosäure ersetzt und mit Nitro-m-diaminen kombiniert. Ausgeführt wurde das Verfahren mit Nitro-m-phenylendiamin und Nitro-m-toluylendiamin. Die erhaltenen 11. Farbstoffe haben die Nuance des Pyraminorange R. Oett.

Badische Anilin- und Sodafabrik in Ludwigshafen a. Rh. Verfahren zur Darstellung von substantiven Farbstoffen mittels Nitro-m-

<sup>1)</sup> Patentbl. 21, 399. — <sup>2)</sup> Daselbst, S. 1133. — <sup>3)</sup> Daselbst, S. 227. —

<sup>4)</sup> Daselbst 20, 880; vgl. JB. f. 1899, S. 2472. — <sup>5)</sup> Patentbl. 8, 787.

phenylendiamin bzw. Nitro-m-toluylendiamin. [D. R.-P. Nr. 111 453] <sup>1)</sup>. — Man erhält ungebeizte Baumwolle in satten bordeauxroten Tönen anfärbende, durch hervorragende Lichtechtheit, Säureechtheit, außerordentliche Ausgiebigkeit und Deckkraft ausgezeichnete Farbstoffe, wenn man im Verfahren des Patents Nr. 107 731 <sup>2)</sup> Nitro-m-phenylendiamin oder Nitro-m-toluylendiamin statt mit dem Zwischenprod. aus 1 Mol. Benzidin und 1 Mol. m-Phenylendiamindisulfosäure mit dem Zwischenprod. aus 1 Mol. *Bensidin* und 1 Mol.  $\beta_1$ -Naphthol- $\beta_2$ ,  $\alpha_4$ -disulfosäure kombiniert. *Oett.*

Leopold Cassella u. Co. in Frankfurt a. M. Verfahren zur Darstellung eines schwarzen substantiven Baumwollfarbstoffs. [D. R.-P. Nr. 108 215] <sup>3)</sup>. — Ein schwarzer, Baumwolle ohne Beizen färbender *Azofarbstoff* wird erhalten durch Einw. von 2 Moll. *m-Toluylendiamin* auf das aus Tetrazoditoyl und 1 Mol. Amidonaphtoldisulfosäure erhaltene und nochmals diazotierte Zwischenprod. Der neue Farbstoff zeichnet sich durch seine Ergiebigkeit und Beständigkeit gegen Säuren, Alkalien und Luft aus. Nach einem weiteren Patent derselben Firma, *Verfahren zur Darstellung schwarzer substantiver Baumwollfarbstoffe*, D. R.-P. Nr. 111 744 <sup>4)</sup>, kann statt des Tetrazoditoyls Tetrazodiphenyl oder Tetrazodiansol zur Anwendung gelangen. Durch seine besondere Säureechtheit ausgezeichnet, eignet sich der Farbstoff für die Zwecke der Halbwollfärberei, wobei häufig ein Nachfärben der Wolle in saurem Bade notwendig ist. Nach einem weiteren Patent derselben Firma unter demselben Titel, D. R.-P. Nr. 112 218 <sup>5)</sup>, kann das m-Toluylendiamin des Hauptpatents ersetzt werden durch m-Phenylendiamin und Resorcin, die erhaltenen Farbstoffe besitzen eine etwas grauer Nuance, sonst aber dieselben wertvollen Eigenschaften. *Oett.*

K. Oehler in Offenbach a. M. Verfahren zur Darstellung von substantiven Polyazofarbstoffen aus Toluylendiaminsulfosäure. [D. R.-P. Nr. 109 424] <sup>6)</sup>. — Der aus 2 Moll. diazotiertem p-Nitranilin bzw. p-Amidoacetanilid und 1 Mol. Toluylendiaminsulfosäure erhaltene Diazofarbstoff wird red. oder entacetyliert, der so erhaltene Tetraamidodisazofarbstoff tetrazotiert und mit 2 Moll. Amidonaphtoldisulfosäure H oder Amidonaphtolsulfosäure G, m-Phenylendiamin oder m-Toluylendiamin kombiniert. Man kann auch den tetrazotierten Tetraamidodisazofarbstoff mit 1 Mol. Amidonaphtoldisulfosäure H oder Amidonaphtolmonosulfosäure G zu einem Zwischenprod. verbinden und dieses mit 1 Mol. Amidonaphtolsulfosäure G, Amidonaphtoldisulfosäure H, m-Phenylendiamin, m-Toluylendiamin,  $\alpha$ -Naphtylamin,  $\beta_1$ ,  $\beta_2$ -Dioxynaphtalin kombinieren. Die erhaltenen Farbstoffe besitzen solchen von ähnlicher Zus. gegenüber eine bedeutende Nuancenverschiebung nach Grün, sowie eine größere Lichtechtheit. *Oett.*

Levinstein Limited in Manchester. Verfahren zur Darstellung von Disazofarbstoffen aus  $\alpha_1$ ,  $\alpha_2$ -Naphtylendiamin- $\beta_1$ -sulfosäure. [D. R.-P. Nr. 115 990] <sup>7)</sup>. — Man erhält wertvolle, Wolle im neutralen Bade, ungebeizte Baumwolle im Salz- oder Seifenbade tiefschwarz färbende Farbstoffe, wenn man die durch Kuppelung der Amidonaphtalinsulfosäure mit weiter diazotierbaren Amidonaphtolsulfosäuren gebildeten Amidoazo-

<sup>1)</sup> Patentbl. 21, 874. — <sup>2)</sup> Dasselbst, S. 227; vgl. vorangehendes Referat. —

<sup>3)</sup> Patentbl. 21, 277. — <sup>4)</sup> Dasselbst, S. 905. — <sup>5)</sup> Dasselbst, S. 991; vgl. vorangehendes Referat. — <sup>6)</sup> Patentbl. 21, 530. — <sup>7)</sup> Dasselbst, S. 1565.

farbstoffe nochmals diazotiert bzw. tetrazotiert und die so erhaltenen Diazo- bzw. Tetrazokörper mit geeigneten Farbstoff bildenden Komponenten kombiniert.

Oett.

St. Schimansky. Über die Ursache der Farbenänderung des Kongorots durch Säuren<sup>1)</sup>. — *Kongorot* wird bekanntlich blau durch Säuren. Entgegen der bisherigen Annahme, daß dies die Farbe der freien Farbsäure sei, konstatiert Vf., daß die freie Farbsäure braunrot und in W. l. ist. Dieselbe wird erhalten, wenn die Farbstofflag. mit HCl gefällt und so lange mit W. gewaschen wird, bis das anfangs farblose Filtrat sich rosa färbt. Der Niederschlag ist nun braunrot geworden und in reinem W. mit braunroter Farbe l. Der blaue Niederschlag ist eine lockere Verb. des Farbstoffs mit HCl, die beim Waschen mit W. allmählich zers. wird.

Kb.

Kalle u. Co. in Biebrich am Rh. Verfahren zur Darstellung von substantiven Baumwollfarbstoffen aus p-Diamidodiphenylamin-o-monocarbonsäure. [D. R.-P. Nr. 112914]<sup>2)</sup>. — Höchst wertvolle substantive Baumwollfarbstoffe werden erhalten durch Kuppeln der Tetrazoverb. der p-Diamidodiphenylamin-o-carbonsäure mit 2 Moll. einer Naphtolmono- oder Amidonaphtolsulfosäure, mit 1 Mol. einer Naphtolmononaphtylamin- und 1 Mol. Amidonaphtolmonosulfosäure, mit 1 Mol. eines unsulfierten Phenols und 1 Mol. einer Oxycarbonsäure, mit 1 Mol. einer Amidonaphtolmonosulfosäure und 1 Mol. eines unsulfierten Amins oder Diamins, weiter durch Weiterdiazotieren des Zwischenprod. aus der Tetrazoverb. der p-Diamidodiphenylamin-o-carbonsäure und 1 Mol. eines weiter diazotierbaren Amins oder Amidophenols bzw. deren Monosulfosäuren und kombinieren der erhaltenen Tetrazoverb. mit 2 Moll. Amidonaphtolmonosulfosäure, m-Phenyl- oder m-Toluyldiamin oder je 1 Mol. dieser Komponenten. Die erhaltenen Dis- und Polyazofarbstoffe sind sehr wasch- und seifenecht und geben beim Nachbehandeln mit Chromsalzen auf der Faser waschechte Nuancen.

Oett.

Aktiengesellschaft für Anilinfabrikation in Berlin. Verfahren zur Herstellung schwarzer Disazofarbstoffe unter Verwendung von Amidophenyl- $\beta$ -naphtylaminsulfosäuren. [D. R.-P. Nr. 106725]<sup>3)</sup>. — Ersetzt man im Verfahren des Patents Nr. 101274<sup>4)</sup> die p-Amidodiphenylaminsulfosäuren durch Amidophenyl- $\beta$ -naphtylaminsulfosäuren und verwendet man als endständige Komponenten Naphtolsulfosäuren, so erhält man eine neue Reihe schwarzer, die Wolle im sauren Bade färbender Disazofarbstoffe von hohem Werte.

Oett.

Kalle u. Co. in Biebrich a. Rh. Verfahren zur Darstellung von primären Disazofarbstoffen unter Verwendung von Amidonaphtoldisulfosäure K und Pikraminsäure. [D. R.-P. Nr. 110711]<sup>5)</sup>. — Auxochromreiche primäre Disazofarbstoffe werden erhalten durch Einw. der Diazoverbb. von Anilin, Sulfanilsäure,  $\alpha$ -Naphtylamin, Amidoazobenzol, p-Nitranilin, Chloranilin oder o-Toluidinsulfosäure auf den aus diazotierter Pikraminsäure und peri-Amidonaphtoldisulfosäure K in Ggw. von Mineralsäure hergestellten Monoazofarbstoff in saurer oder alkalischer

<sup>1)</sup> Mitt. Techn. Gewerb.-Mus. Wien 1900, S. 39—40; Ref. Chem. Centr. 71, I, 423. — <sup>2)</sup> Patentbl. 21, 1108. — <sup>3)</sup> Daselbst, S. 61. — <sup>4)</sup> Daselbst 20, 82; vgl. JB.f. 1899, S. 2474. — <sup>5)</sup> Patentbl. 21, 796.

Lsg. Man kann auch auf die aus der peri-Amidonaphtoldisulfosäure K und einer der genannten Diazoverbb. in Ggw. von Mineralsäure dargestellten Monoazofarbstoffe entweder in saurer oder alkalischer Lsg. 1 Mol. diazotierter Pikraminsäure einwirken lassen. Statt der Pikraminsäure können auch Amidonitrophenolsulfosäuren in Anwendung kommen. Die Farbstoffe färben Wolle grün bis grünschwarz. Durch Nachbehandeln mit Chromsalzen wird die Echtheit der Färbungen bedeutend erhöht. *Oett.*

Farbwerke vorm. Meister, Lucius u. Brüning in Höchst a. M. Verfahren zur Darstellung von Monoazofarbstoffen für Wolle. [D. R.-P. Nr. 112280]<sup>1)</sup>. — Man erhält schwarze Monoazofarbstoffe für Wolle durch Kuppeln von diazotierter *Pikraminsäure* mit folgenden  $\alpha_1 \alpha_4$ -Amidonaphtolsulfosäuren: Amidonaphtolsulfosäure- $\alpha_1 \alpha_4 \alpha_3$ , - $\alpha_1 \alpha_4 \alpha_2$ , - $\alpha_1 \alpha_4 \beta_3$ , Amidonaphtoldisulfosäure- $\alpha_1 \alpha_4 \beta_2 \alpha_3$ , - $\alpha_1 \alpha_4 \beta_2 \beta_3$ , - $\alpha_1 \alpha_4 \alpha_2 \beta_3$ . *Oett.*

Aktiengesellschaft für Anilinfabrikation in Berlin. Verfahren zur Darstellung beizenfärbender Azofarbstoffe aus Pikraminsäure. [D. R.-P. Nr. 112819]<sup>2)</sup>. — Durch Vereinigung von diazotierter *Pikraminsäure* mit m-Diaminen (m-Phenyl- bzw. m-Toluyldiamin) erhält man sehr licht- und walkechte Farbstoffe, welche auf chromgebeizter Wolle satte braune Färbungen von lebhafter Übersicht erzeugen. Das Na-Salz des aus m-Toluyldiamin erhaltenen Farbstoffs ist ll. in heißem W., sehr wenig in kaltem; die Lsg. ist rotgelb, wird auf Zusatz von Soda heller und stumpfer, auf Zusatz von Essigsäure blauviolett (in konz. Farblsg. findet Fällung des Farbstoffs statt). Konz.  $H_2SO_4$  löst leicht mit gelbroter Farbe, die durch Zusatz von viel W. schmutzig gelb und trübe wird. In verd.  $H_2SO_4$  ist der Farbstoff nur sehr wl. mit hellgelbbrauner Farbe. Der durch Verwendung von m-Phenylendiamin erhaltene Farbstoff hat übereinstimmende Eigenschaften. *Oett.*

Aktiengesellschaft für Anilinfabrikation in Berlin. Verfahren zur Darstellung beizenziehender sekundärer Disazofarbstoffe. [D. R.-P. Nr. 113241]<sup>3)</sup>. — Schwarze, beizenziehende, beim nachträglichen Chromieren auf der Faser sehr kräftige tiefschwarze Nuancen von völliger Wasch- und Lichtechtheit liefernde Wollfarbstoffe werden erhalten durch Kombinieren von diazotierter *Pikraminsäure* mit 1 Mol.  $\alpha_1$ -Naphthylamin- $\beta_2$ - oder  $\beta_4$ -monosulfosäure bzw. einem Gemische dieser beiden Säuren und Kuppeln der so dargestellten Amidoazoverb. nach vorausgegangener Diazotierung mit  $\beta$ -Naphthol. *Oett.*

Farbwerk Griesheim a. M. Noetzel, Istel u. Co. in Griesheim a. M. Verfahren zur Darstellung eines schwarzen Beizenfarbstoffs aus  $\beta$ -Oxynaphtoësäure. [D. R.-P. Nr. 111330]<sup>4)</sup>. — Man erhält einen wertvollen schwarzen Monoazofarbstoff durch Kombination von diazotierter *Pikraminsäure* mit  $\beta$ -Oxynaphtoësäure (Smp. 216°). *Oett.*

Badische Anilin- und Sodafabrik in Ludwigshafen a. Rh. Verfahren zur Darstellung schwarzer primärer Disazofarbstoffe aus  $\alpha_1 \alpha_4$ -Amidonaphtolsulfosäure. [D. R.-P. Nr. 114906]<sup>5)</sup>. — Durch Kuppeln der Diazoverb. des Primulins mit  $\alpha_1 \alpha_4$ -Amidonaphtol- $\alpha_3$  (bzw.  $\alpha_2$ )-monosulfosäure erhält man Disazofarbstoffe, welche je nach der Art

<sup>1)</sup> Patentbl. 21, 991. — <sup>2)</sup> Daselbst, S. 1108. — <sup>3)</sup> Daselbst, S. 1109. —

<sup>4)</sup> Daselbst, S. 726. — <sup>5)</sup> Daselbst, S. 1517.

und Menge des zur Kombination verwendeten Materials grüne bis grün-schwarze und blaue bis tiefschwarze Färbungen liefern, die durch Reib-, Seifen-, Säure- und Chlorechtheit ausgezeichnet sind. Die erhaltenen Farbstoffe können nicht nur zur Hervorbringung schöner echter Färbungen auf Wolle außerhalb der Faser, sondern auch auf Baumwolle auf der Faser verwendet werden. *Oett.*

Badische Anilin- und Sodafabrik in Ludwigshafen a. Rh. Verfahren zur Darstellung schwarzer Dis- bzw. Trisazofarbstoffe aus  $\alpha_1$   $\alpha_2$ -Amidonaphtol- $\alpha_2$ -sulfosäure. [D. R.-P. Nr. 114976]<sup>1)</sup>. — Verwendet man im Verfahren des Patents Nr. 91855<sup>2)</sup> statt der Diazoverbb. der Sulfanilsäure und des  $\alpha$ -Naphtylamins diejenigen des Anilins und der Naphtionsäure, so erhält man Farbstoffe mit im übrigen gleich guten Eigenschaften, aber von bedeutend erhöhter Lichtechtheit. Statt des Anilins kann man auch andere der im Patent Nr. 91855 genannten Basen verwenden. Besondere Erhöhung der Lichtechtheit bewirken o-Nitranilin und o-Nitranilin-p-sulfosäure als Komponenten. *Oett.*

Leopold Cassella u. Co. in Frankfurt a. M. Verfahren zur Darstellung von Trisazofarbstoffen unter Anwendung der  $\gamma$ -Amidonaphtolsulfosäure. [D. R.-P. Nr. 110085]<sup>3)</sup>. — Man kombiniert die Tetrazokörper der Zwischenprodd. aus 1 Mol. p-Diamidodiphenylamin bzw. 1 Mol. p-Phenylendiamin und 1 Mol.  $\gamma$ -Amidonaphtolsulfosäure mit 2 Moll. m-Phenylendiamin, m-Toluyldiamin, m-Amidophenol,  $\alpha_1$ -Naphtol- $\alpha_2$ -sulfosäure oder Resorcin. Die erhaltenen Farbstoffe besitzen ähnliche Eigenschaften wie die im Patent Nr. 64398<sup>4)</sup> beschriebenen analogen Kombinationen und zeichnen sich durch eine große Intensität aus. *Oett.*

Leopold Cassella u. Co. in Frankfurt a. M. Verfahren zur Erzeugung schwarzer bis dunkelgrüner Färbungen auf Wolle mit Hilfe von Azofarbstoffen, welche sich von  $\beta_1$   $\beta_2$ -Diazonaphtolsulfosäure ableiten. [D. R.-P. Nr. 109932]<sup>5)</sup>. — Die Azofarbstoffe aus  $\beta_1$   $\beta_2$ -Diazonaphtolsulfosäure geben beim Behandeln ihrer im sauren Bade hergestellten Färbungen auf Wolle mit Bichromaten schwarze bis dunkelgrüne Färbungen. Als zweite Komponente können die Azofarbstoffe  $\beta$ -Naphtylamin, Naphtionsäure,  $\beta$ -Naphtylaminsulfosäure, 1,8-Dioxynaphtalin, 2,8-Dioxynaphtalinsulfosäure, 1,7-, 1,8-, 1,5-Amidonaphtol, eine Reihe von Amidonaphtolmono- und -disulfosäuren, 1,8-Naphtylendiaminsulfosäuren usw. enthalten. Beim Chromieren erfolgt ein auffälliger Farbumschlag, z. B. von Rot, Orange und Violett in Schwarz. *Oett.*

Leopold Cassella u. Co. in Frankfurt a. M. Verfahren zur Darstellung von Polyazofarbstoffen mit Amidonaphtolsulfosäuren. [D. R.-P. Nr. 113785]<sup>6)</sup>. — Durch Vereinigung von 1 Mol. der Tetrazoverb. eines p-Diamins mit 1 Mol. eines Monoazofarbstoffs der Konstitution Amidonaphtolsulfosäure I—N=N—Amidonaphtolsulfosäure II und weitere direkte bzw. nach nochmaliger Diazotierung erfolgende Kuppelung mit m-Phenylendiamin oder m-Phenylentoluidin erhält man Baumwolle direkt schwarz färbende Polyazofarbstoffe. Als p-Diamine können Verwendung finden: p-Phenylendiamin, Diamidodiphenylamin, Tolidin oder Dianisidin, als

<sup>1)</sup> Patentbl. 21, 1517. — <sup>2)</sup> Daselbst 18, 289 (1897). — <sup>3)</sup> Daselbst 21, 581. — <sup>4)</sup> Daselbst 13, 798 (1892). — <sup>5)</sup> Daselbst 21, 626. — <sup>6)</sup> Daselbst, S. 1122.



Amidonaphtolsulfosäuren:  $\beta_1\alpha_4$ -Amidonaphtol- $\beta_3$ -sulfosäure,  $\beta_1\alpha_4$ -Amidonaphtol- $\beta_3\beta_2$ -disulfosäure,  $\alpha_1\alpha_4$ -Amidonaphtol- $\beta_3\beta_2$ -disulfosäure,  $\alpha_1\alpha_4$ -Amidonaphtol- $\alpha_3$ -sulfosäure und  $\alpha_1\alpha_4$ -Amidonaphtol- $\beta_1\alpha_3$ -disulfosäure.

Oett.

Aktiengesellschaft für Anilinfabrikation in Berlin. Verfahren zur Darstellung beizenfärbender primärer Disazofarbstoffe aus  $\alpha_1\alpha_4$ -Amidonaphtol- $\alpha_3$ -sulfosäure. [D. R.-P. Nr. 110619]<sup>1)</sup>. — *Beizenfärbende schwarze Disazofarbstoffe* aus  $\alpha_1\alpha_4$ -Amidonaphtol- $\alpha_3$ -sulfosäure werden nach dem Verfahren des Patents Nr. 91855<sup>2)</sup> durch Verwendung von Chlor-, Nitro- bzw. Chlornitroderivaten des o-Amidophenols als Komponenten erhalten. Die so erhaltenen Farbstoffe sind sehr ergiebig neben anderen wertvollen Eigenschaften.

Oett.

Leopold Cassella u. Co. in Frankfurt a. M. Verfahren zur Darstellung von Azofarbstoffen aus Nitro- $\beta_1$ -diazob- $\beta_2$ -naphtol- $\beta_3$ -sulfosäure. [D. R.-P. Nr. 111933]<sup>3)</sup>. — Durch Kuppeln der Diazoverb. der Nitro- $\beta_1$ -amido- $\beta_2$ -naphtol- $\beta_3$ -sulfosäure mit Phenolen und Aminen erhält man eine Reihe neuer wertvoller Azofarbstoffe. Dieselben ziehen außerordentlich gleichmäßig auf der Faser. Durch eine Nachbehandlung auf der Faser mit Bichromaten werden sie vollständig walkecht fixiert. Die Färbungen sind hervorragend lichtecht. Je nach Wahl der Kuppelungskomponente sind die Prodd. in Nuance und Löslichkeit verschieden. Besonders schön violette, bei der Nachchromierung in Grün umschlagende Farbstoffe erhält man bei Anwendung von Periamidonaphtolsulfosäuren. Die m-Diamine der Benzolreihe liefern dunkelbraune Farbstoffe.

Oett.

Farbwerk Mühlheim, vorm. A. Leonhardt u. Co. in Mühlheim a. M. Verfahren zur Darstellung violetter bis roter Disazofarbstoffe. [D. R.-P. Nr. 114248]<sup>4)</sup>. — Verwendet man im Verfahren des Patents Nr. 95624<sup>5)</sup> statt der  $\beta_1\alpha_3$ -Äthylamidonaphtol- $\beta_4$ -sulfosäure die  $\beta_1\alpha_3$ -Phenylamidonaphtol- $\beta_4$ -sulfosäure oder die  $\beta_1\alpha_3$ -Amidonaphtol- $\beta_4$ -sulfosäure, so erhält man ebenfalls rote bis violette Disazofarbstoffe. Man kombiniert beispielsweise diese Säuren in sodaalkalischer Lsg. mit dem aus p-Toluidin-m-sulfosäure und  $\alpha$ -Naphtylamin entstehenden Amidoazokörper. Die  $\beta_1\alpha_3$ -Amidonaphtol- $\beta_4$ -sulfosäure liefert röttere, die  $\beta_1\alpha_3$ -Phenylamidonaphtol- $\beta_4$ -sulfosäure blauere Nuancen.

Oett.

Leopold Cassella u. Co. in Frankfurt a. M. Darstellung primärer Disazofarbstoffe aus  $\alpha_1\alpha_4$ -Amidonaphtol- $\beta_3\alpha_3$ -disulfosäure. [D. R.-P. Nr. 108848]<sup>6)</sup>. — Durch Kuppeln von  $\alpha_1\alpha_4$ -Amidonaphtol- $\beta_3\alpha_3$ -disulfosäure entweder in alkalischer Lsg. mit zwei gleichen oder verschiedenen Moll. der Diazoverbb. des Anilins,  $\alpha$ -Naphtylamins, der Sulfanilsäure, Naphtionsäure oder des p-Nitranilins oder zunächst in essigsaurer Lsg. mit diazotierter Sulfanilsäure und sodann weiter mit den Diazoverbb. von Anilin, Naphtionsäure oder p-Nitranilin oder zunächst in essigsaurer Lsg. mit Naphtionsäure und hierauf weiter in alkalischer Lsg. mit den Diazoverbb. von Anilin und Sulfanilsäure erhält man Wolle durchweg in stark grünen Tönen färbende Disazofarbstoffe. Starke Ausfärbungen erscheinen schwarz mit grüner Übersicht. Die  $\alpha_1\alpha_4$ -Amidonaphtol- $\beta_3\alpha_3$ -

<sup>1)</sup> Patentbl. 21, 764. — <sup>2)</sup> Daselbst 18, 289. — <sup>3)</sup> Daselbst 21, 934. —

<sup>4)</sup> Daselbst, S. 1478. — <sup>5)</sup> Daselbst 19, 91 u. 797; vgl. JB. f. 1898, S. 2562. —

<sup>6)</sup> Patentbl. 21, 448.

disulfosäure wird erhalten durch Sulfurierung der  $\alpha_1\alpha_1$ -Amidonaphtol- $\beta_2$ -sulfosäure. *Oett.*

Leopold Cassella u. Co. in Frankfurt a. M. Verfahren zur Darstellung substantiver Trisazofarbstoffe vermittelt Dichloranilinen. [D. R.-P. Nr. 112820]<sup>1)</sup>. — Man erhält substantive Trisazofarbstoffe der allgemeinen Konstitution  $P \begin{smallmatrix} \text{N=N} \\ \text{R} \end{smallmatrix}$  Amidonaphtoldisulfosäure  $H = \text{Diaz}$  [dichlorbenzol, wobei man an Stelle von P die Tetrazoverbb. von Benzidin, Tolidin und Dianisidin, an Stelle von R Phenol, Salicylsäure, m-Phenylendiamin, Amidonaphtolmonosulfosäure  $\gamma$  und Amidonaphtoldisulfosäure verwenden kann. Durch die Einführung der Dichloraniline im Verfahren des Patents Nr. 66351 erhält man in alkalischer Lsg. derart beständige Farbstoffe, daß man sie unzers. in Cu-Gefäßen färben kann. Je nach den Komponenten erhält man grüne, blaue und schwarze Nuancen. *Oett.*

Chemische Fabrik vorm. Sandoz in Basel. Verfahren zur Darstellung substantiver brauner Polyazofarbstoffe. [D. R.-P. Nr. 114638]<sup>2)</sup>. — Durch Kuppeln des aus  $\beta_1$ -Diazo- $\alpha_1$ -naphtol- $\beta_2\beta_3$ -disulfosäure und einem m-Diamin entstehenden Monoazofarbstoffs in alkalischer Lsg. mit 1 Mol. einer Diazoverb. zu einem primären Disazofarbstoff und Kombination des letzteren in mol. Verhältnis mit dem Zwischenprod. aus 1 Mol. Tetrazodiphenyl oder Tetrazoditoyl und 1 Mol. Salicylsäure erhält man substantive braune Polyazofarbstoffe. Die Farbstoffe sind dunkelbraune, in heißem W. mit brauner Farbe l. Pulver. *Oett.*

Chemische Fabrik vorm. Sandoz in Basel. Verfahren zur Darstellung von Trisazofarbstoffen aus Amidonaphtolsulfosäuren. [D. R.-P. Nr. 109161]<sup>3)</sup>. — Man erhält gemischte *Trisazofarbstoffe* mit  $\beta_1\alpha_1$ -Amidonaphtol- $\beta_2\beta_3$ -disulfosäure in Mittelstellung durch Kuppeln eines Mol. des in saurer Lsg. erhaltenen einfachen Azofarbstoffs aus  $\alpha_1\beta_1$ -Amidonaphtol- $\beta_2\beta_3$ -disulfosäure und  $\alpha$ -Naphtylamin in sodaalkalischer Lsg. mit 1 Mol. der Tetrazoverb. eines p-Diamins und weiteres Kuppeln mit 1 Mol. einer Amidonaphtolsulfosäure. Angewendet wurden Benzidin, Anisidin und Tolidin als p-Diamin und Amidonaphtolsulfosäure  $\gamma$  und  $\alpha_1\alpha_1$ -Amidonaphtol- $\beta_2\beta_3$ -disulfosäure als zweite Komponente. Die erhaltenen Farbstoffe: p-Diamin  $\begin{smallmatrix} \beta_1\alpha_1\text{-Amidonaphtol-}\beta_2\beta_3\text{-disulfosäure-}\alpha\text{-Naphtylamin} \\ \text{Amidonaphtolsulfosäure} \end{smallmatrix}$  färben ungebeizte Baumwolle intensiv violett bis blauschwarz. Die auf den Fasern durch Weiterdiazotieren und Kuppeln mit  $\beta$ -Naphtol oder m-Diaminen erhaltenen dunkelblauen und tiefschwarzen Färbungen sind absolut waschecht und den analogen Entwicklungsfarben aus den bekannten Diaminschwarzfarben ebenbürtig. *Oett.*

Kalle u. Co. in Biebrich a. Rh. Verfahren zur Darstellung von primären Disazofarbstoffen. [D. R.-P. Nr. 108266]<sup>4)</sup>. — Auf die aus *Amidonaphtoldisulfosäure K* mit Diazobenzol,  $\alpha$ -Diazonaphtalin, Diazobenzol, Nitrodiazobenzol und Diazobenzylsulfosäure bei Ggw. von Mineralsäure dargestellten Monoazofarbstoffe läßt man in saurer Lsg. ein weiteres Mol. der ersten drei der genannten Diazoverbb. einwirken. *Oett.*

<sup>1)</sup> Patentbl. 21, 1108. — <sup>2)</sup> Daselbst, S. 1517. — <sup>3)</sup> Daselbst, S. 492. — <sup>4)</sup> Daselbst, S. 277.

Farbwerke vorm. Meister, Lucius u. Brüning in Höchst a. M. Verfahren zur Darstellung von schwarzen Monoazofarbstoffen aus acetylierten Amidonaphtoldisulfosäuren. [D. R.-P. Nr. 111 827] <sup>1)</sup>. — Schwarze wertvolle Monoazofarbstoffe werden erhalten durch Einw. von diazotierter Pikraminsäure auf acetylierte  $\alpha_1, \alpha_2, \beta_2$ - und  $\alpha_1, \alpha_2, \beta_2$ -Amidonaphtoldisulfosäure. Oett.

P. Friedländer. Zur Einheitlichkeit des Chrompatentgrüns A <sup>2)</sup>. — Da von seiten des Referenten der Chemikerzeit. die Einheitlichkeit des Chrompatentgrüns A scharf kritisiert worden ist, indem dem Farbstoff ein blauer Farbstoff absichtlich oder unabsichtlich beigemischt sein soll, so betont Vf., daß genannter Farbstoff technisch vollkommen einheitlich ist und höchstens Spuren eines fuchsinroten (Monoazo-) Farbstoffs enthält, die auf Ausfärbungen ohne Einfluß sind. Vermutlich besteht dieser rote Farbstoff aus dem Monoazoderivat der K-Säure und beträgt nur Bruchteile eines Prozentes. Tr.

H. Erdmann. Über die Kuppelungsfähigkeit der Amidonaphtoldisulfosäure K und über Chrompatentgrün A der Firma Kalle u. Co. in Biebrich a. Rh. <sup>3)</sup>. — Da über das Chrompatentgrün A widersprechende Angaben vorliegen, so hat Vf. über die Eigenschaften desselben und einige damit im Zusammenhang stehende Fragen folgendes Gutachten auf Grund seiner Versuche abgegeben: 1. Diazosalicylsäure läßt sich in saurer Lsg. mit Amidonaphtoldisulfosäure K in technisch befriedigender Weise nicht kuppeln. 2. Läßt sich Diazosalicylsäure mit den o-Amidoazofarbstoffen aus K-Säure mit Diazobenzol u. dgl. in technisch befriedigendem Maße nicht zu Disazofarbstoffen vereinigen. 3. Die unter 1. und 2. beschriebenen Rkk. verlaufen aber in technisch befriedigendem Maße, wenn man an Stelle der Diazosalicylsäure deren Kombination mit  $\alpha$ -Naphthylamin oder mit den Cleveschen  $\alpha$ -Naphthylaminsulfonsäuren anwendet im Sinne des französischen Patents Nr. 282 619. Die nach diesem Patent dargestellten Farbstoffe entstehen in glatter Rk. und sind einheitlich. Der von der Firma Kalle u. Co. dargestellte Farbstoff Chrompatentgrün A wird nach diesem Patent hergestellt und ist einheitlich. Tr.

Kalle u. Co. Bemerkungen zu den vorstehenden Abhandlungen über Chrompatentgrün <sup>4)</sup>. — Es handelt sich um eine Antwort auf eine in der Chemikerzeit. (A. Buntrock) geübte Kritik über den genannten Farbstoff. Tr.

Buntrock. Erklärung <sup>5)</sup>. — Da Kalle u. Co. in dem Referenten der Chemikerzeit., der an ihrem in den Handel gebrachten Chrompatentgrün A Kritik geübt, den Vf. vermuteten, so verwahrt sich dieser dagegen, ist aber im übrigen derselben Ansicht wie der fragliche Referent und hält das Chrompatentgrün für einen nicht ganz einheitlichen Farbstoff, dessen beigemischte Verunreinigungen sich allerdings durch mehrmaliges Umlösen entfernen lassen. Die Erwiderung enthält noch einige Bemerkungen über das Sedanblau, sowie die Benennung der 1,8-Amidonaphtol-4,6-disulfosäure als K-Säure. Tr.

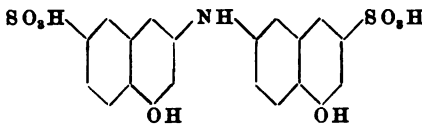
Farbwerk Mühlheim vorm. A. Leonhardt u. Co. in Mühlheim a. M. Verfahren zur Darstellung von Azofarbstoffen aus  $\alpha, \alpha_1$ -Alkyl-

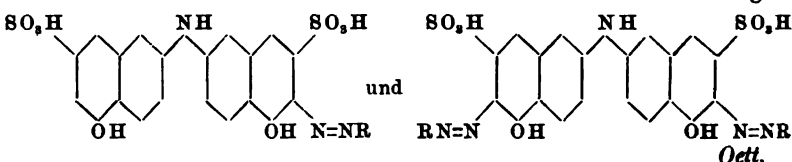
<sup>1)</sup> Patentbl. 21, 831. — <sup>2)</sup> Färberzeit. 10, 357—358. — <sup>3)</sup> Daselbst, S. 358—360. — <sup>4)</sup> Daselbst, S. 360—361. — <sup>5)</sup> Daselbst, S. 377—380.

amidonaphtol- $\beta_2\alpha_3$ -disulfosäure. [D. R.-P. Nr. 107 516]<sup>1)</sup>. —  $\alpha_1\alpha_4$ -Äthylamidonaphtol- $\beta_2\alpha_3$ -disulfosäure wird mit Diazoazobenzol, diazotierter Naphtionsäure, diazotiertem p-Nitranilin, diazotierter Dehydrothiotoluidinsulfosäure, der Diazoverb. aus Amidosalicylsäureazo- $\alpha$ -naphtylamin, Tolidinazosalicylsäure kombiniert. Die angewendete Alkylamidonaphtoldisulfosäure liefert unter allen Farbstoffkomponenten die blauen bzw. grünen Farbtöne. Oett.

Leopold Cassella u. Co. in Frankfurt a. M. Verfahren zur Darstellung beizenfärbender Azofarbstoffe aus  $\beta_1\beta_2\alpha_4$ -Trioxynaphtalin. [D. R.-P. Nr. 110 618]<sup>2)</sup>. — Auf metallgebeizter Faser gleichmäßige säure-, dekatur- und lichtechte Färbungen erzeugende Monoazofarbstoffe werden erhalten durch Kuppeln von  $\beta_1\beta_2\alpha_4$ -Trioxynaphtalin mit sulfierten oder unsulfierten Diazoverbb. Das *Trioxynaphtalin* gewinnt man durch Erhitzen der durch Verschmelzen der aus  $\beta_1$ -Naphtol- $\beta_2\beta_3\alpha_4$ -trisulfosäure mit Alkalien darstellbaren  $\beta_1\beta_2\alpha_4$ -Trioxynaphtalin- $\beta_3$ -sulfosäure mit W. oder verd. Mineralsäuren auf höhere Temperaturen. Oett.

Leopold Cassella u. Co. in Frankfurt a. M. Neuerung in dem Verfahren zur Herstellung von Azofarbstoffen aus  $\beta_1\beta_2\alpha_4$ -Trioxynaphtalin. [D. R.-P. Nr. 110 904]<sup>3)</sup>. — Wertvolle chromgebeizte Wolle und Baumwolle färbende, nachchromierbare Disazofarbstoffe werden erhalten, wenn man im Verfahren des Patents Nr. 110 618<sup>4)</sup> die Diazoderivate durch diejenigen folgender Amidoazokörper: Amidoazobenzol, Amidoazotoluol, Benzolazo- $\alpha_1\beta_4$ -naphtylaminsulfosäure ersetzt. Oett.

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer u. Co. in Elberfeld. Verfahren zur Darstellung von Baumwolle direkt färbenden Azofarbstoffen aus Dioxydinaphtylamindisulfosäure. [D. R.-P. Nr. 114 841]<sup>5)</sup>.  
  
 (in schwach saurer Lsg.) oder mit 2 Moll. (in sodaalkalischer Lsg.) einer Diazoverb. sich zu äußerst wertvollen Farbstoffen zu vereinigen.



The Clayton Aniline Co., Limited in Clayton b. Manchester. Verfahren zur Darstellung von Farbstoffen der Stilbengruppe. [D. R.-P. Nr. 113 513]<sup>6)</sup>. — Durch Behandlung der nach den Patenten Nr. 113 514<sup>7)</sup>. 100 613, 101 760 erhaltenen gelben Kondensationsprodd. mit alkalischen Reduktionsmitteln erhält man orangegelbe bis orangerote direkt färbende Baumwollfarbstoffe. Letztere dürften *Azofarbstoffe* sein. So erhält man durch Behandlung des aus Dinitrodibenzylidisulfosäure und Anilin erhaltenen Kondensationsprod. mit alkalischer Glucoselsg. ein braunes, in

<sup>1)</sup> Patentbl. 21, 193. — <sup>2)</sup> Daselbst, S. 764. — <sup>3)</sup> Daselbst, S. 872. —

<sup>4)</sup> Daselbst, S. 764; vgl. vorstehendes Referat. — <sup>5)</sup> Patentbl. 21, 1517. —

<sup>6)</sup> Daselbst, S. 1121. — <sup>7)</sup> Daselbst, S. 1122.

W. mit orangener, in  $H_2SO_4$  mit violetter Farbe l. Pulver. Mineralsäuren fällen aus der wäss. Lsg. einen braunschwarzen Niederschlag. Der Farbstoff färbt Baumwolle direkt orangegeb. *Oett.*

Joh. Rud. Geigy u. Co. in Basel. Verfahren zur Darstellung von gelben Farbstoffen der Stilbenreihe. [D. R.-P. Nr. 106230]<sup>1)</sup>. — Behandelt man die nach dem Patent Nr. 101760<sup>2)</sup> aus *Dinitrodiäbenzylidinsulfosäure* und einer der folgenden Verbb.: Anilin, Toluidin, Xylidin, Cumidin, m-Nitranilin, m-Sulfanilsäure, p-Sulfanilsäure dargestellten Kondensationsprodd. mit in alkalischer Lsg. wirkenden Oxydationsmitteln (Hypochlorite, Hypobromite, Persulfate), so erhält man gelbe Farbstoffe der Stilbenreihe. Die neuen sehr echten Farbstoffe färben in sehr reinen Tönen und eignen sich vorzüglich zum Färben gemischter Gewebe. *Oett.*

Gesellschaft für chemische Industrie in Basel. Verfahren zur Darstellung chlorechter Baumwollfarbstoffe aus  $\alpha_1\alpha_4$ -Naphthacetyl- $\beta_2\beta_3$ -disulfosäure. [D. R.-P. Nr. 113892]<sup>3)</sup>. — Blaue bis bordeauxrote chlorechte Baumwollfarbstoffe werden erhalten: 1. Durch Kombination der  $\alpha_1\alpha_4$ -Naphthacetyl- $\beta_2\beta_3$ -disulfosäure mit den Diazoverbb. des Dehydrothioxylidins, des m-Dichlorbenzidins, den Zwischenprodd. des letzteren mit 1 Mol.  $\beta$ -Naphthylamindisulfosäure R oder  $\alpha_1$ -Naphthol- $\beta_2\alpha_4$ -disulfosäure oder 2. durch Kombination der beiden letztgenannten Komponenten mit dem Zwischenprod. aus 1 Mol. Naphthacetyl-disulfosäure und 1 Mol. Tetrazodichlordiphenyl oder 3. durch Acetylierung der nach 1. erhaltenen Azofarbstoffe. Gegenüber den aus  $\alpha_1\alpha_4$ -Amidonaphthol- $\beta_2\beta_3$ -disulfosäure in analoger Weise hergestellten Prodd. zeichnen sich die eben besprochenen Farbstoffe durch Chlorechtheit aus. *Oett.*

G. G. Hepburn in Schlüsselburg bei St. Petersburg. Erzeugung von Azofarbstoffen auf der Faser unter Anwendung von wolframsauren Salzen. [D. R.-P. Nr. 108231]<sup>4)</sup>. — Die mit l. Salzen der Wolframsäure (auch Meta- oder Parawolframsäure) bedruckte oder beklotzte und hierauf getrocknete Faser wird durch die Lsg. des Diazo- oder Tetrazokörpers geführt, gewaschen und dann zur Entw. des Azofarbstoffs in einer schwach alkalischen oder neutralen Lsg. des Phenols oder Amins, wie m-Phenyldiamin, behandelt. Durch die Mitverwendung der Wolframsäure werden gewisse Übelstände des gegenwärtigen Verfahrens beseitigt. Nach einem weiteren Patent desselben unter demselben Titel, D. R.-P. Nr. 109699<sup>1)</sup>, kann man auch die Gewebe zuerst mit den aromatischen Basen oder deren Salzen behandeln, dann diazotieren in Ggw. von Wolframsäure oder Salzen derselben und hierauf mit Naphthol, Naphthylamin usw. kuppeln. *Oett.*

Rolffs u. Co. in Siegfeld b. Siegburg. Verfahren zur Erzeugung von Bunteffekten mittels basischer Farbstoffe auf Azofarbengrund. [D. R.-P. Nr. 113238]<sup>6)</sup>. — Man druckt auf mit Naphthollsg. präparierte Gewebe verdickte Lsgg. von basischen Farbstoffen und Gerbstoffen auf. Die Gerbstoffe wirken einerseits fixierend für die basischen Farbstoffe, andererseits schützend (bei der nachfolgenden Entw. des Azofarbstoffs) gegen die Kuppelung der Diazoverb. mit dem Naphthol, so daß die Ggw. eines besonderen Reduktionsmittel unnötig ist. Die Ausfärbungen werden zur

<sup>1)</sup> Patentbl. 21, 12. — <sup>2)</sup> Dasselbst 20, 188; vgl. JB. f. 1899, S. 2473. —

<sup>3)</sup> Patentbl. 21, 1122. — <sup>4)</sup> Dasselbst, S. 296. — <sup>5)</sup> Dasselbst, S. 1311.

völligen Fixierung des Gerbstofffarbstofflacks durch eine Metallsalz-, besonders eine Antimonsalzlsg., genommen, können auch vorher gedämpft werden. Man erhält auf diese Weise Bunteffekte mit allen basischen Farbstoffen.

Oett.

Woldemar Gandourine in Mülhausen i. E. Verfahren zur Herstellung von weißen oder farbigen Reservaten unter Paranitranilinrot mittels kaustischer Alkalien. [D. R.-P. Nr. 108504]<sup>1)</sup>. — Der in üblicher Weise mit  $\beta$ -Naphthol oder Naphtholdisulfosäure R-Salz präparierte und getrocknete Baumwollstoff wird mit Ätznatron und Verdickungsmitteln (für Weißreserve) oder Ätzalkalien, Indigo und Glucose (Blaureserve), wobei der Indigo durch kurzes Dämpfen entwickelt wird, oder mit Ätzalkalien, Verdickungsmitteln und substantiven Farbstoffen, welche durch Ätzalkalien nicht zers. werden und sich in deren Ggw. entwickeln, wie Chloramin-gelb, Chrysamin, Chrysophenin, Diaminechtgelb, Azorcein, Geranin, Diaminscharlach, -blau, -braun- oder -blauschwarz, bedruckt und dann im Diazo-p-nitranilinbade entwickelt und gesäuert. Gelbreserve kann auch mit Chromgelb und Blaureserve durch Berlinerblau auf den bedruckten Stellen erzeugt werden.

Oett.

Joh. Rud. Geigy u. Co. in Basel. Erzeugung von Azofarben auf der Baumwollfaser unter Anwendung von Harzseife. [D. R.-P. Nr. 113043]<sup>2)</sup>. — Man behandelt die Faser entweder zuerst mit einer Harzseifelsg. und hierauf mit der alkalischen Lsg. eines Naphthols oder gleichzeitig mit einer Mischung beider Lsgg.; man erhält ebenso echte und zum Teil schönere Farbentöne als mit den beim Färben mit Azofarben bisher beim Grundieren gebräuchlichen Zusätzen von Ricinus- oder Olivenölseife, Türkirschrotöl, Tragant, Gelatine oder Gummi.

Oett.

## Formazylverbindungen. Hydrazine. Hydrazide. Hydrazone.

Fr. Fichter und Em. Schiess. Über einige Farbstoffe der Formazylreihe<sup>3)</sup>. — Vff. haben drei isomere Sulfosäuren des Formazylbenzols dargestellt und näher untersucht. *Formazylbenzol-II-p-sulfosaures Natrium*,  $C_6H_5.C \begin{smallmatrix} \text{N.NH.C}_6H_4.SO_3Na \\ \text{N:N.C}_6H_5 \end{smallmatrix}$ , entsteht durch Kombination von benzylidenphenylhydrazon-p-sulfosaurem Natrium mit Diazobenzol in Ggw. von Soda. Es kristallisiert aus A. in dunkelroten, feinen Nadelchen und färbt Seide wie Wolle in essigsaurem Bade dunkelrot. Zersp. 135°. Durch die mit Schwefelsäure durchgeführte Triazinspaltung<sup>4)</sup> wird es in Phenphenyltriazin und Anilin zerlegt. Die Hydrazonspaltung<sup>5)</sup> durch Behandlung mit Zn-Staub und  $H_2SO_4$  lieferte symmetrische *Benzoylphenylhydrazinsulfosäure*, dünne, farblose Blättchen, und Phenylhydrazin,  $C_6H_5.C \begin{smallmatrix} \text{N.NH.C}_6H_4.SO_3H \\ \text{N:N.C}_6H_5 \end{smallmatrix} + H_2O + H_2 = C_6H_5.CO.NH.NH.C_6H_4.SO_3H + C_6H_5NH.NH_2$ . *Formazylbenzol-III-p-*

<sup>1)</sup> Patentbl. 21, 386. — <sup>2)</sup> Dasselbst, S. 1311. — <sup>3)</sup> Ber. 33, 747—752. — <sup>4)</sup> Ber. 25, 3205; JB. f. 1892, S. 1296. — <sup>5)</sup> Ber. 27, 1684, 1693; JB. f. 1894, S. 2250 u. 2255.

*sulfosaures Natrium* entsteht beim Zutropfen einer alkoh. Lsg. von Benzylidenphenylhydrazon zu einer alkalisch-alkoh. Lsg. von Diazobenzol-p-sulfosäure. Feine rote Nadelchen aus A. Zersp. 166°. Die Färbungen auf Seide und Wolle sind heller rot als diejenigen mit dem II-sulfosauren Salz. Bei der Triazinspaltung bildete sich statt der erwarteten Triazinsulfosäure wieder das Phenphenyltriazin und Anilin. Die Hydrazonspaltungsprodd. sind dieselben wie beim II-p-sulfosauren Salz. *Formazylbenzol-I-m-sulfosaures Natrium* entsteht, wenn das Kondensationsprod. aus benzaldehyd-m-sulfosaurem Natrium und Phenylhydrazin in wäss.-alkoh. Lsg. gleichzeitig mit Diazobenzollsg. in Sodalslg. einfließt. Rote Nadelchen aus A. Die Ausfärbungen sind heller als die mit dem III-p-sulfosauren Salz. In A. viel leichter l. als die Isomeren. Die drei isomeren Formazylbenzolsulfosäuren lieferten bei der Oxydation mit  $\text{HNO}_3$  <sup>1)</sup> schwer l., hochschmelzende, farblose Körper, *innere Anhydride der drei entsprechenden Tetrazoliumhydroxydsulfosäuren*. Weiterhin wurden noch 2 Naphtylphenylformazylbenzole dargestellt: *II-Phenyl-III-*

*$\alpha$ -naphtylformazylbenzol*,  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C} \begin{smallmatrix} \text{N} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{N} : \text{N} \cdot \text{C}_{10}\text{H}_7(\alpha) \end{smallmatrix}$ , entsteht beim gleichzeitigen Eintropfen einer Lsg. von  $\alpha$ -Diazonaphtalinchlorid und einer alkoh. Lsg. von Benzylidenphenylhydrazon in kalte, alkoh. Kalilsg. Dunkelviolette Nadeln von grünem Metallschimmer aus Bzl., Smp. 173°. Ll. in Bzl. und Chlf., wl. in A. und Ä. Die Triazinspaltung führte zu dem erwarteten *Naphtophenyltriazin*, gelbgrüne Nadeln vom Smp. 145°. *II- $\alpha$ -Naphtyl-III-phenylformazylbenzol* entsteht gleichzeitig beim Eintropfen einer alkoh. Lsg. des aus  $\alpha$ -Naphtylhydrazin und Benzaldehyd erhaltlichen Benzyliden- $\alpha$ -naphtylhydrazons mit einer Diazobenzollsg. in alkoh. Kali unter Kühlung. Dunkelviolette, fast schwarze Nadelchen ohne Metallglanz. Smp. 168°, leichter l. in Bzl. und Chlf. als das Isomere. Die Triazinspaltung ergab dasselbe Naphtophenyltriazin wie bei dem Isomeren, wenn auch in viel schlechterer Ausbeute. Das eigentlich erwartete Phenyltriazin konnte nicht isoliert werden. *Kb.*

E. Erlenmeyer jun. Über die Einwirkung von Phenylhydrazin und Hydroxylamin auf den Phenylcyanbrenztraubensäureester <sup>2)</sup>. — Bei der Einw. von freiem Phenylhydrazin auf den Phenylcyanbrenztraubensäureester,  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}(\text{CN}) \cdot \text{CO} \cdot \text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$ , bei Wasserbadtemperatur entsteht nur in geringer Menge ein Hydrazon vom Smp. 107 bis 108°, es findet hauptsächlich eine Spaltung des Esters in *Benzylcyanid* und *Oxalsäuremonophenylhydrazidester*, quadratische Tafeln vom Smp. 118 bis 119°, statt, von denen letzterer teilweise weiter in *Oxalyldiphenylhydrazin*, weiße Blättchen vom Smp. 265 bis 266° aus Eisessig, umgewandelt wird. Wirkt indessen das Hydrazin auf den in Eisessig gelösten Ester ein, so unterbleibt die erwähnte Spaltung und es entstehen zwei isomere *Phenylhydrazone*, von denen sich das eine aus absolutem A. in prismatischen, gelb gefärbten Kristallen vom Smp. 107 bis 108°, das andere aus 96%igem A. in farblosen Nadeln vom Smp. 112 bis 113° ausscheidet. Die Art der Isomerie ist vorläufig noch unentschieden. Mit  $\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$  vereinigt sich der Ester in alkoh. Lsg. bei Wasser-

<sup>1)</sup> Ber. 27, 323, 2920; JB. f. 1894, S. 2008 und 2249. — <sup>2)</sup> Ber. 33, 2592—2595.



badtemperatur zu dem *Oxim*, das sich auf Zusatz vom  $H_2O$  abscheidet und aus A. umkristallisiert werden kann. Smp. 119 bis 120°. Der sauer reagierende Ester bildet in alkoh. Lsg. mit Cinchonin zwar ein gut kristallisierendes Salz, aus dem durch Säuren der Ester wieder abgeschieden wurde, aber eine Trennung in optisch-aktive Komponenten wurde nicht erreicht.

Kb.

Giovanni Battista Trener. Über Einwirkung von Aldol und Crotonaldehyd auf Phenylhydrazin<sup>1)</sup>. — *Aldol* und *Phenylhydrazin* wurden in mol. Verhältnis gemischt, wobei Erwärmung auf 60 bis 70° und  $H_2O$ -Abspaltung eintrat. Das Prod. wurde in Ä. gelöst, mit  $K_2CO_3$  getrocknet und nach dem Abdestillieren des Ä. fraktioniert destilliert bei 16 bis 18 mm Druck. Fraktion I von 30 bis 130° bestand nur aus einigen Tropfen W. und Aldol; Fraktion II von 130 bis 131° aus einer gelben, ziemlich leicht beweglichen Fl. von eigentümlichem Geruch; Fraktion III von 131 bis 160° war mehr rötlich. Als Rückstand blieb ein braunes Harz. Die Fraktion II, das Prod. aus 1 Aldol + 1 Phenylhydrazin —  $2H_2O$ , ist in reinem Zustande ein schwach gelbliches Öl, in W. völlig unl., in Bzl., Ä., A., Chlf. und Eisessig ll., gegen Kali auch beim Kochen beständig, an der Luft veränderlich. Mischt man indessen gleiche Moll. Aldol und Phenylhydrazin unter Kühlung, so spaltet sich ebenfalls  $H_2O$  ab, und das Rk.-Prod. bleibt beim Behandeln mit A. als leichtes, hellgelbes Pulver zurück. Letzteres scheint eine polymere Modifikation der ersteren Base zu sein. Es ist geschmack- und geruchlos, unl. in A. u. Ä., schm. bei 157° und destilliert unter 18 mm Druck bei 130° als rötliche Fl. über. Beiden Prodd. kommt nach der Analyse die Formel  $C_{10}H_{12}N_2$  zu. Die flüssige Base ist gegen konz. HCl selbst bei längerem Erhitzen sehr beständig und red. in reinem Zustande Fehlingsche Lösung nicht. Infolgedessen wird sie als 1-Phenyl-5-methylpyrazolin,  $C_6H_5.N < \begin{smallmatrix} N:CH \\ CH(CH_3) \end{smallmatrix} > CH_2$ , aufgefaßt. Zu demselben Prod. führte auch die in gleicher Weise wie beim Aldol bewirkte Kondensation des *Crotonaldehyds* mit Phenylhydrazin. Die Base, in Chlf. gelöst, addiert 1 Mol. Br unter Bildung von *Methylphenylpyrazolindibromid*,  $C_{10}H_{12}N_2Br_2$ , ll. in A. und heißem W., schwer l. in Chlf., unl. in Eisessig, Smp. 198°, am Tageslicht zersetzlich, l. in konz. Säuren. Mit Jodäthyl reagiert die Base in der Wärme sehr heftig unter Bildung einer schwarzen Masse, aus der ein weißes, kristallinisches Pulver mit einem Gehalt von 88 Proz. J isoliert wurde. Viel ruhiger, aber sehr langsam reagieren beide Körper in der Kälte, wobei sich ein dickes Öl bildet, aus dem nach zwei bis drei Wochen ein kristallinisches, in Chlf. unl. Pulver ausfällt. Dieses *Additionsprod.*,  $C_{10}H_{12}(C_2H_5J)_2N_2$ , ist weiß, wird aber am Licht violett und zers. sich bei 230°. Wird die Base mit verd. HCl gelinde erwärmt, so bildet sich *Phenylmethylpyrazolinchlorhydrat*,  $C_{10}H_{12}(HCl)_2N_2$ , das in W. ll. ist und mit  $AgNO_3$  direkt  $AgCl$  liefert. Die Ausbeute ist wegen teilweiser Verharzung sehr gering. Auch mit Benzaldehyd vereinigt sich die Base bei gelindem Erwärmen unter Abspaltung von W. zu einer Verb.,  $C_{17}H_{16}N_2$ . Lange, gelbe Prismen aus A., Smp. 140°, ll.

<sup>1)</sup> Wien. Akad. Ber. 109, IIb, 883—893.

in Chlf. und Bzl., unl. in W. und Eisessig. Die Pyrazolinderivate geben die für Pyrazoline charakteristischen Rkk.<sup>1)</sup> Kb.

O. Spitzer. Über die Einwirkung von Nitrosobenzol auf aromatische Hydrazine<sup>2)</sup>. — Hydrazobenzol und Nitrosobenzol vereinigen sich nach der Gleichung:  $2\text{C}_6\text{H}_5\text{NH.NH.C}_6\text{H}_5 + 2\text{C}_6\text{H}_5\text{NO} = 3\text{C}_6\text{H}_5\text{N:N.C}_6\text{H}_5 + 2\text{H}_2\text{O}$  zu Azobenzol und W. *Phenylhydrazin* und *Nitrosobenzol* liefern dagegen Azobenzol, Bzl., N und  $\text{H}_2\text{O}$ .  $2\text{C}_6\text{H}_5\text{NH.NH}_2 + 2\text{C}_6\text{H}_5\text{NO} = 2\text{C}_6\text{H}_5 + \text{C}_6\text{H}_5\text{N:N.C}_6\text{H}_5 + 2\text{N}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ . Letztere Rk. kann zur quantitativen Bestimmung der Nitrosogruppe in organischen Verbb. benutzt werden. Kb.

Eug. Bamberger. Über die Einwirkung von Nitrosobenzol auf aromatische Hydrazine<sup>3)</sup>. — Hydrazobenzol und Nitrosobenzol in alkoh. Lsg. reagieren im Sinne der Gleichung:  $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH.NH.C}_6\text{H}_5 + \text{C}_6\text{H}_5\text{NO} = \text{C}_6\text{H}_5\text{N:N.C}_6\text{H}_5 + \text{C}_6\text{H}_5\text{NH.OH}$ , unter Bildung von Azobenzol und Phenylhydroxylamin. — *Phenylhydrazin* und *Nitrosobenzol*<sup>4)</sup> geben Phenylazohydroxyanilid,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{N(OH).N:N.C}_6\text{H}_5$ , und Phenylhydroxylamin. In analoger Weise reagierten Nitrosobenzol und p-Tolylhydrazin, ferner Nitrosotoluol und Phenylhydrazin, so daß sich demnach ein Arylhydrazin,  $\text{Ar.NH.NH}_2$ , und ein Nitrosoaryl<sup>5)</sup>,  $\text{Ar'.NO}$ , zu  $\text{Ar'.N(OH)N:N.Ar} + \text{Ar'.NH.OH}$  umsetzen. Eine Verschiedenheit der Versuchsanordnung bedingt auch eine Änderung der Reaktionsprodd., so haben Haber und Schmidt<sup>6)</sup> aus Nitrosobenzol und Hydrazobenzol in alkoh. Lsg. bei Ggw. von Alkalien neben Azobenzol noch Azoxybenzol erhalten. Wahrscheinlich beruhen die Beobachtungen von Spitzer<sup>7)</sup>, welche von denen des Vfs. abweichen, auf der gleichen Ursache. Kb.

Th. Curtius. Zur Reduktion der aromatischen Aldazine. Synthese der Benzylhydrazine,  $\text{R.CH}_2\text{NH.NH}_2$ <sup>8)</sup>. — Im Anschluß an frühere Untersuchungen<sup>9)</sup> berichtet Vf. über weitere, die Reduktion der aromatischen Aldazine betreffenden Arbeiten, die gemeinschaftlich mit E. Haager, A. Pfropfe, E. Harding und G. Sprenger ausgeführt wurden und folgendes Resultat ergeben haben: A. *Durch Reduktion in saurer Lsg.* mit Zn-Staub und Eisessig liefern die Aldazine neben dem betreffenden primären Alkylamin,  $\text{R.CH}_2\text{NH}_2$ , Dialkylamine und Ammoniak.  $\text{R.CH:N.N:CH.R} + 3\text{H}_2 = (\text{R.CH}_2)_2\text{NH} + \text{NH}_3$ . B. *Durch Reduktion in alkalischer Lsg.* mit Natriumamalgam entstehen je nach der Menge des zugeführten H entweder das Hydrazon,  $\text{R.CH}_2\text{NH.N:CH.R}$ , oder das symmetrische Dialkylhydrazin,  $\text{R.CH}_2\text{NH.NH.CH}_2\text{R}$ . — Die sekundären Benzylaminbasen sind feste, niedrig schm. Verbb., deren Nitrate und Nitrite in W. schwer l. sind. Letztere liefern beim Kochen mit A. allmählich die entsprechenden Nitrosamine,  $(\text{R.CH}_2)_2\text{N.NO}$ . — Die salzsauren Salze der Dibenzylaminbasen sind in W. schwerer l. als die der entsprechenden primären Amine; beide

<sup>1)</sup> Ber. 26, 100; JB. f. 1893, S. 1688; Ber. 26, 106; JB. f. 1893, S. 1695; Ann. Chem. 239, 196; JB. f. 1887, S. 1173. — <sup>2)</sup> Österr. Chemikerzeit. 3, 489—490; Ref. Chem. Centr. 71, II, 1108. — <sup>3)</sup> Ber. 33, 3508—3510. — <sup>4)</sup> Ber. 29, 102; JB. f. 1896, S. 1919. — <sup>5)</sup> Ber. 32, 3554; JB. f. 1899, S. 2493. — <sup>6)</sup> Zeitschr. physik. Chem. 32, 280. — <sup>7)</sup> Chem. Centr. 71, II, 1108; vgl. vorstehendes Referat. — <sup>8)</sup> J. pr. Chem. [2] 62, 83—126. — <sup>9)</sup> Dasselbst [2] 39, 47; JB. f. 1889, S. 1095; J. pr. Chem. [2] 58, 369; JB. f. 1898, S. 2603; Ber. 28, 2345; JB. f. 1895, S. 2637.



Chlorhydrat mit KOH erhaltliche freie Base ist ll. in A. und Ä., schm. bei etwa 47° und geht an der Luft nach kurzer Zeit in eine gelbe, zähflüssige Masse über; *Diacetylderivat*, Prismen aus A., Smp. 117 bis 118°; *Dibenzoylderivat*, feine, wollige Nadeln aus A., Smp. 164°; *Di-nitrosoderivat*, schwach gelb gefärbte Verb., Smp. 35 bis 40°, liefert beim Erwärmen auf 30 bis 40° oder besser beim Erwärmen mit A. das schon früher beschriebene *Nitrosobenzalbenzylhydrazon* vom Smp. 89°. Durch Behandlung des Hydrazons mit verd. HCl unter gleichzeitigem Abtreiben des entstehenden Benzaldehyds bildet sich *Benzylhydrazin*,  $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot NH_2$ , das nach dem Eindampfen des Rückstandes im Vakuum bei 40 bis 50° als *Chlorhydrat* hinterbleibt. Letzteres ist ll. in W., schwer l. in kaltem A., aus dem es in großen Blättern oder Prismen vom Smp. 111° kristallisiert. Die freie Base fällt hieraus durch KOH als farbloses Öl aus, Sdp., 135°, das in W. ziemlich l. ist und einen eigentümlichen, dem Benzalhydrazin<sup>1)</sup> sehr ähnlichen Geruch besitzt. Folgende Derivate dieser Base sind erwähnt: *Benzalbenzylhydrazon*,  $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot N : CH \cdot C_6H_5$ , große, glänzende, äußerst unbeständige Blätter aus A. vom Smp. 65°; *Orthooxybenzalbenzylhydrazon*, schwach gelb gefärbte Blättchen aus verd. A., Smp. 90°; *Brenstraubensäurebenzylhydrazon*, weiße, luftbeständige Prismen aus verd. A., Smp. 104°; *Benzylsemicarbazid*,  $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$ , Smp. 135° unscharf; *Benzylphenylthiosemicarbazid*,  $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot NH \cdot CS \cdot NH \cdot C_6H_5$ , Blättchen aus A., Smp. 116°. *Dibenzoylbenzylhydrazin*,  $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot N_2H \cdot (CO \cdot C_6H_5)_2$ , Prismen vom Smp. 148° aus verd. A. Wird das salzsaure Benzylhydrazin mit verd. HCl längere Zeit destilliert, so tritt allmählich Spaltung in Hydrazin und Benzylalkohol ein, letzterer geht indessen weiter in Benzylchlorid über, das sich im Destillat vorfindet. — *Die Reduktion des Benzaldazins in saurer Lsg.* mit Zn-Staub und Eisessig führte nur zum *Dibenzylamin*,  $(C_6H_5 \cdot CH_2)_2 \cdot NH$ , das als Chlorhydrat aus W. in weißen Blättchen vom Smp. 255,5° kristallisierte. — *4-Methylbenzal-dazin*. I. *Die Reduktion dieses Aldazins in saurer Lsg.* führte zum *4-Methyldibenzylamin*, das aus der Reaktionslg. in Form seines *Chlorhydrats* isoliert wurde, atlasglänzende Blättchen aus A., Smp. 272°, in heißem W. schwer l. Das aus dem Chlorhydrat mittels KHO abgeschiedene *4-Methyldibenzylamin*,  $(CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2)_2 \cdot NH$ , bildet derbe, tafelförmige Kristalle vom Smp. 32,5°, Sdp., 192 bis 193°. Unter gewöhnlichem Druck nicht destillierbar. Von Derivaten dieser Base sind folgende beschrieben: *Nitrat*, weiße, in W. schwer l. Tafelchen vom Smp. 213°; *Pikrat*, rote Tafeln aus A. vom Smp. 153°; *Pt-Doppelsalz*, schwach gelbrote Blättchen vom Smp. 188°; *HgCl<sub>2</sub>-Doppelsalz*, große Spieße aus verd. A. vom Smp. 112°; *Nitrit*, flimmernde Blättchen aus A. vom Smp. 145°; *4-Methyldibenzylnitrosamin*, aus dem Nitrit durch längeres Erwärmen desselben in alkoh. Lsg. auf dem Wasserbade, farblose Nadeln, ll. in A., Ä., Bzl., unl. in kaltem W., Smp. 52°, beim Erwärmen mit HCl geht es wieder in das Chlorhydrat über, gibt bereits in der Kälte die Liebermannsche Rk. II. *Durch Reduktion des Methylbenzal-dazins in alkoh. Lsg.* mit der anderthalbfachen Menge des notwendigen Natriumamalgams entsteht das *4-Methylbenzal-4-methylbenzylhydrazon*,

<sup>1)</sup> J. pr. Chem. 44, 538; JB. f. 1891, S. 1266.

$\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{NH} \cdot \text{N} : \text{CH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_3$ , große, den Anthracenkristallen ähnliche Tafeln vom Smp.  $101^\circ$ , ll. in heißem A., Ä., Bzl., gegen Säuren und Oxydationsmittel sehr unbeständig. *Pikrat*, goldgelbe Nadeln vom Smp.  $132^\circ$ ; *Acetylderivat*, derbe Blättchen aus A. vom Smp.  $95^\circ$ ; *Benzoylderivat*, feine Nadeln vom Smp.  $130,5^\circ$ ; *Nitrosoderivat*, gelbe Nadeln aus A. vom Smp.  $111^\circ$ ; *4-Methyl-dibenzal-4-methyl-dibenzylhydrotetrazon*, feine Nadelchen vom Smp.  $163^\circ$ . Das Hydrazon geht bei der Reduktion mit Natriumamalgam in alkoh. Lsg. quantitativ in symm. *4-Methyl-dibenzylhydrazin* über, das auch direkt aus dem Aldazin bei Anwendung von überschüssigem Amalgam erhalten werden kann. Das in heißem W. schwer l., in A. ll. *Chlorhydrat* bildet farblose Nadeln vom Smp.  $236^\circ$ . Die hieraus mit KOH erhaltliche freie Base scheidet sich aus A. in schwach gelb gefärbten Kristallen vom Smp.  $67^\circ$  aus, die in Ä. ll. sind und sich sehr bald zers. *Diacetylderivat*, feine, farblose Nadeln vom Smp.  $112^\circ$ . Bei der Einw. von  $\text{HNO}_3$  geht die Base in das Nitroso-derivat des *4-Methylbenzal-4-methylbenzylhydrazons* und bei der Oxydation mit  $\text{HgO}$  in *4-Methylbenzal-dazin* über. Bei den Versuchen zur Darst. eines Pikrats der Base wurde das Pikrat des Hydrazons erhalten. Wird das Methylbenzal-4-methylbenzylhydrazon mit verd.  $\text{HCl}$  und W. unter Einleiten von Dampf behandelt, so tritt Spaltung in *p-Tolylaldehyd* und *4-Methylbenzylhydrazinchlorhydrat* ein, von denen ersterer destilliert und letzteres beim Eindampfen des Rückstandes im Vakuum zurückbleibt. Farblose Blätter vom Smp.  $152^\circ$  aus A. Es red. Fehlingsche Lsg. und ammoniakalische Ag-Lsg. in der Kälte. Die wäss. Lsg. scheidet auf Zusatz von  $\text{NaNO}_2$  zunächst gelbe Flocken ab, die auf Zusatz von Eisessig zu einem mit Wasserdämpfen flüchtigen Öl von süßlichem aromatischen Geruch zerfließen. Wahrscheinlich liegen in diesen beiden Substanzen das Nitroso-4-methylbenzylhydrazin und das 4-Methylbenzylazoimid vor. Aus dem Chlorhydrat wird mittels KOH das freie *4-Methylbenzylhydrazin*,  $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{NH} \cdot \text{NH}_2$ , erhalten, strahlig kristallinische Masse von aminartigem Geruch, sehr unbeständig, Sdp.<sub>18</sub>  $135^\circ$ , Smp.  $40$  bis  $41^\circ$ , red. Fehlingsche Lsg. und ammoniakalische Ag-Lsg. in der Kälte. Folgende Derivate dieses Hydrazins wurden dargestellt: *Pikrat*, gelbe Nadeln aus W., Smp.  $144^\circ$  unter Zers.; *o-Oxybenzal-4-methylbenzylhydrazon*, schwach gelb gefärbte Blättchen vom Smp.  $105^\circ$  aus A.; *p-Methoxybenzal-4-methylbenzylhydrazon*, weiße Blättchen vom Smp.  $112^\circ$  aus A., an der Luft unbeständig; *Chloral-4-methylbenzylhydrazon*, mikrokristalline Nadelchen vom Smp.  $88^\circ$  aus verd. A.; *Brenztraubensäure-4-methylbenzylhydrazon*, ziemlich beständige Blätter vom Smp.  $87$  bis  $88^\circ$  aus A.; *4-Methylbenzylsemicarbazid*, weiße Blättchen aus verd. A., Smp.  $142^\circ$ ; *4-Methylbenzylphenylthiosemicarbazid*, große Blätter aus verd. A., Smp.  $132$  bis  $133^\circ$ ; *1-p-Methylbenzyl-3-methyl-5-pyrazolon*, Smp.  $154$  bis  $155^\circ$ ; *Dibenzoyl-4-methylbenzylhydrazin*, Nadeln aus A., Smp.  $165^\circ$ . Bei der Dest. des Methylbenzylhydrazins mit verd.  $\text{HCl}$  wird es in Hydrazin und 4-Methylbenzylalkohol gespalten. Letzterer geht weiter in das Chlorid über, das sich als leicht bewegliches Öl im Destillat vorfindet. Sdp.<sub>20</sub>  $90^\circ$ . Dasselbe wird durch Erhitzen mit Phtalimidkalium auf  $180$  bis  $200^\circ$  in *4-Methylbenzylphtalimid* verwandelt, weiße Nadeln aus verd. A., Smp.  $116$  bis  $117^\circ$ . — *2,4-Dimethylbenzal-dazin*. Der nach der Gatter-

mannschen Methode aus m-Xylol dargestellte 2,4-Dimethylbenzaldehyd vereinigt sich mit Hydrazinsulfat in wäss. Lsg. zu dem genannten Aldazin,  $(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_3 \cdot \text{CH}:\text{N}:\text{N}:\text{CH} \cdot \text{C}_6\text{H}_3 \cdot (\text{CH}_3)_2$ , derbe Kristalle aus A., Smp. 118°. Aus der äth. Lsg. desselben fällt beim Einleiten von HCl das Chlorhydrat aus, kleine, glänzend gelbe Nadeln aus A., Smp. 178 bis 179°. I. Die Reduktion dieses Dimethylbenzalazins in saurer Lsg. lieferte 2,4-Dimethyldibenzylamin, 2,4-Dimethylbenzaldehyd, 2,4-Dimethylbenzylamin und  $\text{NH}_3$ . Das in W. und A. sehr ll., in Ä. unl. Chlorhydrat des Dimethylbenzylamins kristallisiert aus A. in glänzend weißen Blättchen vom Smp. 212°, während Hinrichsen<sup>1)</sup> 210° angibt. Das Chlorhydrat des Dimethyldibenzylamins kristallisiert aus W. in farblosen Nadeln vom Smp. 226 bis 227°, fast unl. in kaltem W., leichter in A., unl. in Ä. KOH fällt daraus das freie 2,4-Dimethyldibenzylamin,  $[(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_3 \cdot \text{CH}_2]_2 \cdot \text{NH}$ , als halbfesten, gelbstichigen Körper, der bei 28,5° erstarrt, unl. in W., sehr ll. in organischen Lösungsmitteln, Sdp.<sub>14</sub> 217 bis 218°. Folgende Derivate dieser sekundären Base sind dargestellt worden: Nitrat, weiße Tafeln, Smp. 211° unter Zers., in heißem W. schwer l.; Pikrat, schwefelgelbe Kristalle aus A., Smp. 142 bis 143°; Pt-Salz, rotbraune Kristalle aus A., Smp. 188° unter Zers.;  $\text{HgCl}_2$ -Salz, gut ausgebildete Kristalle aus A., Smp. 157°; Nitrit, kleine farblose Nadeln aus A., Smp. 147°; durch mehrmaliges Eindampfen mit A. geht letzteres in das Nitrosoderivat über, kleine, schwach gelbliche Kristalle aus A., Smp. 73°. — II. Durch Reduktion des Aldazins in alkoh. Lsg. mit der auf 4H-Atome berechneten Menge Natriumamalgams entsteht 2,4-Dimethylbenzal-2,4-dimethylbenzylhydrazon, das sich in weißen Kristallen beim Abkühlen der Lsg. abscheidet, und 2,4-Dimethyldibenzylhydrazin, das aus dem Filtrate des ersteren auf Zusatz von  $\text{H}_2\text{O}$  und HCl als Chlorhydrat ausfällt. Das Hydrazon kristallisiert aus A. in Nadeln oder farblosen Büscheln, Smp. 77 bis 78°, unl. in W., ll. in A., Ä., Bzl., Eisessig, wenig beständig. Pikrat, gelbe Nadeln aus A., Smp. 127 bis 128°; Acetylverb., lange, feine Nadeln aus A., Smp. 137,5°; Benzoylverb., filzige Nadeln aus A., Smp. 136°; Nitrosoverb., gelbe Nadeln aus A., Smp. 68°. Bei der Oxydation mit  $\text{HgO}$  geht das Hydrazon in das 2,4-Dimethyldibenzal-2,4-dimethyldibenzylhydrotetrazon über, schwach gelbstichige, glänzende Körner aus A., Smp. 137 bis 138°. Beim Kochen mit verd. HCl wird daraus Aldehyd, beim Erwärmen mit alkoh. HCl Dimethylbenzalazin und eine harzige Masse abgespalten. Durch weitere Reduktion des Hydrazons in alkoh. Lsg. mit Natriumamalgam wird das schon oben erwähnte symmetrische 2,4-Dimethyldibenzylhydrazin gebildet, dessen Chlorhydrat aus A. in haltbaren, weißen Nadeln kristallisiert, Smp. 200°, wl. in W., spaltet beim Erhitzen mit HCl Hydrazin ab. Durch KOH wird die freie Base abgeschieden, weiße Nadeln aus A., Smp. 58,5°. Das Diacetylderivat kristallisiert aus A. in kleinen, farblosen Blättchen vom Smp. 125°. Bei der Einw. von  $\text{HNO}_3$  auf das Hydrazin entsteht das bereits oben beschriebene Nitrosoderivat des Hydrazons vom Smp. 68°. Bei der Oxydation des Hydrazins in alkoh. Lsg. mit  $\text{HgO}$  bildet sich das oben erwähnte Dimethyldibenzaldimethyldibenzylhydrotetrazon vom Smp. 138° und das Dimethylbenzalazin

<sup>1)</sup> Ber. 21, 3083; JB. f. 1888, S. 1126.

vom Smp. 118°. Durch Erwärmen des Dimethylbenzal dimethylbenzylhydrazons mit verd. HCl im Dampfstrom wird es in Dimethylbenzaldehyd und 2,4-Dimethylbenzylhydrazin gespalten. Ersterer destilliert über, letzteres kristallisiert aus dem Rückstande nach dem Eindampfen im Vakuum bei 40 bis 50° als *Chlorhydrat* aus, weiße, glänzende Nadeln vom Smp. 170 bis 171° aus A., ll. in W., A., Eisessig, unl. in Bzl., Ä., red. Ag-Lsg. und Fehlingsche Lsg. Die Base konnte mit Dimethylbenzaldehyd nicht zu dem Hydrazon vereinigt werden, dagegen ließ sie sich mit Benzaldehyd kondensieren zu dem *Benzal-2,4-dimethylbenzylhydrazon*, gut ausgebildete Nadeln aus A., Smp. 92 bis 93°, relativ luftbeständig. — 2,4,5-Trimethylbenzal dazin. Der aus Pseudocumol erhaltliche Aldehyd wurde mit Hydrazinsulfat in das 2,4,5-Trimethylbenzal dazin umgewandelt und letzteres in alkoh. Lsg. mit Natriumamalgam zu dem 2,4,5-Trimethylbenzal-2,4,5-trimethylbenzylhydrazon red., aus A. seidenglänzende, unbeständige Nadeln vom Smp. 134°. *Pikrat*, gelbe Nadeln aus A., Smp. 169°; *Acetylverb.*, feine, weiße Nadeln aus A., Smp. 184°; *Benzoylverb.*, weiße Nadeln aus A., Smp. 187°; *Nitrosoverb.*, glänzende, gelbe Nadeln aus A., Smp. 118°. Durch weitere Reduktion mit Natriumamalgam geht das Hydrazon in das 2,4,5-Trimethyldibenzylhydrazin über, das aus der Reduktionsfl. auf Zusatz von W. und verd. HCl als *Chlorhydrat* ausfällt, wl. in W., haarförmige Nadeln aus A., Smp. 170 bis 171°. Aus der alkoh. Lsg. des Chlorhydrats wird auf Zusatz von alkoh. KOH und W. das freie Hydrazin abgeschieden, weiße, rhombische, sehr unbeständige Kristalle aus A., Smp. 128°. — Mit HNO<sub>3</sub> und Pikrinsäure bildet das Hydrazin die Nitrosoverb., bzw. das Pikrat des Hydrazons zurück. Durch Spaltung des Hydrazons mittels verd. HCl im Dampfstrom wird 2,4,5-Trimethylbenzaldehyd und 2,4,5-Trimethylbenzylhydrazin gespalten, von denen das letztere beim Eindampfen der salzsauren Lsg. im Vakuum bei 40 bis 50° als *Chlorhydrat* zurückbleibt. Das Chlorhydrat kristallisiert aus W. in kurzen Nadeln, aus A. in langen, weißen Nadeln vom Smp. 239 bis 240°. Die freie Base ist sehr unbeständig. Folgende Derivate wurden dargestellt: *Benzalverb.*, wenig beständige Tafeln aus A., Smp. 89 bis 90°; *Trimethylbenzylsemicarbazid*, weiße Nadeln aus W., Smp. 174 bis 175°; *Trimethylbenzylphenylthiosemicarbazid*, seidenglänzende Nadeln aus A., Smp. 167 bis 168°; *Brenztraubensäuretrimethylbenzylhydrazon*, seidenglänzende Nadeln aus verd. A., Smp. 91 bis 92°; *Pikrat*, gelbe Nadeln aus A., die sich bei 163° zers. Weitere Untersuchungen über die Reduktion der Oxy-, Chlor- und Nitrosobenzaldazine, sowie der Ketazine und ferner der Äther des o-Oxybenzal dazins sind noch nicht abgeschlossen. Kb.

Th. Curtius. Reduktion von Benzalhydrazin zu Benzylhydrazin<sup>1)</sup>. — Die seitherigen Versuche über die Umwandlung von *Benzalhydrazin* in *Benzylhydrazin* waren ohne Erfolg. Die Reduktion gelingt indessen beim Einhalten folgender Bedingungen. Man löst Benzalhydrazin in absolutem A. und trägt bei Zimmertemperatur unter Schütteln die berechnete Menge 4%igen Natriumamalgams ein. Nach einigen Stunden wird die vom Hg getrennte, stark nach NH<sub>3</sub> riechende Fl. mit W. versetzt, wobei sich neben viel unverändertem Benzalhydrazin das entstandene

<sup>1)</sup> Ber. 33, 2459—2460.



Benzylhydrazin als Öl abscheidet. Durch Zusatz von verd. HCl wird letzteres in das ll. Chlorhydrat, ersteres in unl. Benzaldazin und ll. Diammoniumchlorid übergeführt. Der Eindampfrückstand des Filtrats, bestehend aus Kochsalz, Diammoniumchlorid, Ammoniumchlorid, salzsaurem Benzylamin, salzsaurem Benzylhydrazin, gibt letzteres beim Extrahieren mit heißem, absolutem A. ab. Beim Eindampfen der alkoh. Lsg. werden prismatische Kristalle des Chlorhydrats vom Smp. 111° erhalten, das identisch ist mit dem durch Hydrolyse des Benzalbenzylhydrazons<sup>1)</sup> mittels HCl erhaltenen salzsauren Benzylhydrazins. Kb.

Th. Curtius. Über die Einwirkung von salpetriger Säure auf Benzylhydrazine<sup>2)</sup>. — Salzsaures Benzylhydrazin und p-Methylbenzylhydrazin liefern bei der Einw. von  $\text{NaNO}_2$  das sehr beständige *Nitrosobenzylhydrazin*,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{N}(\text{NO})\text{NH}_2$ , bzw. *Nitroso-p-methylbenzylhydrazin*. Ersteres bildet farblose, geruchlose Blätter oder Nadeln, läßt sich aus heißem Wasser umkristallisieren, zeigt die Liebermannsche Rk. und besitzt stark reduzierende Eigenschaften, ll. in A., Ä., Chlf., Bzl., schwer l. in kaltem Ligroin. Smp. 70°. Letzteres ist dem vorausgehenden sehr ähnlich. Smp. 78°. Die wäss. Lsg. des Nitrosobenzylhydrazins reagiert mit Benzaldehyd erst auf Zusatz von verd.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  unter Bildung von Nitroso-Benzalbenzylhydrazon vom Smp. 89°. Beim Erwärmen des Nitrosobenzylhydrazins mit verd.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  zerfließt es zu Benzylazid:  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{N}(\text{NO})\text{NH}_2 = \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{N}_3 + \text{H}_2\text{O}$ , eine stark lichtbrechende Fl., Sdp.<sub>20</sub> 85°, beim Erhitzen unter gewöhnlichem Druck verpuffend, mit A., Ä. mischbar, in W. unl., gegen verseifende Agenzien sehr beständig. Geruch ähnlich dem des Benzylchlorids. Kb.

A. Wohl und C. Oesterlin. Über das Benzylhydrazin<sup>3)</sup>. — Vff. haben durch Reduktion des Benzalazins mit Natriumamalgam in alkoh. Lsg. das *Benzylidenbenzylhydrazon*,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{NH.N:CH.C}_6\text{H}_5$ , erhalten, weiße Blättchen aus Bzl.-Ligroin, die bei 69 bis 70° unter N-Entw. schmelzen und sich an der Luft zers. Beim Destillieren geht Stilben über. Mit Acetanhydrid in Ggw. von konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  entsteht *Acetylbenzalbenzylhydrazin*, farblose, luftbeständige Blättchen aus verd. A., Smp. 79°. Durch verd. HCl im Dampfstrom wird das Hydrazon gespalten: Benzaldehyd destilliert über, während *salzsaures Benzylhydrazin* aus dem eingedampften Rückstande auskristallisiert. Lange, weiße Täfelchen aus A., Smp. 110°. Aus dem HCl-Salz wurde mit Kali das freie *Benzylhydrazin* erhalten, helles, ziemlich dickflüssiges Öl, mischbar mit W., A., Ä., Sdp.<sub>41</sub> 103°. Beim Aufbewahren tritt langsam Zers. ein. Bei der Dest. unter gewöhnlichem Druck bildet sich unter N-Entw. Dibenzyl. Durch Oxydation des HCl-Salzes mit  $\text{FeCl}_3$  entsteht Benzalazin und Hydrazinsalz, durch Oxydation mit Jod in Ggw. von Bicarbonat neben  $\text{CO}_2$  und N-Benzyljodid. Durch Einw. von  $\text{NaNO}_2$  wird das HCl-Salz in *Nitrosobenzylhydrazin* umgewandelt, das nicht den unangenehmen Geruch der aromatischen Nitrosohydrazine hat und sehr beständig ist. Smp. 71°. Beim Erwärmen mit Benzaldehyd, Acetanhydrid oder 15%iger NaOH bleibt das Nitrosoderivat unverändert, durch verd. Mineralsäuren wird

<sup>1)</sup> J. pr. Chem. [2] 62, 83; vgl. diesen JB., S. 1641. — <sup>2)</sup> Ber. 33, 2561—2562; vgl. J. pr. Chem. [2] 62, 83; dieser JB., S. 1641. — <sup>3)</sup> Ber. 33, 2736—2741.

es schon in der Kälte unter Verlust von  $H_2O$  in *Benzylazimid* übergeführt, leicht bewegliches Öl von eigenartigem Geruch, Sdp.<sub>22</sub> 108°, das bei starker Überhitzung explodiert. Kb.

Th. Curtius und A. Lublin. Über Nitrobenzalhydrazine<sup>1)</sup>. — Im Gegensatz zu Benzalhydrazin sind die Nitrobenzalhydrazine beständige, gut charakterisierte, leicht darstellbare Verbb. Zur Darst. fügt man die alkoh. Lsg. des Nitrobenzaldehyds zu einem bedeutenden Überschuß von Hydrazinhydrat. Im Exsiccator sind sie haltbar, an feuchter Luft verändern sie sich jedoch ziemlich rasch, und zwar die o-Verb. am leichtesten, wobei wahrscheinlich zunächst Tetrazone und schließlich unter N-Entw. Aldazine entstehen. Die unbeständigen Tetrazone bilden sich auch bei der Oxydation mit  $HgO$ . Durch Behandeln mit Säuren werden die Nitrobenzalhydrazine in Aldazine und Diammoniumsalze gespalten. Der Smp. der Nitrohydrazine steigt von der Ortho- zur Para-Verb. Mit Ketonen und Aldehyden vereinigen sie sich zu gut charakterisierten Prodd., die als *Aldoketazine* bzw. gemischte Aldazine bezeichnet werden. *m-Nitrobenzalhydrazin*,  $NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH:N \cdot NH_2$ , hellgelbe, anisotrope Täfelchen aus absolutem A., vom Smp. 107°; *m-Nitrobenzalaldazin*,  $NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH:N:N:CH \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$ , unl. in A. und Ä., anisotrope, schwach gelbe Nadelchen aus Amylalkohol, Smp. 194°; *Di-m-nitrobenzaltetrazon*,  $NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH:N:N:N \cdot N \cdot CH \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$ , die Lsg. des Nitrohydrazins in Bzl. färbt sich auf Zusatz von  $HgO$  intensiv rot und hinterläßt beim Verdampfen eine rotbraune, klebrige Masse, die beim Lösen in Bzl. oder Eisessig unter N-Entw. in m-Nitrobenzalaldazin übergeht; *m-Nitrobenzalbenzalaldazin*,  $NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH:N:N:CH \cdot C_6H_5$ , anisotrope, rechteckige, hellgelbe Täfelchen aus Chlf., Smp. 125°; *m-Nitrobenzalacetaldazin*,  $NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH:N:N:CH \cdot CH_3$ , graue, anisotrope Prismen vom Smp. 68° aus A.; *m-Nitrobenzalacetdonazin*,  $NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH:N:N:C(CH_3)_2$ , farblose, tafelförmige, anisotrope Kristalle aus A., Smp. 91°; *m-Nitrobenzal-o-oxybenzalaldazin*,  $NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH:N:N:CH \cdot C_6H_4 \cdot OH$ , hellgelbe Kristalle aus Chlf., Smp. 162°; *o-Nitrobenzalhydrazin*, nadelförmige, hellgelbe, anisotrope Prismen aus A., Smp. 76°, gegen heißen absoluten A. beständig, beim Kochen mit verd. A. geht es in o-Nitrobenzalaldazin über, Smp. 182°, konz. und verd. Mineralsäuren, sowie Essigsäure spalten es bereits in der Kälte in o-Nitrobenzalaldazin und Hydrazinsalz; *Di-o-nitrobenzaltetrazon*, analog der m-Verb.; *o-Nitrobenzalbenzalaldazin*, hellgelbe Kristalle vom Smp. 105°; *o-Nitrobenzalacetdonazin*, durchsichtige, gelblichweiße, anisotrope Täfelchen aus A., Smp. 70°; *o-Nitrobenzalacetaldazin*, rote Nadeln aus A., die sich vor dem Schmelzen zersetzen. — *p-Nitrobenzalhydrazin*, orangegelbe Prismen aus A.; Smp. 134°, beständiger als die o- und m-Verb., kristallisiert aus 50%igem A. unzers., aber in Ggw. von Säuren geht es nach kurzer Zeit in p-Nitrobenzalaldazin über, winzige, schwach gelbe, anisotrope Nadelchen aus Eisessig, Smp. 296°; *Di-p-nitrobenzaltetrazon*, analog der m-Verb.; *p-Nitrobenzalbenzalaldazin*, blaßgelbe, anisotrope Nadelchen aus Chlf., Smp. 256°; *p-Nitrobenzalacetaldazin*, gelblichgraue Kristalle aus Chlf., Smp. 140° unter Zers.; *p-Nitrobenzalacetdonazin*, an-

<sup>1)</sup> Ber. 33, 2460—2466.

**Sechs Vorträge**  
über das  
**thermodynamische Potential**

und seine Anwendungen auf chemische und physikalische  
Gleichgewichtsprobleme,  
eingeleitet durch zwei Vorträge über „Nichtverdünnte Lösungen“ und  
über den „Osmotischen Druck“  
von **J. J. van Laar.**

gr. 8. Preis geh. 3,50 Mk., geb. in Lnwd. 4,20 Mk.

---

**Die Fabrikation**  
des  
**Russes und der Schwärze**  
aus Abfällen und Nebenprodukten,  
mit besonderer Berücksichtigung der  
**Entfärbungskohle.**

Nach dem gegenwärtigen Stande dieser Industrie und unter Benützung  
der besten Quellen bearbeitet von

**Dr. Hippolyt Köhler,**

Betriebsdirektor der Rütgerswerke-Aktiengesellschaft, Berlin.

**Zweite vermehrte Auflage.** Mit 96 in den Text eingedruckten  
Abbildungen. gr. 8. Preis geh. 10 Mk.

---

**Kleine Sammlung**  
**wissenschaftlicher Wetterregeln.**

Von **Dr. W. A. Michelson,**

Professor der Physik und Meteorologie an der Landwirtschaftlichen Hochschule  
zu Moskau.

8°. Preis geh. 25 Pfennig.

---

**J. G. Gentile's**  
**Lehrbuch der Farbenfabrikation.**

Anweisung zur Darstellung, Untersuchung und Verwendung  
der im Handel vorkommenden Malerfarben.

Zum Gebrauch für Farben-, Tusch-, und Tapetenfabrikanten, Chemiker,  
Techniker, Kaufleute, Maler, Koloristen und andere Farbenkonsumenten.

**Dritte umgearbeitete und stark vermehrte Auflage**

herausgegeben von

**Dr. A. Buntrock.**

**Erster Band. Die Erdfarben.** Mit 102 in den Text eingedruckten Abbil-  
dungen. gr. 8. Preis geh. 5 Mk.

Vorträge über die  
Entwicklungsgeschichte  
der Chemie  
von Lavoisier bis zur Gegenwart  
von A. LADENBURG.

VIERTE vermehrte und verbesserte Auflage  
Gr. 8. Preis geheftet M. 12.—, gebunden M. 13.—

Ein Buch, das seit bald vierzig Jahren bekannt und nun in vierter Auflage erscheint, bedarf keiner langen Ankündigung. Hier soll nur darauf hingewiesen werden, daß die neue Auflage wesentlich verbessert ist und seit der ersten Auflage drei neue Vorlesungen enthält, welche die Entwicklung der Chemie vom Jahre 1869 bis 1906 darzustellen versuchen.

Zu beziehen durch sämtliche Buchhandlungen

Diesem Hefte ist beigegeben: Ein Verzeichnis anderer Werke aus dem Verlage von Friedr. Vieweg & Sohn in Braunschweig

**Jahresbericht**  
über die Fortschritte der  
**C H E M I E**  
und verwandter Teile anderer Wissenschaften

Begründet von

**J. Liebig und H. Kopp**

unter

**Mitwirkung namhafter Fachgenossen**

herausgegeben von

**G. Bodländer, W. Kerp**

und

**J. Troeger**

**Für 1900**

---

**A c h t e s H e f t**

(Ausgegeben August 1907)

---

**Braunschweig**  
**Druck und Verlag von Friedrich Vieweg und Sohn**  
**1907**

## Verzeichnis der Herren Mitarbeiter dieses Heftes.

---

<i>Fa.</i>	bezeichnet	Dr. <i>W. Fahrion</i>	in Höchst am Main.
<i>Kb.</i>	"	Professor Dr. <i>A. Kolb</i>	in Darmstadt.
<i>Lw.</i>	"	Dr. <i>J. Lewin</i>	in Moskau.
<i>Oett.</i>	"	Dr. <i>K. Oettinger</i>	in Wien.
<i>P. R.</i>	"	Dr. <i>P. Rona</i>	in Berlin.
<i>Tr.</i>	"	Professor Dr. <i>J. Troeger</i>	in Braunschweig.
<i>Wi.</i>	"	Dr. <i>A. Weltner</i>	in Winkel im Rheingau.

---

isotrope, lange, gelbe Prismen aus A., Smp. 88°; *p*-Nitrobenzalzimtaldazin, gelbes Pulver aus Chlf., Smp. 169°.

Kb.

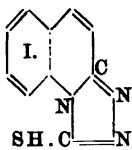
M. Busch und Bruno Weiss. Über as-Dibenzylhydrazine<sup>1)</sup>. — Bei einer früheren Arbeit<sup>2)</sup> wurde beobachtet, daß sich o-Nitrobenzylchlorid und Hydrazinhydrat zu Dinitrobenzylhydrazin vereinigten. Die weitere Verfolgung dieser Rk. führte zu den folgenden Ergebnissen: as-Dibenzylhydrazin,  $(C_6H_5 \cdot CH_2)_2N \cdot NH_2$ , entsteht beim Erhitzen von Hydrazinhydratlg. und Benzylchlorid in alkoh. Lsg. und wird aus der eingeeengten Lsg. nach Zusatz von W. mit Ä. ausgeschüttelt und dann mit alkoh. HCl als Dibenzylhydrazindichlorhydrat in Form von weißen Nadelchen gefällt, schwer l. in W.; leichter l. in A.; Smp. 200°. Mit Alkali erhält man aus der wäss. Lsg. die freie Base, die aus Gasolin in sechseckigen Säulen kristallisiert. Smp. 65°. Mit NOONa gibt es Dibenzyl-nitrosamin<sup>3)</sup>. Mit Benzaldehyd vereinigt es sich zu dem Benzylidendibenzylhydrazon,  $(C_6H_5 \cdot CH_2)_2N \cdot N : CH \cdot C_6H_5$ , das aus A. in Säulen kristallisiert; Smp. 87°; ll. in Ä., Bzl., Chlf. Quecksilberoxyd oxydiert Dibenzylhydrazin quantitativ zu Dibenzyl. Die Reduktion von Dibenzyl-nitrosamin in alkoh. essigsaurer Lsg. mit Zn-Staub ergab Dibenzylamin und Benzylidendibenzylhydrazon. Letzteres entsteht schon beim Erhitzen des Dibenzylhydrazins für sich mit Essigsäure. Trinitrotribenzylhydrazin,  $(NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2)_2N \cdot NH \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$ , entsteht aus o-Nitrobenzylchlorid und Hydrazin; orangegelbe Prismen, ll. in Chlf., l. in Ä. und Bzl., wl. in A., Smp. 180 bis 181°. Ferner wurde aus der Reaktionsmasse noch as-o-Dinitrodibenzylhydrazin isoliert, gelbe Nadeln vom Smp. 94 bis 95°, ll. in A., Chlf., Bzl. Das Pt-Salz bildet gelbe Nadeln, Smp. 142°. Es geht bei der Einw. von  $HNO_3$  in o-Dinitrodibenzylnitrosamin<sup>4)</sup> über, gelbe Nadeln, Smp. 126 bis 127°. Benzylidendi-o-nitrodibenzylhydrazon, gelbe Säulchen aus A., Smp. 115 bis 116°; ll. in Bzl., Chlf., wl. in A. und Ä. Formyl-di-o-nitrodibenzylhydrazin, entsteht leicht aus der Base und Ameisensäure beim Erwärmen, weiße Nadeln aus A., Smp. 156°; ll. in Chlf., wl. in Ä., Bzl. Analog erhält man das Diacetyl-dinitrodibenzylhydrazin, gelbe Prismen, Smp. 125 bis 126°. Durch Reduktion der Base mit Zn-Staub in Ggw. von Eisessig entsteht Acetyl-o-diaminodibenzylhydrazin, weiße Blättchen aus Bzl., Smp. 153 bis 154°. Durch Essigsäureanhydrid wird es in Triacetyldiaminodibenzylhydrazin übergeführt, weiße Blättchen aus A.-Gasolin, Smp. 239°. Die Oxydation von o-Dinitrodibenzylhydrazin mit  $HgO$  führt zu dem o-Dinitrobenzyl, gelbe Tafeln, ll. in Chlf., Ä., Bzl., wl. in A., Smp. 122°. Die Reduktion der Nitroverb. mit Sn und HCl lieferte o-Diaminodibenzyl<sup>5)</sup>. *p*-Dinitrodibenzylhydrazin, den vorher beschriebenen Verbb. analog dargestellt, bildet gelbe Nadeln aus A., Smp. 137 bis 138°, ll. in Chlf., Bzl., wl. in A., Ä.; das salzsaure Salz gelbe Nadeln, Smp. 242°. Mit Benzaldehyd vereinigt es sich zu Benzylidendinitrodibenzylhydrazon, kleine gelbe Säulen, Smp. 170°, ll. in Bzl., Chlf., wl. in A., Ä. Die Oxydation mit  $HgO$  liefert *p*-Dinitrodibenzyl, Smp. 179°. Die Einw. von o-Nitrobenzylchlorid auf Semicarbazid führte zum o-Dinitrodibenzylsemicarbazid,

<sup>1)</sup> Ber. 33, 2701—2711. — <sup>2)</sup> Ber. 27, 2897; JB. f. 1894, S. 2281. — <sup>3)</sup> Ber. 19, 3288; JB. f. 1886, S. 862. — <sup>4)</sup> Ber. 24, 3094; JB. f. 1891, S. 987. — <sup>5)</sup> Ann. Chem. 305, 96; JB. f. 1899, S. 1615.



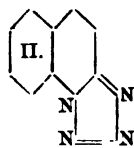
$(\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_3)_2\text{N} \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH}_2$ , das aus kochendem Eisessig mit etwas W. als farblose Prismen gefällt wurde. Smp. 234°. Daneben entsteht noch in geringen Mengen ein basisches Öl. Kb.

W. Marckwald und Erwin Meyer. Über das α-Chinolyldhydrazin und seine Derivate<sup>1)</sup>. — Im Anschluß an eine frühere Mitteilung<sup>2)</sup>, worin berichtet wurde, daß α- und γ-Chlorchinoline sowie die entsprechenden Pyridine sich mit Hydrazinhydrat bei 150° zu den α- und γ-Chinolyldhydrazinen umsetzen, werden die Darst., Eigenschaften und einige unerwartete Rkk. des α-Chinolyldhydrazins angegeben. Zur Darst. dieser Verb.,  $\text{C}_9\text{H}_6\text{N} \cdot \text{NH} \cdot \text{NH}_2$ , wird α-Chlorchinolin mit einem großen Überschuß von Hydrazinhydrat 6 Std. auf 140° erhitzt. In W. und Bzl. in der Hitze ziemlich leicht, in der Kälte schwer l., in A. ll., Smp. 134 bis 135°. Silberlag. und Fehlingsche Lag. werden red. Die Verb. ist eine einsäurige Base, deren Salze meist in W. ll. sind. *Chloroplatinat*, gelber, kristallinischer Niederschlag vom Smp. 170° unter Zers. *Pikrat*, gelbe, schwer l. Kristalle vom Smp. 187° unter Zers. Weiterhin sind daraus dargestellt worden: *Benzal-α-chinolyldhydrazin*,  $\text{C}_9\text{H}_6\text{N} \cdot \text{NH} \cdot \text{N} \cdot \text{CH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ , gelbe, ll. Kristalle, Smp. 151°. *Chloroplatinat*, gelbe, schwer l. Kristalle vom Smp. 185 bis 186°. *Bichromat*, grünlichgelber Niederschlag vom Smp. 220° unter Zers. *Pikrat*, gelbe Kriställchen vom Smp. 198°. *Oxal-α-chinolyldhydrazidsäureäthylester*,  $\text{C}_9\text{H}_6\text{N} \cdot \text{NH} \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5$ , aus Chinolyldhydrazin und Oxalsäureäthylester in alkoh. Lag., gelbe, federartig angeordnete Kristalle vom Smp. 174 bis 175°, ll. in heißem A. Als Nebenprod. tritt dabei das *Oxal-di-α-chinolyldhydrazid*,  $(\text{C}_9\text{H}_6\text{N} \cdot \text{NH} \cdot \text{NH} \cdot \text{CO})_2$ , auf, weißes, kristallinisches, in A. schwer l. Pulver vom Smp. 251°. *α-Chinolyldsemicarbazid*,  $\text{C}_9\text{H}_6\text{N} \cdot \text{NH} \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH}_2$ , aus Chinolyldhydrazin und Kaliumcyanat, warzenförmig gruppierte Kristalle vom Smp. 202°, ll. in Säuren, schwer l. in kaltem W. *Chloroplatinat*, dunkelgelb. *Pikrat*, gelb, Smp. 189°. *1-α-Chinolyld-4-phenylthiosemicarbazid*,  $\text{C}_9\text{H}_6\text{N} \cdot \text{NH} \cdot \text{NH} \cdot \text{CS} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ , aus Chinolyldhydrazin und Phenylsenföhl, dunkelgelbe Kristalle vom Smp. 144°, die an der Luft oder beim Umkristallisieren aus 95%igem A. in ein hellgelb gefärbtes Hydrat von unscharfem Smp. übergehen. *Pikrat*, gelbe Kriställchen vom Smp. 168 bis 169°, schwer l. in A. und W. Beim Erhitzen des Thiosemicarbazids auf 150° wird Anilin abgespalten unter Bildung von *Naphtriazolylmercaptan* (I), weiße Kristalle vom Smp. 261°. Das Mercaptan geht beim Erwärmen mit verd.  $\text{HNO}_3$  in das *Nitrat des Naphtriazols* über, farblose Kristalle vom Smp. 202°, ll. in heißem W. Beim Übergießen mit verd. Alkali löst es sich, konz. Alkali fällt nun daraus *wasserhaltiges Naphtriazol* als Öl aus. Durch sehr konz. Alkali wird dem Öl das W. entzogen, wobei es zu weißen Kristallen erstarrt, Smp. 175°. Leichter ist das Naphtriazol durch Erwärmen von wasserfreier Ameisensäure mit Chinolyldhydrazin erhältlich. Es ist ll. in W. und A., wl. in Aceton und Ä., reagiert gegen Lackmus neutral. Die Verb. des Triazols mit Säuren sind daher als Additionsprodd. anzusehen, ähnlich denen, die es mit einigen Metallsalzen zu bilden vermag: *Chloroplatinat*, orangefarbene Kriställchen vom Smp. 323°. *Bichromat*, orangegelbes, schwer l.



<sup>1)</sup> Ber. 33, 1885—1895. — <sup>2)</sup> Ber. 31, 2496; JB. f. 1898, S. 2406.

Kristallpulver. *Argentonitrat*, weiße Kriställchen vom Smp. 239° unter Zers. Eine Nitrosoverb. konnte nicht erhalten werden. Wird das Chinolyldiazin in essigsaurer Lsg. mit  $\text{NaNO}_2$  versetzt, so scheidet sich alsbald das *Naphtetrazol* (II), ab, wl. in heißem W., ll. in heißem A., Bzl., schwer l. in Ä., verpufft bei der Berührung mit heißem Draht, Smp. 157°. Es geht bei der Oxydation mit  $\text{KMnO}_4$  quantitativ in Tetrazol,  $\text{CH}_2\text{N}_4$ , über. Neben dem Chinolyldiazin entsteht bei der Einw. von Hydrazinhydrat auf  $\alpha$ -Chlorchinolin das  $\alpha$ -Hydrazochinolin,  $\text{C}_9\text{H}_6\text{N}_4$ .  $\text{NH.NH.C}_9\text{H}_6\text{N}$ , und zwar um so reichlicher, je geringer der Überschuß an Hydrazin war. Die Trennung vom Chinolyldiazin wird durch Auskochen mit W. bewirkt. Der Rückstand wird wegen seiner Schwerlöslichkeit in A. am besten mit heißer, verd. Essigsäure umkristallisiert, wobei gelbe Kristalle vom Smp. 229° erhalten werden. Es ist eine zweisäurige Base, das *Chlorhydrat* derselben bildet weiße Nadeln vom Smp. 263°, das *Pikrat* gelbe Kriställchen vom Smp. 244°. Gegen reduzierende Agenzien ist die Hydrazoverb. sehr beständig, aber durch Kochen der salzsauren Lsg. mit Zn-Staub wird sie zum  $\alpha$ -Amidochinolin red., dessen *Goldchloriddoppelsalz*, gelbe, schwer l. Kriställchen bildet. Smp. 263°. Durch  $\text{N}_2\text{O}_5$  wird die Hydrazoverb. in 50%iger Essigsäure zum  $\alpha$ -Azochinolin,  $\text{C}_9\text{H}_6\text{N}_2$ , oxydiert, das sich in ziegelroten Blättchen abscheidet, in heißem A. mit tiefroter Farbe l. ist, bei 230 bis 231° schm. und bei höherer Temperatur sublimiert. Die Azoverb., welche durch Zn-Staub zur Hydrazoverb. red. wird, ist eine schwache Base und löst sich in Mineralsäuren mit roter Farbe. Das *Bichromat* fällt als braunroter, kristallinischer Niederschlag; das *Chloroplatinat* als gelbe Kriställchen.



Kb.  
W. Marckwald und M. Chain. Über das  $\alpha$ -Lepidylhydrazin und das  $\gamma$ -Chinaldylhydrazin<sup>1)</sup>. —  $\alpha$ -Lepidylhydrazin, das aus  $\alpha$ -Chlorlepidin beim Erhitzen mit Hydrazinhydrat dargestellt wurde, scheidet sich aus heißem W. in weißen Kristallen vom Smp. 145 bis 147° ab. Es ist eine einsäurige Base, deren *Chlorhydrat* weiße und deren *Chloroplatinat* gelbe Kristalle bildet. Aus diesem Hydrazin sind folgende Verb. hergestellt worden: *Benzyliden- $\alpha$ -lepidylhydrazon*,  $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N.NH.N:CH.C}_6\text{H}_5$ , feine, glänzende Kristalle vom Smp. 150°. *Brenztraubensäure- $\alpha$ -lepidylhydrazon* vom Smp. 215°.  $\alpha$ -Lepidylsemicarbazid, gelbe Kristalle vom Smp. 215°. *1- $\alpha$ -Lepidyl-4-phenylthiosemicarbazid*, gelbe Kriställchen ohne scharfen Smp., es spaltet bei 180° Anilin ab unter Bildung von *Methylnaphtriazolylmercaptan*, Smp. 280°. *Methylnaphtetrazol*, weiße Kristalle vom Smp. 207°. Als Nebenprod. bei der Darst. des Lepidylhydrazins tritt das  $\alpha$ -Hydrazolepidin auf, gelbe Kriställchen vom Smp. 265 bis 270°, dasselbe zerfällt bei der Reduktion mit Zn-Staub und  $\text{HCl}$  in 2 Moll.  $\alpha$ -Amidolepidin und geht bei der Behandlung mit  $\text{N}_2\text{O}_5$  in  $\alpha$ -Azoepidin über, ziegelrote Blättchen vom Smp. 235°. Die Azoverb. löst sich in verd. Mineralsäuren, bildet meist gut kristallisierte, rot gefärbte Salze und wird beim Kochen mit  $\text{HCl}$  unter  $\text{Cl}$ -Entw. zur Hydrazoverb. red. — Um zu einem Hydrazin der Chinolinreihe zu gelangen, wurde  $\gamma$ -Chlorchinaldin mit dem dreifachen Gew. an Hydrazinhydrat 5 Stdn. auf 150°

<sup>1)</sup> Ber. 33, 1895—1899.

erhitzt. Hierbei entstand nur das  $\gamma$ -Chinaldylhydrazin, farblose, zu Sternchen vereinigte Aggregate vom Smp. 117 bis 118°. Mit HCl bildet es zwei Salze, das beständige *Monochlorhydrat* und das unbeständige *Dichlorhydrat*. Nachstehende Derivate dieses Hydrazins sind beschrieben: *Benzyliden- $\gamma$ -chinaldylhydrazon*, Smp. 161 bis 162°, das *Pikrat* desselben fällt in gelben Kriställchen vom Smp. 130°. *Brenztraubensäure- $\gamma$ -chinaldylhydrazon*, gelbliche Kriställchen vom Smp. 197°. *1- $\gamma$ -Chinaldyl-4-phenylthiosemicarbazid* vom Smp. 139°. Kb.

A. Wohl. Über ein Triazanderivat aus Nitrosoformylphenylhydrazin<sup>1)</sup>. — *Nitrosoformylphenylhydrazin*,  $C_6H_5 \cdot N(NO) \cdot NH \cdot CHO$ , wird dargestellt, indem man Formylphenylhydrazin mit  $NaNO_2$  und etwas  $H_2O$  zerreibt und hierauf kalte  $1\frac{1}{2}n-H_2SO_4$  zufügt. Es ist farblos, schm. bei 84 bis 85° unter Zers., unl. in W., schwer l. in P.Ä., ll. in organischen Lösungsmitteln und verd. wäss. Alkalien. Im Gegensatz zu anderen Nitrosohydrazinen kann das Nitrosoformylphenylhydrazin in alkoh. Lsg. mittels Natriumamalgam zu einem Formylphenyltriazan red. werden, das der Reaktionsfl. nach dem Ansäuern mit Essigsäure durch Schütteln mit Benzaldehyd entzogen wird in Form von *Benzylidenformylphenyltriazan*,  $C_6H_5 \cdot N \begin{smallmatrix} NH \cdot CHO \\ < N : CH \cdot C_6H_5 \end{smallmatrix}$ , das sich in fester Form ausscheidet und aus Bzl. umkristallisiert werden kann, Smp. 182 bis 183° unter Zers. Es löst sich in verd. NaOH und wird unverändert durch HCl wieder gefällt, von rauchender HCl wird es langsam und unvollständig angegriffen, von 3%iger HCl wurde es beim Kochen im Dampfstrom gespalten, wobei zwar Benzaldehyd überdestillierte, aber der Rückstand enthielt neben anderen Prodd. bereits salzsaures Phenylhydrazin. Kb.

Hans Rupe und Hans Labhardt. Über unsymmetrische Phenylhydrazinderivate<sup>2)</sup>. — Das aus Phosgen und Diphenylamin leicht erhältliche Diphenylcarbaminsäurechlorid vereinigt sich mit  $\beta$ -Acetylphenylhydrazin zu *Acetyldiphenyl- $\beta$ -phenylsemicarbazid* oder  $\beta$ -Acetylphenylhydrazin- $\alpha$ -carbonsäurediphenylamid,  $C_6H_5 \cdot N(NH \cdot COCH_3) \cdot CO \cdot N(C_6H_5)_2$ , dessen Lsg. in konz.  $H_2SO_4$  mit Oxydationsmitteln dieselbe charakteristische Blaufärbung wie das Diphenylamin gibt, Smp. 189°. Während die Verb. gegen Alkali sehr beständig ist, wird sie durch verd. Säuren glatt verseift zu *Diphenyl- $\beta$ -phenylsemicarbazid*, farblose Kristalle aus A., Smp. 128°, in verd. Säuren ll., die entstehenden Salze sind indessen wenig beständig. Die aus der Base und Benzaldehyd entstehende *Benzalverb.* kristallisiert aus A. in farblosen, feinen Nadelchen vom Smp. 160 bis 161°. In W. und verd. Mineralsäuren unl. Kb.

R. Stollé und A. Benrath. Über einige Metallverbindungen des Dibenzoylhydrazins und die Überführung des Dibenzoylhydrazins in Azo-dibenzoyl<sup>3)</sup>. — Wird *Dibenzoylhydrazin* in alkoh. Lsg. einige Zeit mit KOH gekocht, so entsteht die *Monokaliumverb.* desselben, flache, glänzende Nadelchen, in A. schwer l. In wäss. Lsg. setzt sich diese K-Verb. mit  $AgNO_3$  zu der *Monosilberverb.*, schwach gelb gefärbtes, lichtbeständiges

<sup>1)</sup> Ber. 33, 2759—2760. — <sup>2)</sup> Daselbst, S. 246—249. — <sup>3)</sup> Daselbst, S. 1769—1770.

Pulver, um. Durch Behandlung der Ag-Verb. mit äth. Jodlg. entsteht *Azodibenzoyl*, Smp. 117 bis 118°, ll. in Ä. mit roter Farbe, l. in A., unl. in W. Kb.

P. Cazeneuve und Moreau. Über die Darstellung von Carbазiden. Einwirkung von Hydrazinen auf Kohlensäurephenylester<sup>1)</sup>. — Über diese Arbeit ist bereits nach anderer Quelle referiert worden<sup>2)</sup>. Kb.

P. Cazeneuve. Über das Diphenylcarbазid, ein sehr empfindliches Reagens auf einige Metallverbindungen: Cu, Hg, Fe<sup>+++</sup>, CrO<sub>3</sub><sup>3)</sup>. — Im Anschluß an eine frühere Mitteilung<sup>4)</sup> berichtet Vf. über die Anwendung des Diphenylcarbазids zum Nachweis von sehr kleinen Mengen an Cu-, Hg-, Fe<sup>+++</sup>-Salzen sowie Chromaten. Zur Verwendung kann nur ein rein weißes Carbазid gelangen, wie man es am besten durch Kristallisation aus Essigsäure oder Aceton und nachfolgendes Trocknen bei 60° erhält. Die zu prüfenden Lsgg. müssen neutral oder nur ganz schwach sauer sein; 10 ccm einer solchen Lsg. werden mit 5 ccm einer kalt gesättigten Lsg. des *Diphenylcarbазids* in Bzl. geschüttelt, wobei die Emulsion sofort die entsprechende Färbung annimmt. Nach der Entmischung ist die gefärbte Verb. im Bzl. gelöst. *Zum Nachweis des Cu* kann man eine Lsg. desselben von 1:10000 oder noch verdünnter anwenden und erhält dann eine violette Färbung, ähnlich der von Jod in Chlf. Die Cu-Lsgg. von 1:100000, die mit K<sub>4</sub>Fe(CN)<sub>6</sub> keine Rk. mehr geben, lassen die Färbung noch deutlich erkennen, wenn die Lsg. neutral ist. Bei Cu-Lsgg. 1:1000 oder konzentrierter genügt es, einige Tropfen einer 1%igen, frisch bereiteten alkoh. Lsg. des Carbазids zuzufügen, um sofort eine intensiv violette Färbung hervorzurufen, die mit Chlf., Bzl. oder CS<sub>2</sub> ausgeschüttelt werden kann. Auf Zusatz einer Spur Eisessig bleibt die Färbung bestehen und verschwindet erst bei stärkerem Ansäuern. Auch ein Zusatz von K<sub>4</sub>Fe(CN)<sub>6</sub> verändert die Färbung des Bzl. nicht, während die mit Fe<sup>+++</sup>-Salzen erhaltliche rote Bzl.-Lsg. gegen Eisessig und K<sub>4</sub>Fe(CN)<sub>6</sub> nicht beständig ist. *Die Untersuchung auf Hg* ist derjenigen auf Cu analog. Die neutralisierten Hg<sup>+</sup>- oder Hg<sup>++</sup>-Lsgg. geben mit einer 1%igen alkoh. Lsg. des Carbазids sofort eine blaue Färbung, die mit Bzl., Chlf. oder CS<sub>2</sub> ausgeschüttelt werden kann. Die Lsgg. von 1:10000 oder 1:100000 lassen sich beim Schütteln mit benzolischer Carbазidlsg. noch gut erkennen. Neben der charakteristischen Färbung zeigen die Hg-Verbb. noch die Eigentümlichkeit, daß sie in einer Konz. von 1:10000 gegen HNO<sub>3</sub> eine gewisse Stabilität aufweisen. *Ferrisalze* in Lsgg. von 1:1000, 1:10000 und 1:100000 geben mit benzolischer Carbазidlsg. eine pfirsichrote Färbung, die auf Zusatz von Eisessig oder K<sub>4</sub>Fe(CN)<sub>6</sub> indessen zerstört wird. Die Rk. eignet sich insbesondere zum Nachweis von Spuren an Fe, da sie noch in einer Verdünnung von 1:100000 auftritt, wo K<sub>4</sub>Fe(CN)<sub>6</sub> versagt, aber sie ist weniger empfindlich als die Rk. mit Cu- und Hg-Salzen. *Zur Prüfung auf Chromate* eignet sich bekanntlich die Rk. mit H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, welche bei einer Verdünnung von 1:10000 wohl die CrO<sub>3</sub> noch erkennen läßt, aber bei einer Verdünnung von 1:100000 nicht mehr. Die Rk. mit Diphenylcarbазid ist indessen weit

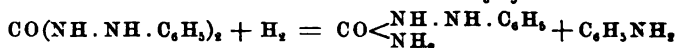
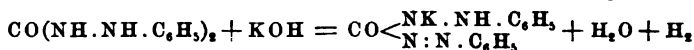
<sup>1)</sup> Bull. soc. chim. [3] 23, 51—54. — <sup>2)</sup> Compt. rend. 129, 1254—1257; JB. f. 1899, S. 2497. — <sup>3)</sup> Bull. soc. chim. [3] 23, 701—706; Compt. rend. 131, 346—347. — <sup>4)</sup> Vgl. vorausgehendes Referat.

empfindlicher. Fügt man zu einer stark mit Essigsäure oder HCl angesäuerten Lsg. des Chromats pulverisiertes Carbазid, so tritt beim Umschütteln eine prächtige Violettfärbung auf, die durch Schütteln mit Bzl. der wäss. Lsg. nicht entzogen werden kann. Mit 10 ccm einer Lsg. von Bichromat 1:1000000 ist die Färbung noch sichtbar. Selbst bei einer Verdünnung von 1:10000000 ist sie zu erkennen, wenn auf 500 ccm etwa 0,1 bis 0,2 Carbазid und 2 ccm konz. HCl zugesetzt werden. Andere Metalle, wie Zn, Pb usw., können in relativ konz. Lsgg. bisweilen auch mit einer kalt gesättigten Lsg. des Carbазids in Bzl. nach längerem Umschütteln Rosafärbungen geben, so liefert z. B. die Lsg. von Zinkacetat 1:1000 eine analoge Färbung wie die Lsg. von Kupferacetat 1:1000000. In diesen Fällen müssen zuvor Trennungsmittel angewendet werden. Silber- und Goldsalze können auch in der Bzl.-Lsg. des Reagens eine leichte Färbung hervorrufen, aber die Abscheidung von metallischem Au oder Ag läßt in diesem Falle keinen falschen Schluß zu. Kb.

P. Cazeneuve. Untersuchungen über das symmetrische Diphenylcarbазid. Organo-metallische Verbindungen des Diphenylcarbазons<sup>1)</sup>. —

*Diphenylcarbазon*,  $\text{CO} \begin{smallmatrix} \text{NH} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{N} : \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \end{smallmatrix}$ , das aus Diphenylcarbазid,  $\text{C}(\text{O})$

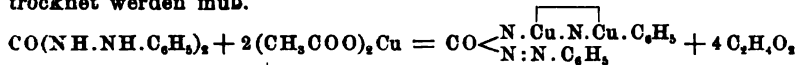
$(\text{NH} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5)_2$ , durch Oxydation mittels  $\text{MnO}_2$ ,  $\text{HgO}$ ,  $\text{PbO}_2$  oder durch Einw. von alkoh. KOH<sup>2)</sup> entsteht, gibt organo-metallische Verbb., von denen hauptsächlich die mit Cu- und Hg-Salzen erhältlichen Cupro- und Mercuroderivate bemerkenswert sind. Diese organo-metallischen Verbb. gehen in gewissen organischen Lösungsmitteln, wie  $\text{CHCl}_3$  oder  $\text{C}_6\text{H}_6$ , unter Verlust des Metalls in das noch unbekannte *Carbodiazid*,  $\text{CO}(\text{N}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5)_2$ , über, das ferner sich sehr leicht sowohl aus Diphenylcarbазid als auch aus Diphenylcarbазon mittels Silberacetat darstellen läßt. Zur Darst. des *Diphenylcarbазonkaliums* wurden 15 g Carbазid mit 15 g KOH und 200 g 93%igem A.  $\frac{1}{4}$  Std. gekocht. Nach dem Erkalten kristallisiert die Verb. in Form glänzender, dunkelvioletter Blättchen mit braunrotem Reflex aus. Die Rk. verläuft im Sinne der Gleichung:



Dieselbe Verb. entsteht auch beim Erwärmen von 2 g K mit 12 g Diphenylcarbазid in 500 g Toluol. Die Rk. ist sehr lebhaft und nach  $\frac{1}{2}$  Std. beendet. Das ausgeschiedene amorphe, violette Pulver wurde aus alkalihaltigem A. umkristallisiert. Die Verb. ist l. in W., A., Bzl. mit violetter Farbe, wl. in Ä. und Bzl. Die wäss. oder alkoh. Lsg. verändert sich in Ggw. eines kleinen Überschusses an Alkali sehr rasch, die violetterte Farbe geht in Gelb über und es bilden sich neben  $\text{K}_2\text{CO}_3$  verschiedene Körper, darunter Carbodiazid. Verd.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  fällt aus der wäss. Lsg. des K-Salzes Diphenylcarbазon. Analog wurde das *Diphenylcarbазonnatrium* dargestellt, braunrote Flitter, l. in W., A., Bzl., Chlf., wl. in Ä. *Diphenylcarbазon-Zink*, -Blei usw. Die erwähnten Alkali-

<sup>1)</sup> Bull. soc. chim. [3] 23, 592—600; Compt. rend. 130, 1478—1479 u. 1561—1563. — <sup>2)</sup> Ann. Chem. 263, 274; JB. f. 1891, S. 1272.

diphenylcarbazonverb. setzen sich in wäss. Lsg. mit Metallacetatlagg. zu den entsprechenden Diphenylcarbazonosalzen um. Das Zn-, Pb-, Fe-Ni-, Co-, Cd-Salz ist kirschrot, das Cu-Salz violett, das Hg-Salz blau, das Fe-Salz braun, des Pt-Salz rotviolett. Diese Verb., die als echte Lackfarbstoffe angesehen werden können, sind l. in A., Bzl., CS<sub>2</sub>, sl. in Chlf., weniger in Ä. Die Alkaloidsalze geben mit Diphenylcarbazonalkali keine Niederschläge. Die Silbersalze liefern eine blauviolette Verb., die sich aber in der Kälte alsbald unter Abscheidung von metallischem Ag zers. Ebenso verhält sich eine Goldlg. Die Lacke kristallisieren nicht aus ihren Lösungsmitteln und zers. sich in der Hitze unter oder bei 100° sehr lebhaft oder explosionsartig, ähnlich der Zers. der Diazoverbb. Cuprodiphenylcarbazon entsteht beim Eingießen einer Lsg. von 12 g Diphenylcarbazon mit 500 g A. in eine auf 5° abgekühlte Lsg. von 20 g neutralem, kristallisiertem Kupferacetat mit 21 W. als dunkelvioletter Niederschlag, der mit Eiswasser rasch gewaschen und im Vakuum getrocknet werden muß.



Die Verb. zers. sich bereits unter 100° explosionsartig, ist unl. in W., l. in A., Ä., Bzl., CS<sub>2</sub>, sl. in Chlf. Die violette Lsg. in Chlf. verändert sich allmählich, besonders in Ggw. von wenig A., indem sich unter Abscheidung von Cu<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> das bereits erwähnte Carbodiazid bildet, welches nach Verdampfung der grünlich gewordenen Chlf.-Lsg. und Behandlung des Rückstandes mit heißem W. aus A. umkristallisiert wird. Auch das feste Cuprodiphenylcarbazon verändert sich allmählich an feuchter Luft und löst sich dann nur teilweise, sowie mit grünlicher Farbe in seinen Lösungsmitteln. Durch HNO<sub>3</sub> wird das Cuprosalz heftig angegriffen, durch konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> und HCl erleidet es in der Kälte eine Umlagerung, über die später berichtet wird. Infolge der intensiv violetten Färbung des Cuprodiphenylcarbazonen ist das Diphenylcarbazon in wäss.-alkoh. Lsg. ein vorzügliches Reagens auf Kupfersalze, da es an Empfindlichkeit die Rk. mit K<sub>4</sub>Fe(CN)<sub>6</sub> übertrifft. Mercurodiphenylcarbazon bildet sich analog dem Cuproderivat aus 1 Mol. Mercuriacetat und 2 Moll. Diphenylcarbazon als intensiv blauer, selbst in Ggw. konz. Säuren sehr stabiler Niederschlag. Es oxydiert sich nicht wie das Cuproderivat und ist auch in der Hitze beständig, da es sich erst über 100° zers., unl. in W., l. in A., Bzl., CS<sub>2</sub>, wl. in Ä., aber ll. in Chlf. Allmählich erleidet der Körper eine mol. Umwandlung und wird dann unl. in seinen Lösungsmitteln. Auch die blaue Lsg. der Verb. in Bzl. entfärbt sich allmählich und wird gelblich, wobei sich metallisches Hg sowie Carbodiazid bilden. Eine besondere Eigenschaft des Diphenylcarbazonen ist seine Fähigkeit, sich direkt mit Hg bei höherer Temperatur zu verbinden. Streut man es auf Hg, das auf 170 bis 200° erhitzt ist, so bildet sich sofort ein intensiv dunkelviolett gefärbter Körper, der sich nach dem Erkalten in Chlf. löst. Die Rk. geht bei dem Smp. des Körpers, 165 bis 170°, vor sich. Über 200° schwärzt und zers. sich die Verb. Die Identität mit der voraus beschriebenen blauen Verb. ist noch nicht festgestellt. Diphenylcarbazon greift das Hg unter denselben Umständen ebenfalls an. Die blaue Verb. gibt das Diphenylcarbazon aber nur mit den aus organischen Säuren gebildeten Salzen des Hg und mit Hg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, denn mit HgCl<sub>2</sub> entsteht

eine mol. Verb., und mit dem Bromid, Jodid sowie Cyanid scheint überhaupt keine Rk. einzutreten. Im zweiten Teil der Mitteilung bemerkt Vf., daß die Gruppe  $\text{CONH}$  einen sauren Charakter haben muß, obwohl sie die Carbonate nicht zers., und weist auf den Zusammenhang der beschriebenen Cu-Verb. mit den von Meunier<sup>1)</sup> aus Diazoamidobenzol, sowie auf die Ähnlichkeit mit der von Combes aus Acetylaceton erhaltenen Cu-Verb. hin. Kb.

P. Cazeneuve und P. Sisley. Über die Färbeeigenschaften des Diphenylcarbazon<sup>2)</sup>. — Das farblose *Diphenylcarbazon*,  $\text{CO}(\text{NH} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5)_2$ , geht bei der Oxydation in das gelb gefärbte *Diphenylcarbazon*,  $\text{CO} \begin{smallmatrix} \text{NH} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{N} : \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \end{smallmatrix}$ , und weiterhin in das farblose Carbodiazid,  $\text{CO} \begin{smallmatrix} \text{NH} \cdot \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{NH} \cdot \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \end{smallmatrix}$ ,

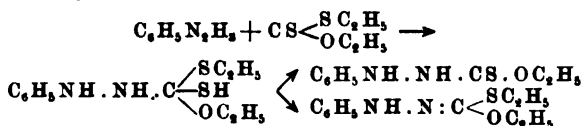
( $\text{N} : \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ )<sub>2</sub>, über. Eine cyclische Konstitution, wie  $\text{CO} \begin{smallmatrix} \text{NH} \cdot \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{NH} \cdot \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \end{smallmatrix}$ , kann dem Carbazon nicht zukommen, das es mit Zn-Staub oder Kalium wieder in Carbazon verwandelt werden kann. Das Carbazon ist also ein unsymmetrischer Körper, der die Azogruppe als Chromophor und die Gruppe  $\text{CO} \cdot \text{NH}$  als auxochrome Gruppe enthält, die gegenüber der Faser die gleiche Rolle spielt wie etwa die Phenolgruppen, da sie einen sauren Charakter hat, was die voraus beschriebenen Metallverb. des Carbazon beweisen. Obwohl das Carbazon ein praktisches Interesse nicht hat, mögen indessen einige Tatsachen angeführt werden. Es wird direkt auf Seide oder Wolle in neutralem oder schwach essigsaurem Bade fixiert. Das Färbevermögen ist schwach. In Ggw. von Mineralsäuren färbt es überhaupt nicht. Die erhaltene Nuance ist wenig stabil, da sie schon beim Trocknen der Faser in schmutziges Braun umschlägt. Die mit basischem  $\text{ZnCl}_2$ , Pb-Acetat,  $\text{SbCl}_3$ ,  $\text{SnCl}_2$ , Alaun,  $\text{MnCl}_2$  und  $\text{CrCl}_3$  gebeizte Faser färbt sich in Nuancen von Rosa bis Kirschrot mit mehr oder weniger Violett. Die Färbungen sind mit Ausnahme der Bleibeize wenig beständig, sie werden zerstört durch eine Avivage mit Essigsäure, der nur die Zinnbeizefärbung widersteht, die aber durch  $\text{HCl}$  zerstört wird. Kupferbeize auf Seide gibt ein sehr unbeständiges, dunkles Granatrot, Silbersalze auf Seide geben eine violette Färbung, die sich aber fast augenblicklich unter Abscheidung von metallischem Ag verändert; Ferrosalze liefern ein sehr intensives, aber sehr vergängliches Granatrot, während die Ferribeizen keine Färbungen geben; Mercurosalze rufen ein schönes Violettblau hervor; Mercurisalze geben ein weniger stabiles und weniger schönes Violettrot. Diphenylcarbazonkalium selbst färbt in neutralem Bade Seide weinrot, die Färbung ist aber gegen Säuren sehr unbeständig und schlägt schon beim Trocknen der Seide in ein schmutziges Braun um. Von allen Beizen beansprucht die Mercurbeize die meiste Beachtung. Am besten geht man dabei vom Mercurisalz und Diphenylcarbazon aus. Man beizt die Seide bei 50 bis 60° in einem Bade, das im Liter 5 g  $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$  enthält, spült mit W. und färbt hierauf in mit Säure coupiertem Bastseifenbade mit einer wäss.-alkoh. Lsg. von Diphenylcarbazon, worauf man spült und schwach aviviert. Die Seide ist dann sehr gut violett gefärbt. Die Färbung ist gegen

<sup>1)</sup> Bull. soc. chim. [3] 23, 103; dieser JB., S. 1610. — <sup>2)</sup> Bull. soc. chim. [3] 23, 769—771.



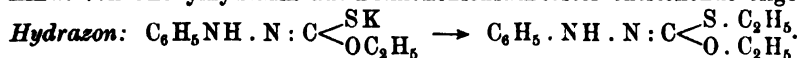
schwache Säuren beständig, widersteht starkem Walken und einem heißen Seifenbade mit 5 g Seife pro Liter, sie ist ferner waschecht, aber ebenso wenig lichtecht wie die Tetraäthylsaffraninfärbung. Kb.

Henry L. Wheeler und Bayard Barnes. Über die molekulare Umlagerung der Thioncarbaminsäure-, Thioncarbanilsäure- und Thioncarbazinsäureester:  $\beta$ -Alkyl- $\alpha$ - $\mu$ -diketotetrahydrothiazole<sup>1)</sup>. — Im Anschluß an eine frühere Untersuchung<sup>2)</sup> über die leichte Umlagerung der Thioncarbaminsäureester,  $H_2N.CS.OR$ , in die isomere Thiolverb.,  $H_2N.CO.SR$ , durch die Ggw. von Alkylhaloiden berichten Vff. über das Verhalten von gewissen monosubstituierten Xanthogenamiden,  $XNH.CS.OR$ , unter ähnlichen Bedingungen, sowie über die Darst. einiger Homologen der sog. Senfölessigsäure oder  $\alpha$ - $\mu$ -Diketotetrahydrothiazole. Wenn X in der obigen Formel  $C_6H_5$ - ist (Thioncarbanilsäureester), dann reagieren diese Verb. weniger leicht als die nicht substituierten Thioncarbaminsäureester, denn mit  $CH_3J$  und  $C_2H_5J$  muß länger erhitzt werden, und mit Isobutyljodid tritt überhaupt keine Umlagerung ein. Weiterhin wurden untersucht die Phenylthioncarbazinsäureester,  $C_6H_5.NH.NH.CS.OR$ , in denen also X durch  $C_6H_5NH$  ersetzt ist. Letztere wurden erhalten durch Einw. von Phenylhydrazin auf Dithiokohlensäureester, wobei ein fester und ein öliges Körper entstand, von denen der erstere der Phenylthioncarbazinsäureester war.

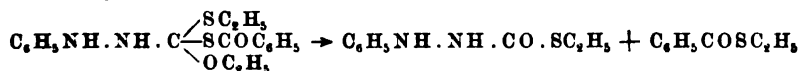


Dieser Ester reagiert leicht schon bei gewöhnlicher Temperatur mit  $\text{CH}_3\text{J}$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5\text{J}$ ,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{Cl}$  unter Bildung der entsprechenden *Phenylthiolcarbazinsäureester*<sup>3)</sup>:  $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{NH}\cdot\text{NH}\cdot\text{CS}\cdot\text{OC}_2\text{H}_5 + \text{RJ} = \text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{NH}\cdot\text{NH}\cdot\text{CO}\cdot\text{SR} + \text{C}_2\text{H}_5\text{J}$ . Mit Phosgen in Toluol liefert der Phenylthioncarbazinsäureäthylester *Äthoxyphenylthiobiazolon*,  $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{N}=\text{N}$ ;

mit Benzoylchlorid das *Benzoylderivat*,  $C_6H_5 \cdot N(COC_6H_5) \cdot NH \cdot CS \cdot OC_2H_5$ , l. in Alkali, stabil gegen kochende Säuren und Alkalien; mit Alkyljodiden in Ggw. von alkoh. Kali indessen das schon oben erwähnte, bei der Einw. von Phenylhydrazin auf Dithiokohlensäureester entstehende ölige



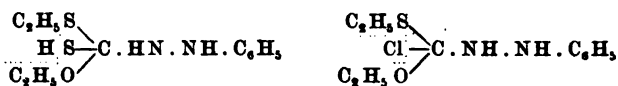
Wird das Hydrazon mit Thiobenzoësäure behandelt, so tritt zunächst eine Kondensation ein, dann spaltet sich das Prod. in Phenylthiolcarbazinsäureäthylester und Thiobenzoësäureester:



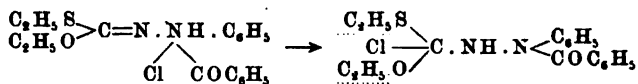
**Analog reagiert Thioessigsäure.** Das Hydrazon geht bei 125° beim Einleiten von  $H_2S$  in Thioncarbazinsäureäthylester, beim Behandeln mit  $HCl$

<sup>1)</sup> Amer. Chem. J. **24**, 60—82. — <sup>2)</sup> Dasselbst **22**, 141; JB. f. 1899, S. 1390. — <sup>3)</sup> J. pr. Chem. **60**, 242; JB. f. 1899, S. 2280; Ber. **28**, 2635; JB. f. 1895, S. 2312.

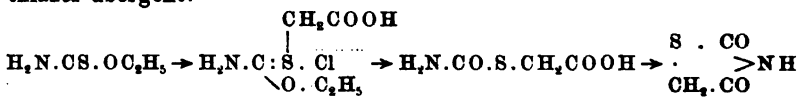
in Bzl.-Lsg. in den Thiolester über. Diese Rkk. erklären Vff. durch Zerfall von intermediär entstehenden Additionsprodd.:



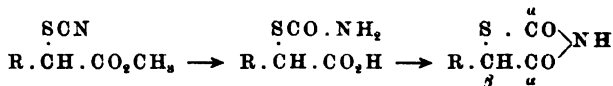
Mit Acetyl- und Benzoylchlorid reagiert das Hydrazon sehr energisch unter Bildung von  $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$  und eines N-Acylderivates:



Ebenso wie mit Halogenalkylen reagiert Xanthogenamid mit Monochlor-essigsäure, wobei zunächst Carbaminthiolglycolsäure entsteht, die unter Wasserverlust alsdann in die ringförmige Verb.  $\alpha$ - $\mu$ -Diketotetrahydrothiazol übergeht:



Während nun die Säuren  $\text{X.CH}_2\text{COOH}$  und  $\text{X.CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$  leicht mit Xanthogenamiden und Phenylxanthogenamiden reagieren, trifft dies bei den Säuren  $\text{R.CH}_2\text{X.COOH}$  und ihren Estern, welche die Homologen des Thiazols liefern sollten, nicht zu, denn ein großer Teil des Xanthogenamids erleidet hierbei eine Umlagerung in den korrespondierenden Thiolester, der sich alsdann weiter zers. unter Bildung von Cyanursäure, Thiolsäure und anderen Prodd. Dagegen sind die  $\alpha$ -Sulfo-cyanderivate der niederen Fettsäureester zu dieser Umlagerung unter dem Einfluß von  $\text{HCl}$  geeignet, insbesondere geben der Methyl- und der Äthylester gute Ausbeuten an  $\beta$ -Alkyl- $\alpha$ - $\mu$ -diketotetrahydrothiazolen:



*Phenylthioncarbazinsäureäthylester*,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH.NH.CS.OC}_2\text{H}_5$ , Nadeln vom Smp. 72 bis 74° aus A., l. in Alkali und mit Säuren wieder fällbar. *Phenylthiolcarbazinsäuremethylester*,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH.NH.CO.SCH}_3$ , farblose Nadeln vom Smp. 152°. *Phenylthiolcarbazinsäureäthylester*, Nadeln vom Smp. 112°, unl. in Alkali. Beide Thiolester geben beim Erhitzen mit Anilin Carbanilid. *Phenylthiolcarbazinsäurebenzylester*, Nadeln aus A., Smp. 170°. *Äthoxyphenylthiobiazolon*, farblose Prismen aus A., Smp. 38°. Zur Darst. des *Phenylthioncarbazinsäuremethylesters*,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH.NH.CS.OCH}_3$ , wurde Dithiokohlensäuremethylläthylester,  $\text{CH}_3\text{O.CS.SC}_2\text{H}_5$ , mit Phenylhydrazin erwärmt. Wird nun der ölige Rückstand mit Ä. und Alkali behandelt, so scheidet sich zunächst der oben erwähnte Thiolcarbazinsäuremethylester vom Smp. 152° aus, während aus der alkalischen Lsg. auf Zusatz von  $\text{HCl}$  der Thionester ausfällt, gelbe Prismen aus A., Smp. 113°. Die äth. Lsg. enthält das Hydrazon,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH.N} \begin{array}{c} \text{OCH}_3 \\ | \\ \text{SC}_2\text{H}_5 \end{array}$ , das sich aber bei der Dest. im Vakuum zersetzt.  $\alpha$ -Benzoylphenylthion-

*carbazinsäureäthylester*, farblose Pyramiden aus A., Smp. 173°. Das Na-Salz des Thionesters bleibt beim Verdampfen einer Lsg. des Esters in alkoh. NaOH im Vakuum als gelbrotes Pulver zurück und liefert mit Benzoylchlorid das vorstehende Benzoylderivat. Als Nebenprod. bei der Darst. des Phenylthioncarbazinsäureäthylesters entsteht auch das *Phenylhydrazon* des *Diäthylthiokohlensäureesters*,  $C_6H_5NH.N:C \begin{smallmatrix} \text{OC}_2H_5 \\ \text{SC}_2H_5 \end{smallmatrix}$ , das indessen besser erhalten wird durch Behandlung einer alkoh. Lsg. des Phenylthioncarbazinsäureesters mit KOH und  $C_2H_5J$  bei gewöhnlicher Temperatur, Sdp.<sub>30</sub> 198°. Die alkoh. Lsg. gibt mit  $FeCl_3$  eine granatrote Färbung. Durch Behandlung des Öles mit  $H_2S$  während 2 Stdn. bei 125° wird es in den bei 73° schm. Thionäthylester umgewandelt. Beim längeren Erwärmen des Hydrazons mit Thiobenzoësäure auf dem Wasserbade scheidet sich beim Erkalten der Phenylthiolcarbazinsäureäthylester vom Smp. 112° aus, während im Filtrat das *Äthylthiolbenzoat*,  $C_6H_5.COSC_2H_5$ , enthalten ist, dessen Sdp. entgegen früheren Angaben<sup>1)</sup> bei 253° liegt. Mit Benzoylchlorid vereinigt sich das Hydrazon zu dem *α-Benzoylphenylthiolcarbazinsäureäthylester*,  $C_6H_5.N(COC_6H_5).NH.CO.SC_2H_5$ , Smp. 138 bis 139°, l. in Alkali und mit Säuren wieder fällbar. Mit Acetylchlorid reagiert das Hydrazon selbst in Bzl.-Lsg. heftig, das Prod. wurde nicht weiter untersucht. Mit  $CH_3J$  reagiert das Hydrazon ebenfalls in der Kälte unter Abscheidung eines kristallinischen Körpers. *Thioncarbanilsäuremethylester*,  $C_6H_5NH.CS.OCH_3$ , durch längeres Erwärmen von Phenylsenföl mit Methylalkohol auf dem Wasserbade erhältlich, schm. bei 95 bis 96°<sup>2)</sup> nach dem Kristallisieren aus A., gibt mit Thalliumhydrat einen weißen Niederschlag, der beim Erwärmen schwarz wird, beim Kochen in alkoh. Lsg. mit  $HgO$  tritt Entschwefelung ein unter Bildung von Carbanilid. Durch Erwärmen des Esters mit  $CH_3J$  wird derselbe in *Thiolcarbanilsäuremethylester*,  $C_6H_5.NH.CO.SCH_3$ , umgelagert, farblose Blättchen aus A., Smp. 81 bis 82°. Dieselbe Verb. kann auch durch Erwärmen von Phenylthioncarbaminsäureäthylester mit ( $H_3J$  erhalten werden. Mit  $TiOH$  gibt der Ester einen rotgelben Niederschlag, der beim Kochen nicht schwarz wird, mit Pb- und Ag-Nitrat weiße Niederschläge, in konz.  $H_2SO_4$  löst er sich und wird durch W. wieder gefällt. *Thioncarbanilsäureäthylester*<sup>2)</sup>, aus Senföl und Äthylalkohol, geht bei der Behandlung mit  $C_2H_5J$  in den *Thiolcarbanilsäureäthylester* über, farblose Nadeln aus A., Smp. 71 bis 73°. *Thioncarbanilsäureisobutylester* erhielten Vf. durch Erhitzen von 10 g Phenylsenföl mit Isobutylalkohol im geschlossenen Rohr auf 115 bis 125° während 3 Stdn., lange, farblose Prismen aus A., Smp. 77 bis 78°. Durch Erhitzen des Esters mit Isobutyljodid auf 125 bis 140° tritt keine Umwandlung ein. *Thioncarbaminsäureäthylester*,  $H_2N.CS.OC_2H_5$ , und Monochloressigsäure geben beim Erhitzen in mol. Mengen auf dem Wasserbade bis zur Beendigung der  $C_2H_5Cl$ -Entw. die *Carbaminthioglycolsäure*,  $H_2N.CO.SCH_2COOH$ . Die Masse wurde nach dem Abpressen mit Ä. aufgenommen, filtriert und der nach dem Verdampfen des Ä. verbleibende Rückstand mit Bzl. extrahiert. Die Säure kristallisiert aus W. und Ä., schm. bei

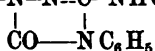
<sup>1)</sup> J. pr. Chem. [2] 31, 471; JB. f. 1885, S. 1226. — <sup>2)</sup> Amer. Chem. J. 22, 461; JB. f. 1899, S. 1585.

135 bis 136° unter Aufbrausen. Die Ausbeute ist gering, da nebenbei Thioglycolsäure, Thioläthylcarbamate und Cyanursäure entstehen. *Thioncarbaminsäureisoamylester* und Chloressigsäure vereinigen sich beim Erhitzen auf dem Wasserbade zum  $\alpha$ - $\mu$ -Diketotetrahydrothiazol oder Senfölessigsäure, sechseckige Prismen aus Ä., Smp. 123 bis 125°. Leichter entsteht diese Verb. beim Kochen des Sulfocyanessigesters mit konz. HCl, Sdp.<sub>19</sub> 178,5 bis 179,5°. Das *Ag-Salz* ist ein hellgelbes Pulver und setzt sich, in Ä. oder Bzl. suspendiert, mit CH<sub>3</sub>J um zu dem *N-Methyl- $\alpha$ - $\mu$ -diketotetrahydrothiazol*, das nach der Dest. im Vakuum bei 37 bis 39° schm. Beim Behandeln mit NaOH und AgNO<sub>3</sub> in wäss. Lsg. geht es unter Entw. von CO<sub>2</sub> in das Silbersalz der Thioglycolsäure, AgS.CH<sub>2</sub>.COOAg, über. Thioncarbanilsäureäthylester und Chloressigsäure vereinigen sich zu *N-Phenyl- $\alpha$ - $\mu$ -diketotetrahydrothiazol*, farblose Nadeln aus A., Smp. 147 bis 148°. Gemeinschaftlich mit G. K. Dustin wurde aus Thiocarbanilsäureester und  $\alpha$ -Brompropionsäureäthylester das *N-Phenyl- $\alpha$ - $\mu$ -diketo- $\beta$ -methylltetrahydrothiazol*, farblose Nadeln aus A., Smp. 103°, dagegen mit  $\alpha$ -Bromisobuttersäureäthylester der *Carbanil- $\alpha$ -thioisobuttersäureäthylester*, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>.NH.CO.SC(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.CO<sub>2</sub>C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, farblose Nadeln aus verd. A., Smp. 79 bis 81°, erhalten. Letzterer erleidet beim Kochen mit konz. HCl keine Veränderung. Die nachstehend erwähnten Sulfocyan-derivate der Fettsäureester wurden durch Erwärmen der korrespondierenden  $\alpha$ -Bromester mit KCNS in alkoh. Lsg. erhalten, dieselben sind Öle mit widerlichem Geruch, im Vakuum destillierbar. — Versuche von Leeds Mitchell. *Sulfocyanessigsäuremethylester*, NCS.CH<sub>2</sub>.COOCH<sub>3</sub>, Sdp.<sub>16</sub> 120 bis 122°. *Äthylester*, Sdp.<sub>15</sub> 118 bis 122°. *Isoamylester*, Sdp.<sub>17</sub> 145 bis 147°. Der Methylester geht beim Kochen mit konz. HCl in Senfölessigsäure über. — Versuche mit G. K. Dustin.  *$\alpha$ -Sulfocyanpropionsäuremethylester*, CH<sub>3</sub>.CH(SCN)COOCH<sub>3</sub>, Sdp.<sub>15-16</sub> 104 bis 106°. *Äthylester*, Sdp.<sub>16</sub> 107 bis 108°. *Isobutylester*, Sdp.<sub>15</sub> 130 bis 131°. *Isoamylester*, Sdp.<sub>15</sub> 141,5°. Der Methylester wird durch Erwärmen mit konz. HCl in  $\beta$ -Methyl- $\alpha$ - $\mu$ -diketotetrahydrothiazol umgewandelt, farblose Blättchen aus Bzl., Smp. 46 bis 47°. — Versuche mit L. B. Gray.  *$\alpha$ -Sulfocyanisobuttersäuremethylester*, (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.C(SCN).COOCH<sub>3</sub>, Sdp.<sub>17</sub> 101 bis 102°. *Äthylester*, Sdp.<sub>22</sub> 111 bis 115°. *Isobutylester*, Sdp.<sub>21</sub> 132 bis 133°. *Isoamylester*, Sd.<sub>16</sub> 135,5 bis 136°. Der Methylester geht bei Behandlung mit konz. HCl in  $\beta$ -Dimethyl- $\alpha$ - $\mu$ -diketotetrahydrothiazol, über, Prismen vom Smp. 79 bis 80° aus W. Der Amylester reagierte nicht in diesem Sinne. — Versuche mit H. A. North.  *$\alpha$ -Sulfocyanbuttersäuremethylester*, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>.CH(SCN).COOCH<sub>3</sub>, Sdp.<sub>23</sub> 125°. *Äthylester*, Sdp.<sub>28</sub> 134 bis 136°. *Isoamylester*, Sdp.<sub>23</sub> 158 bis 160°. Der Methyl- oder Äthylester wird durch Erwärmen mit konz. HCl in  $\beta$ -Äthyl- $\alpha$ - $\mu$ -diketotetrahydrothiazol umgewandelt, Prismen aus Bzl. und Ligroin, Smp. 63 bis 65°. — Versuche mit W. H. Buell.  *$\alpha$ -Sulfocyanisovaleriansäuremethylester*, (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CH.CH(SCN).COOCH<sub>3</sub>, Sdp.<sub>23</sub> 119 bis 121,5°. *Äthylester*, Sdp.<sub>19</sub> 126 bis 128°. *Isobutylester*, Sdp.<sub>19</sub> 145 bis 147°. *Isoamylester*, Sdp.<sub>14</sub> 151 bis 152°. Durch Behandlung dieser Ester mit HCl entstanden nur ölige Prodd., die sich bei der Dest. im Vakuum zer-setzten.

Kb.

C. Schall. Über Phenylhydrazocarbo- und -dicarbodiimide (Anilguanidine und Biguanide), sowie über das Spaltungsprodukt der Wessel-

schen Dicarbobase<sup>1)</sup>. — Aus der schon früher<sup>2)</sup> dargestellten Verb. aus Carbodiphenylimid und  $\alpha$ -Benzoyl- $\beta$ -acetylphenylhydrazin wurde nach zweimaliger Kristallisation aus A. eine sauerstofffreie Verb. erhalten. Vorteilhafter als früher<sup>3)</sup> läßt sich die Wesselsche Dicarbobase aus Phenylhydrazin und Triphenylguanidin darstellen. Neue Aufklärung über deren Spaltungsprod.  $C_{20}H_{15}N_4O(C_2H_5O)$  (a. a. O., S. 1182) gibt die Reduktion mit Na. Es bildet sich dabei in kleinen Mengen ein Triphenylmethanfarbstoff. Der Ringsauerstoff ist daher an ein C-At. gebunden. Die Anwesenheit einer CO-Gruppe in der Verb. wird durch deren Synthese aus Anilguanidin und Phosgen bestätigt und für die Verb. die Formel  $C_6H_5-N=N=C-NHC_6H_5$



angenommen. *Phenylhydrazocarbo-di-p-tolyl-*

*amin*,  $C_6H_5NH.NH.C.(NHC_7H_7)(NC_7H_7)$ , Smp. 168 bis 170°, Wessel<sup>4)</sup> fand 138°. Geht leicht über in das *Azoderivat*,  $C_6H_5N=NC.(NHC_7H_7)(NC_7H_7)$ , Smp. 115°, tiefrote Nadeln. *Monoacetylphenylhydrazon-di-p-tolylguanidin*,  $C_6H_5NH.N(C_2H_5O)C(NHC_7H_7)(NC_7H_7)$ , weiße Nadeln, Smp. 200°. Mit alkoh. Natron geht es in das Anil-di-p-tolylguanidin über. *Dibromderivat*, Smp. 215°. *Phenylhydrazodicarbo-di-p-tolylamin*, Smp. 170 bis 171°, Blättchen. Das *Monoacetylderivat* stellt Nadeln dar vom Smp. 156°. Kb.

M. Busch und E. Lingenbrink. Über Hydrazone der Dithiokohlensäureester<sup>5)</sup>. — Die Ester der Dithiocarbazinsäuren enthalten infolge ihrer ausgeprägt sauren Natur und ihrer Reaktionsfähigkeit gegen Halogenalkyl die Hydrosulfürgruppe, ferner lassen sie sich in Biazol-derivate überführen<sup>6)</sup>. Hieraus ergibt sich für diese Ester die Konstitution:  $R.NH.N:C < \begin{array}{c} \text{S. Alph} \\ \text{SH} \end{array}$ . Da sich jedoch eine glatte Abspaltung von Hydrazin aus diesen Estern entgegen den Erwartungen nicht durchführen läßt, ist auch die normale Carbonsäureformel  $R.NH.NH.CS.SAlph$  diskutierbar. Wenn jedoch die SH-Gruppe alkyliert wird, so entstehen die Hydrazone von Dithiokohlensäureestern der allgemeinen Form  $R.NH.N:C(S.Alph)_2$ , die durch Mineralsäuren eine den Hydrazone eigene, hydrolytische Spaltung in Hydrazin und Dithiokohlensäureester erleiden, von denen die letzteren zumeist in  $CO_2$  und Mercaptan zerfallen. Die Hydrazone sind im Gegensatz zu den Monalphylestern der Dithiocarbazinsäuren basischer Natur und sind schwer in kristallisierter Form zu isolieren. Sie lassen sich direkt aus den Kalisalzen der Dithiocarbazinsäuren gewinnen, wenn diese in verd. alkoh. Lsg. mit der doppelten mol. Menge Jodalkyl behandelt werden. Der Imidwasserstoff in den Hydrazone läßt sich durch die Nitrosogruppe sowie den Acetylrest ersetzen. *Phenylhydrazon des Dithiokohlensäuremethyl-o-nitrobenzylesters*,  $C_6H_5NH.N:C < \begin{array}{c} \text{S. CH}_3 \\ \text{S. CH}_2.C_6H_4.NO_2 \end{array}$ , aus Phenylthiocarbazinsäuremethyl-ester und o-Nitrobenzylchlorid, kristallisiert aus Äthergasolin in großen, glänzenden, orangefarbenen Nadeln vom Smp. 60 bis 61°, ll. in Bzl.

<sup>1)</sup> J. pr. Chem. [2] 61, 440—448. — <sup>2)</sup> Dasselbst [2] 58, 463; JB. f. 1898, S. 1665. — <sup>3)</sup> Ber. 28, 1180; JB. f. 1893, S. 1947. — <sup>4)</sup> Ber. 21, 2274; JB. f. 1888, S. 1227. — <sup>5)</sup> J. pr. Chem. [2] 61, 336—344. — <sup>6)</sup> Ber. 32, 2620; JB. f. 1899, S. 1189; J. pr. Chem. [2] 60, 25; JB. f. 1899, S. 2263.

und Ä., wl. in A., schwer l. in Gasolin. *Phenylhydrazone des Dithiokohlensäuremethylläthylenesters*,  $C_6H_5.NH.N:C \begin{smallmatrix} S.CH_3 & CH_2.S \\ S.CH_2 & CH_2.S \end{smallmatrix} C:N.NH.C_6H_5$ ,

glänzende, spröde, wasserhelle Nadeln vom Smp. 113 bis 114° aus A. Die *p-Tolylhydrazone* der verschiedenen Methyl-, Äthyl- und Benzylester sind flüssig. *p-Bromphenylhydrazone des Dithiokohlensäuredimethylesters*,  $Br.C_6H_4.NH.N:C(S.CH_3)_2$ , aus Jodmethyl und Bromphenyldithiocarbazinsäuremethylester, kristallisiert aus Äthergasolin in zu Haufwerken vereinigten, derben Kristallen von bräunlicher Farbe, Smp. 48 bis 49°, ll. in Ä., A., Bzl., Chlf., wl. in Gasolin. Der aus p-bromphenyldithiocarbazinsäurem Kali und Jodmethyl erhaltliche *Monoester* bildet weiße, flache Nadelchen vom Smp. 158 bis 159°, die am Licht bald rot werden.

*Bromphenylhydrazone des Äthylenesters*,  $Br.C_6H_4.NH.N:C \begin{smallmatrix} S.CH_2 \\ S.CH_2 \end{smallmatrix}$ ,

aus dem p-bromphenyldithiocarbazinsäurem Kali und Äthylenbromid, kristallisiert aus A. in weißen Nadelchen vom Smp. 141°, ll. in Ä., Bzl., schwerer l. in A. und Gasolin. Durch zweistündiges Kochen mit verd.  $H_2SO_4$  wird es vollständig in Bromphenylhydrazin und *Ketomethenäthendisulfid* gespalten. Die p-Bromphenylhydrazone der Ester mit verschiedenen Alkylen sind flüssig. Um die theoretisch möglichen stereoisomeren Formen der Ester zu finden, wurden einige Acylderivate der Hydrazone untersucht. *Benzoylphenyldithiocarbazinsäuremethylester*,  $C_6H_5.N(CO$

$.C_6H_5).N:C \begin{smallmatrix} S.CH_3 \\ S.H \end{smallmatrix}$ , entsteht leicht durch Benzoylieren des Phenyl-dithiocarbazinsäuremethylesters nach Schotten-Baumann. Der stark saure Ester kristallisiert aus A. in glänzenden, weißen Blättchen, die sich bei 200° bräunen und bei 202° unter Aufschäumen schm., fast unl. in Ä., Bzl., schwer l. in A., leichter l. in heißem Eisessig und Chlf. Durch Methylieren dieses Körpers entsteht leicht das *Benzoylphenylhydrazone des Dithiokohlensäuredimethylesters*,  $C_6H_5.N(COC_6H_5).N:C(S.CH_3)_2$ , wasserhelle, vierseitige, zu Büscheln vereinigte Säulen aus verd. A., ll. in A., Ä., Bzl., Smp. 110 bis 111°. Durch Kochen mit alkoh. HCl wird der Ester in Methylmercaptan und  $\alpha$ -Benzoylphenylhydrazin gespalten. Die Versuche zur Darst. der Benzoylhydrazone von Dithiokohlensäureestern mit zwei verschiedenen Alkylresten einerseits durch Äthyliren und Benzyliren des Benzoylphenyldithiocarbazinsäuremethylesters, sowie andererseits durch Methylieren des Benzoylphenyldithiocarbazinsäureäthylesters, farblose Nadeln vom Smp. 165°, und des -benzylesters, Nadeln vom Smp. 179°, führten zu zähflüssigen Prodd. Der *Acetylphenyldithiocarbazinsäurebenzylester* entsteht leicht aus dem Benzylester beim Kochen mit Acetanhydrid und kristallisiert aus verd. A. in gelblichen, feinen Nadeln vom Smp. 154°. Das hieraus durch Methylieren erhaltliche

Hydrazon,  $C_6H_5.N(COCH_3).N:C \begin{smallmatrix} S.CH_2.C_6H_5 \\ S.CH_3 \end{smallmatrix}$ , bildet ein braunes, zäh-

flüssiges Öl, das beim Kochen mit alkoh. HCl  $\alpha$ -Acetylphenylhydrazin liefert. Das *Phenylhydrazone des Dithiokohlensäureäthylenesters* wird durch Kochen mit verd.  $H_2SO_4$  in Phenylhydrazin und Ketomethenäthendisulfid gespalten, dessen Smp. entgegen den Angaben von Husemann nicht bei 31°, sondern bei 39° gefunden wurde.

Kb.

L. J. Simon. Stereochemie des Stickstoffs. Die stereoisomeren Hydrazone des Brenztraubensäureäthylesters<sup>1)</sup>. — Vf. gibt zunächst eine Übersicht über die bisher beobachteten isomeren Hydrazone und berichtet dann über die beiden, von ihm durch direkte Einw. der Komponenten dargestellten *Hydrazone des Brenztraubensäureäthylesters*. 92 g Phenylhydrazin, mit 50 g A. verd., wurden unter Wasserkühlung in 100 g mit ebensoviel A. verd. Ester eingetragen. Die abgeschiedenen Kristalle, die sich bereits nach einigen Minuten bildeten, wurden abgesaugt, mit wenig A. gewaschen und aus 200 g heißem Chlf., in dem sich alles löste, wenn der Ester säurefrei war, umkristallisiert. Das schwerer l., zuerst ausfallende Prod. ist das  $\alpha$ -Hydrazon vom Smp. 118 bis 120°, das bereits von Fischer<sup>2)</sup> durch Esterifikation des Brenztraubensäurehydrazons mit A. und  $H_2SO_4$  erhalten wurde. Das  $\beta$ -Hydrazon ist in den letzten Mutterlaugen enthalten, es löst sich viel leichter in organischen Lösungsmitteln als das  $\alpha$ -Hydrazon und schm. schon bei 31 bis 32°. Ausbeute 5 bis 6 g. Durch KOH wird der Ester in alkoh. Lsg., wie die  $\alpha$ -Verb., verseift. Unter der Einw. von HCl-Gas auf die alkoh. Lsg. des  $\beta$ -Hydrazons lagert es sich in das  $\alpha$ -Hydrazon um. Kb.

A. Eibner und Fr. A. Senf. Über eine Anlagerungsreaktion bei Nitrilen<sup>3)</sup>. — Das Nitril des Propyldenphenylhydrazons vom Smp. 42° vereinigt sich in alkoh. Lsg. mit 1 Mol. Benzaldehyd zu dem substituierten

$CH_3CH_2 \cdot CH \cdot NH \cdot NH \cdot C_6H_5$   
Säureamid:  $O : \dot{C} : N : CH \cdot C_6H_5$ , das sich innerhalb 24 Stdn.

in wasserhellen, rhombischen Kristallen ausscheidet, Smp. 123°. Kb.

Franz Feist. Notiz über Hydrazone und Osazone aus p-Nitrophenylhydrazin<sup>4)</sup>. — Furfurol-p-nitrophenylhydrazon,  $C_4H_3O \cdot CH : N \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$ , fällt als hellroter Niederschlag beim Mischen einer wäss. Furfurolsg. mit einer Lsg. von p-Nitrophenylhydrazin in 2n-HCl, l. in NaOH, Smp. 127°. In ähnlicher Weise wurde das  $\alpha$ -Methylfurfurol-p-nitrophenylhydrazon und das Lävulinsäure-p-nitrophenylhydrazon dargestellt. Ersteres fällt aus verd. A. als rubinrotes Pulver vom Smp. 130°, l. in NaOH mit kirschroter Farbe. Letzteres kristallisiert aus A. in hellgelben, glänzenden Nadelchen vom Smp. 174 bis 175°, l. in NaOH mit feurig-almandinroter Farbe. Beim Erwärmen auf dem Wasserbade von 1 Tl. Rhamnose mit 4 Tln. Nitrohydrazin, in verd. HCl gelöst, fällt nach wenigen Minuten das p-Nitrophenylrhamnosazon aus, zinnoberrote Nadelchen aus A., Smp. 208° unter Aufschäumen, l. in NaOH mit tiefblasser Farbe, die bei schwachem Erwärmen in Dunkelviolett übergeht. Kb.

L. Wolff und A. Lüttringhaus. Phenylhydrazon des Diketobutyrolactons<sup>5)</sup>. — Das Phenylhydrazon des Diketobutyrolactons,

$\begin{array}{l} O \diagup CH_2-CO \\ | \\ CO-C=N-NH \cdot C_6H_5 \end{array}$ , bildet sich aus Tetronsäure und Diazobenzolchlorid. Aus heißem Chlf. oder Eisessig goldgelbe Nadelchen, schm. unter

<sup>1)</sup> Compt. rend. 131, 682—684. — <sup>2)</sup> Ber. 16, 2243; JB. f. 1883, S. 805. —

<sup>3)</sup> Ber. 33, 3549—3551. — <sup>4)</sup> Dasselbst, S. 2098—2099. — <sup>5)</sup> Ann. Chem. 312, 155—162.



Zers. bei 210°. Mit konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  und K-Bichromat gibt es eine tiefblaue Färbung. In Alkalien,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  l., wird durch  $\text{CO}_2$  unverändert gefällt. Die Salze von Alkalien und Ca sind gelb. Dargestellt wurde das *Silbersalz*,  $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{N}_2\text{O}_2(\text{O Ag})$ , das *Benzoylderivat*, ziegelrote Prismen. Smp. 142°. Das Phenylhydrazon läßt sich leicht reduzieren zu Anilin und Amidotetransäure. a) Das *Osazon des Diketobutyrolactons*, gelbrote Nadeln oder rubinrote Täfelchen, lassen sich ineinander überführen, die Tafeln zers. sich bei 242°, die Nadeln werden bei 180° rot und zers. sich dann bei 242°. In NaOH mit gelbroter Farbe l., wird dabei in eine neue Verb., Smp. 150°, übergeführt. Die Lsg. in A. wird mit einem Tropfen NaOH intensiv kirschrot. b) Das *Phenylhydrazoxim des Diketobutyrolactons*, gelbgrüne Nadeln, wl. in W., A., Ä., Chlf., schm. unter Zers. bei 236°, wird durch heiße Sodalsg. zur  $\gamma$ -Hydroxysäure aufgespalten, aus heißem A. mit W. gefällt, gelbe Nadeln, Zersetzungsp. 147 bis 148°, ll. in A., wl. in W., Ä., Bzl., Chlf., zers. Carbonate, wird durch  $\text{CO}_2$  nicht gefällt. Kocht man die alkoh. Lsg. mit HCl, so wird das Lacton zurückgebildet, mit 30%iger Essigsäure erhält man das *Phenyl-*

*hydrazon des Oxymethylketoisoxazolons*,  

$$\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{OH}-\text{C}=\text{N} \\ | \\ \text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{NH}\cdot\text{N}=\text{C}-\text{CO} \end{array} \begin{array}{l} \diagup \text{O} \\ \diagdown \end{array}$$
 gold-  
 gelbe Nadeln, Zersetzungsp. 165°, ll. in heißem A. und Chlf. Das Silber-  
 salt,  $\text{C}_{10}\text{H}_5\text{N}_3\text{O}_3\text{Ag}$ , ist gelb, flockig. Kb.

L. Wolff und W. Herold. Verhalten der  $\alpha$ -Methyltetransäure gegen Diazobenzolchlorid<sup>1)</sup>. — *Phenylhydrazon der Brenztraubenglycolsäure*,  $\text{HOOC}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{O}\cdot\text{CO}\cdot\text{C}(\text{CH}_3)=\text{N}\cdot\text{NH}\cdot\text{C}_6\text{H}_5$ , bildet sich aus der  $\alpha$ -Methyltetransäure und Diazobenzolchlorid in Soda- oder Na-Acetatlg. Aus heißem W. umkristallisiert, hellgelbe Nadeln mit  $2\text{H}_2\text{O}$ , Smp. 90 bis 160°. Smp. der wasserfreien Kristalle 163 bis 164°, ll. in A., schwer l. in Ä., Chlf., Bzl., W. Zers. die Carbonate und wird aus  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ -Lsg. unverändert durch Säuren gefällt. Die Lsg. in konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  wird durch K-Bichromat blutrot. Mit W. gekocht, spaltet es sich in Glycolsäure und das Phenylhydrazon der Brenztraubensäure. Kb.

Angelo Angeli. Über die Tetrazone<sup>2)</sup>. — Die Amine reagieren je nach der Zus. und den Bedingungen verschieden mit Nitrohydroxylaminsäure<sup>3)</sup>. Das Piperidin gibt das Nitrosamin oder ein gelbes Öl, wahrscheinlich eine Oxyazoverb.,  $\text{R}=\text{N}(\text{N}_2\text{O})\text{N}=\text{R}$ , oder auch das entsprechende Tetrazon,  $\text{R}:\text{N}:\text{N}:\text{N}:\text{R}$ . Das letztere kann sich durch Spaltung des intermediär entstandenen Oxyazoprod. zu Tetrazon und Nitrosamin gebildet haben. Wie Vf. aber gezeigt hat, reagiert das Nitrohydroxylamin oft wie ein Nitroxyl NOH, es könnte sich dann aus dem Amin ein Anlagerungsprod.  $\text{R}=\text{NH}=\text{NOH}$  bilden, das unter Wasserabspaltung den ungesättigten Rest  $\text{R}=\text{N}=\text{N}=\text{}$  gibt, durch Zusammentreten zweier solcher Reste entsteht das Tetrazon. Diese Rk. eignet sich recht gut zum Nachweis sekundärer Amine. Etwas Aminchlorhydrat wird mit Nitrohydroxylaminsnatrium in der Wärme versetzt, es scheidet sich alsbald das wl. Tetrazon ab. Weniger gut gelingt dieser Nachweis bei aromatischen Aminen. Analog dem Nitrohydroxylamin wird wahrscheinlich auch

<sup>1)</sup> Ann. Chem. 312, 163—164. — <sup>2)</sup> Accad. dei Lincei Rend. [5] 9, II, 180—183. — <sup>3)</sup> JB. f. 1896, S. 418.

Hydroxylaminsulfosäure und die Benzolsulphydroxamsäure<sup>1)</sup> reagieren, denen analoge Konstitutionsformeln zukommen. *Kb.*

A. Wohl und H. Schiff. Über Diazohydrazide und Bisdiazotetrazone (Octazone<sup>2)</sup>). — Den bei der Einw. von Diazokörpern auf aromatische Hydrazine entstehenden Diazohydraziden<sup>3)</sup> können verschiedene Konstitutionsformeln erteilt werden. Als die wahrscheinlichste wird die Formel  $R_1 \cdot N : N \cdot N \cdot R_2$  angenommen. Aus den Diazohydraziden entstehen durch



Oxydation die normalen Tetrazone,  $R_1 \cdot N : N \cdot N : N \cdot R_2$ . Hier-

nach ist die Entstehung verschiedener Tetrazone aus den isomeren Diazohydraziden und ferner die Bildung der entsprechenden Diazoamidoverbb. unter N-Verlust bei der Zers. leicht verständlich. Alle Diazohydrazide sind feste Körper, gut kristallisierend, gelb bis braun gefärbt. In A., Ä., Bzl., Aceton ll., wl. in Ligroin, unl. in W., beim Erhitzen verpuffend. Deren Oxydationsprodd. sind hell gefärbte Substanzen, all. rasch dunkelnd. Sie sind, Ligroin ausgenommen, ll., sehr zersetzlich, beim Schlag oder Erhitzen explodierend. Dargestellt wurden die folgenden Verbb.: *Diazobenzolphenylhydrazid*<sup>4)</sup>,  $C_6H_5N : N \cdot N(NH_2)C_6H_5$ , schm. unter Zers. bei 70 bis 73°. Aluminiumamalgam red. es zu Phenylhydrazin. Oxydation mit 1%igem  $KMnO_4$  gibt in geringer Ausbeute das sehr leicht zersetzliche *Bisdiazobenzoldiphenyltetrazon*, Smp. 51 bis 52°. *1,4-Chlordiazobenzolphenylhydrazid*, Smp. 78°. *1,4-Bromdiazobenzolphenylhydrazid*, Smp. 79°. *Bis-1,4-bromdiazobenzoldiphenyltetrazon*, Smp. 60°. *Diazobenzol-1,4-bromphenylhydrazid*, Smp. 69°. *1,4-Bromdiazobenzol-1,4-bromphenylhydrazid*, Smp. 82 bis 84°. *Bis-1,4-bromdiazobenzoldi-1,4-bromphenyltetrazon*, Smp. 58 bis 61°. *1,4-Diazotoluolphenylhydrazid*, Smp. 66 bis 67°. *Bis-1,4-diazotoluoldiphenyltetrazon*, Smp. 64 bis 67°. *Diazobenzol-1,4-tolylhydrazid*, Smp. 64 bis 65°. *Bisdiazobenzoldi-1,4-tolyltetrazon*, Smp. 55°. *1,3-Diazobenzoësäurephenylhydrazid*, Smp. 108 bis 112°. *1,4-Diazobenzoësäurephenylhydrazid*, Smp. 112 bis 113°. *Diazobenzol-1,3-hydrazinobenzoësäure*, Smp. 86°. *p-Diazobenzolsulfosäure* und Phenylhydrazin ergaben eine Substanz, die nicht rein erhalten werden konnte. *1,4-Nitrodiazobenzolphenylhydrazid*<sup>5)</sup>, das Isomere konnte nicht dargestellt werden. *1,4-Nitrodiazobenzolmethylhydrazid*, Smp. 120 bis 122°. *1,4-Nitrodiazobenzolbenzylidenmethylhydrazid*, gelbrote Nadeln, Smp. 148° unter Zers. *Diazobenzolbenzylhydrazid*, Smp. 46 bis 48°. *1,4-Nitrodiazobenzolbenzylhydrazid*, dunkelbraune, flache Prismen, Smp. 94 bis 96° unter Zers. Die Oxydation mit  $KMnO_4$  liefert einen Körper, der bei 168° schm. und kein Bisdiazotetrazon ist. In der Mutterlauge findet sich *p-Nitrodiazobenzolbenzylamin*, Smp. 99°, auch auf dem üblichen Wege dargestellt. *1,4-Nitrodiazobenzolbenzylidenbenzylhydrazid*, hellgelbe Nadeln, schm. unter Zers. bei 142 bis 143°. Sowohl aus *p-Nitrodiazobenzolbenzylhydrazid* und Benzaldehyd, als auch aus Nitrodiazobenzol und Benzylidenbenzylhydrazon erhalten. *Kb.*

<sup>1)</sup> Ber. 29, 1559; JB. f. 1897, S. 1773; Ber. 29, 2324; JB. f. 1896, S. 1063.

— <sup>2)</sup> Ber. 33, 2741—2758. — <sup>3)</sup> Ber. 26, 1587; JB. f. 1893, S. 1920; Ber. 26, 1263; JB. f. 1893, S. 1920. — <sup>4)</sup> Ber. 26, 1587; JB. f. 1893, S. 1920. — <sup>5)</sup> Ber. 28, 840; JB. f. 1895, S. 2578.

## Organische Phosphor-, Arsen- und Siliciumverbindungen.

A. Partheil und A. Gronover. Über die Einwirkung von Triäthylphosphin auf Orthoxylylenbromid<sup>1)</sup>. — Bei der Einw. von Triäthylphosphin in Chlf.-Lsg. auf o-Xylylenbromid in einer CO<sub>2</sub>-Atm. entsteht o-Xylylendiäthylphosphoniumbromid, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>[CH<sub>2</sub>-P(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>Br]<sub>2</sub>, schöne, farblose Kristalle aus A. durch Fällen mit Ä., ll. in Chlf., A., W., unl. in Ä., Smp. 250 bis 250,5°. *HJ-Salz*, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>[CH<sub>2</sub>-P(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>J]<sub>2</sub> · 2HJ, fast rein weiße, reguläre Kristalle. Das *Chlorid* kristallisiert nur schwer. *Au-Doppelsalz*, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>[CH<sub>2</sub>-P(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub> · AuCl<sub>4</sub>]<sub>2</sub>, goldgelbe Nadelchen aus verd. A., Smp. 163°. *Pt-Doppelsalz*, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>[CH<sub>2</sub>-P(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>Cl]<sub>2</sub> · PtCl<sub>4</sub>, schm. unscharf bei 235 bis 236°. Wf.

A. Astruc und H. Murco. Über einige Kakodylverbindungen<sup>2)</sup>. — Vf. besprechen verschiedene Eigenschaften des *Guajacolkakodylats* sowie der *Kakodylzimtsäure*, die beide als Mittel gegen Tuberkulose Verwendung gefunden haben. Die erstgenannte Verb. bildet ein weißes kristallinisches Pulver, das nur eine mol. Verb. darzustellen scheint, da es leicht in seine Bestandteile zerlegt wird. Lsgg. enthalten daher nur Mischungen der Komponenten. Ähnlich verhält sich die zweite Verb. Tr.

J. Emerson Reynolds. Untersuchungen über Siliciumverbindungen. Teil VI. Über Siliciumdiphenyldiimid und Siliciumtriphenylguanidin<sup>3)</sup>. — Das vom Vf. früher erhaltene und als erstes Glied einer neuen Klasse von Verbb., in welchen Si nur an N gebunden ist, beschriebene *Siliciumphenylamid*<sup>4)</sup>, Si(NHC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>, liefert beim Erhitzen über seinen Smp. ein Gemisch von Zers.-Prodd., aus denen Vf. 2 Verbb. isolierte, das *Siliciumtriphenylguanidin* und das *Siliciumdiphenyldiimid*. *Siliciumtriphenylguanidin*, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>N=Si(NHC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>, kurze Prismen, Smp. 230°. *Siliciumdiphenyldiimid*, Si(NC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>, scheint in 2 Modifikationen zu existieren, von denen die eine in Bzl. unl., die andere darin l. ist. Letztere geht aber leicht in die erstere über. Diese lieferte beim Erhitzen im H-Strom eine Verb., Si<sub>2</sub>(NC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>, und beim Erhitzen im trockenen NH<sub>3</sub>-Strom eine Verb. (HN=Si—, HN=Si—)N-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>. Wf.

## Eiweißstoffe. Allgemeines.

J. Habermann und R. Ehrenfeld. Über Proteinstoffe<sup>5)</sup>. — Kritische Besprechung und Nachprüfung der Angaben Schützenbergers, der aus den Mengenverhältnissen der Oxalsäure, der CO<sub>2</sub> und des NH<sub>3</sub>, die sich bei der Einw. von Barythydrat auf die *Proteinstoffe* entwickeln, auf ein Vorhandensein der Harnstoffgruppe einerseits und der Oxamidgruppe im Eiweißmolekül andererseits schloß. — Vf. war es unmöglich, bei dem Studium der Zersetzungsprodd., wie sie durch

<sup>1)</sup> Ber. 33, 606—607. — <sup>2)</sup> J. Pharm. Chim. [8] 12, 553—556. — <sup>3)</sup> Chem. Soc. J. 77, 836—939. — <sup>4)</sup> Dasselbst 55, 474; JB. f. 1889, S. 1943 ff. — <sup>5)</sup> Zeitschr. physiol. Chem. 30, 453—472.

Einw. von Barythydrat, ferner von KOH auf Proteinstoffe entstehen, einen genauen, quantitativen Ausdruck für die Präexistenz der Harnstoffgruppe im Eiweißmol. zu gewinnen. Das Verhältnis von  $\text{CO}_2$  zu  $\text{NH}_3$  ist von der theoretischen Größe weit entfernt. Oxalsäure hatte sich bei der Hydrolyse höchstens nur in Spuren gebildet, was mit der Annahme der Anwesenheit der Oxamidgruppe im Eiweißkern nicht im Einklange steht. P. R.

A. Kossel und F. Kutscher. Beiträge zur Kenntnis der Eiweißkörper<sup>1)</sup>. — Die Elementaranalyse kann bei Eiweißkörpern nur wenig zur Aufklärung ihrer chemischen Struktur beitragen. Einen besseren Einblick gewährt die Zerlegung derselben durch sd. heiße Mineralsäuren, die gut definierbare Spaltungsprodd. liefert. Vff. beschäftigen sich in dieser Arbeit mit den *Hexonbasen*, mit der Methode ihrer quantitativen Gewinnung und ihrer Verteilung in verschiedenen Eiweißkörpern. Bei der Untersuchung kamen folgende Operationen in Betracht: Zersetzung der Eiweißkörper durch  $\text{H}_2\text{SO}_4$  bei Siedehitze; Entfernung der  $\text{H}_2\text{SO}_4$  mit den entstehenden Huminstoffen durch Baryt. Bestimmung des Humin-N. — Bestimmung und Entfernung des  $\text{NH}_3$  durch Magnesia. — Fällung von Arginin und Histidin als Ag-Verbb. Quantitative Bestimmung des Histidins, Arginins, Lysins. Die Zers. des Eiweißkörpers geschah so, daß 25 bis 50 g desselben mit einer Mischung von dem dreifachen Gewicht konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  mit dem sechsfachen Gewicht W. 14 Std. am Rückflußkühler gekocht wurden. Die Fl. wird auf 1 l aufgefüllt und in 5 oder 10 ccm derselben der N nach Kjeldahl bestimmt. Aus dem N-Gehalt der Fl. wird die dem Versuch unterworfenen Eiweißmenge berechnet. Der N der im Baryt- und Magnesianiederschlag zurückbleibenden Stoffe, der *Huminstickstoff*, wird bestimmt, indem die schwefelsaure Lsg. mit heißer konz. Barytlsg. bis zur schwach sauren Rk. versetzt und der Niederschlag sorgfältig mit W. gewaschen und ausgekocht wird. Die vereinigten Filtrate und Waschwässer werden eingedampft, auf 1 l aufgefüllt und der N-Gehalt der Lsg. (Huminstickstoff I) bestimmt. In derselben Fl. (100 ccm) wird das  $\text{NH}_3$  mittels Dest. mit Magnesia bestimmt, und der Rest der Fl. wird bis zur völligen Vertreibung des Ammoniaks mit Magnesia auf dem Wasserbade erhitzt. Die vereinigten Fll. werden mit Barytwasser bis zur stark alkalischen Rk. versetzt, der Niederschlag gründlich mit W. ausgekocht, die vereinigten Filtrate mit  $\text{H}_2\text{SO}_4$  angesäuert und in 5 bis 10 ccm der N (Huminstickstoff II) ermittelt. Die Fällung von Arginin und Histidin als Ag-Verbb. wurde nach dem früher von A. Kossel angegebenen Verfahren ausgeführt<sup>2)</sup>. Zur *Bestimmung des Histidins* wurde der das Histidin und Arginin enthaltende Ag-Niederschlag mit W. aufgeschwemmt, mit  $\text{H}_2\text{S}$  zerlegt; die Fl. wurde mit Barytwasser neutralisiert, mit Baryumnitrat, solange noch ein Niederschlag entsteht, versetzt; das auf 300 ccm eingeeengte Filtrat so lange mit  $\text{AgNO}_3$  vermischt, bis eine Tropfenprobe mit Barytwasser Gelbfärbung gab. Darauf neutralisiert man die Ag-haltige Lsg. mit Barytwasser nochmals genau und fügt kleine Mengen von Barytwasser hinzu, bis das Histidinsilber völlig aus-

<sup>1)</sup> Zeitschr. physiol. Chem. 31, 165—214. — <sup>2)</sup> Daselbst 22, 182; 25, 177; vgl. JB. f. 1898, S. 1850 und JB. f. 1898, S. 2826.

gefällt ist. Filtrat und Waschwasser des Histidinsilbers werden auf Arginin verarbeitet. Der argininfreie Ag-Niederschlag wird nun, mit  $\text{H}_2\text{SO}_4$ -haltigem W. angerieben, mit  $\text{H}_2\text{S}$  zerlegt, das Filtrat, nach Entfernung des  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , zur Trockne eingedampft und der Rückstand mit 10 bis 20% iger  $\text{AgNO}_3$ -Lsg., der ein Tropfen verd.  $\text{HNO}_3$  zugefügt ist, aufgenommen. Das Histidinsilber wird durch vorsichtigen Zusatz von verd. ammoniakalischer  $\text{AgNO}_3$ -Lsg. gefällt, der Niederschlag abfiltriert, mit  $\text{HCl}$  zersetzt und eingedampft. Das Histidinchlorid,  $\text{C}_6\text{H}_7\text{N}_3\text{O}_3 \cdot 2\text{HCl}$ , bleibt in kristallisiertem Zustand zurück. Zur Bestimmung des Arginins wird das Filtrat von Histidinsilber mit gepulvertem Ätzbaryt gesättigt, abgesaugt, mit Barytwasser angerieben und bis zum Verschwinden der  $\text{HNO}_3$ -Rk. ausgewaschen. Der Niederschlag wird mit  $\text{H}_2\text{SO}_4$ -haltigem W. angerieben, mit  $\text{H}_2\text{S}$  zerlegt, filtriert und im Filtrat der N bestimmt und hieraus das Arginin berechnet. Das Arginin wurde ferner als *neutrales Nitrat*,  $\text{C}_6\text{H}_{14}\text{N}_4\text{O}_2\text{HNO}_3 + \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ , und als *saures Nitrat*,  $\text{C}_6\text{H}_{14}\text{N}_4\text{O}_3 \cdot 2\text{HNO}_3$ , bestimmt. Die polarimetrische Untersuchung des Nitrats bei Ggw. überschüssiger  $\text{HNO}_3$  ( $[\alpha]_D = +25.48$ ) ergab meist zu niedrige Werte. Zur Bestimmung des Lysins wird dies aus dem Filtrat von Arginin und Histidin durch Phosphorwolframsäure gefällt und als Pikrat<sup>1)</sup> gewogen. Aus dem Pikrat berechnet man das Lysin nach der Formel  $\text{C}_6\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_2$ ,  $\text{C}_6\text{H}_2(\text{NO}_2)_2\text{OH}$ . Die Spaltung der Eiweißkörper mit HJ bei Ggw. von phosphoriger Säure ergibt mehr Ammoniakstickstoff als die Spaltung durch  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Ferner ist das Chlorid des so abgespaltenen Histidins optisch inaktiv. — 114 g Jod wurden mit 14 g amorphem P und 86 ccm W. angesetzt, anfangs gekühlt, dann erhitzt, bis die Fl. farblos war. In diese Lsg. bringt man 50 g Eiweißkörper, erhitzt anfangs im Wasserbade, später 12 Stdn. im Paraffinbade am Rückflußkühler. Zur Entfernung der HJ, der phosphorigen und der Phosphorsäure dient Bleiacetat, zu der des überschüssigen Bleis  $\text{H}_2\text{S}$ . Die zur vollständigen quantitativen Untersuchung auf Hexonbasen verwendeten Eiweißstoffe waren die folgenden: Salmin, Clupein, Sturin, Cyclopterin, Histon der Thymusdrüse, Histon aus den Testikeln des Kabeljau, Glutencasein, Glutenfibrin, Mucedin, Gliadin, Zein. — Ferner wurden am Leim, Spongine, Elastin, Casein der Kuhmilch, Eialbumin und Fibrinpepton qualitative Untersuchungen ausgeführt. Die Resultate der Zers. mit  $\text{H}_2\text{SO}_4$  zeigt die nebenstehende Tabelle. Aus dem Elastin wurde neben Arginin noch Lysin erhalten, aus dem Spongine reichlich Arginin und Lysin, kein Histidin. Man kann die Bindungsweise des Stickstoffs in den Eiweißkörpern in folgender Weise einteilen: 1. Die harnstoffbildende Gruppe (mit Diaminovaleriansäure vereinigt im Arginin). 2. Die Gruppe der Diamidosäuren (Diamidovaleriansäure im Arginin, Diamidocaprinsäure). 3. Die Gruppe der Monoamidosauren (Leucin und Homologen, Asparaginsäure und Homologen, Tyrosin, Phenylamidopropionsäure, Amidothiomilchsäure und deren Disulfid). 4. Die ammoniakbildende Gruppe (noch unbekannt). Hierzu kommt vielleicht noch die huminbildende Gruppe als 5. hinzu. Der Gehalt der Eiweißkörper an diesen Gruppen ist sehr verschieden, woraus eine verschiedene physiologische Wertigkeit verschiedener Eiweißarten folgt.

<sup>1)</sup> Zeitschr. physiol. Chem. 26, 586; vgl. JB. f. 1899, S. 1363.

	Prozente des Gesamtstickstoffs				Gewichtsprozente			
	Histidin	Arginin	Lysin	Ammoniak	Histidin	Arginin	Lysin	Ammoniak
Salmin . . . . .	—	87,8	—	—	—	84,3	—	—
Clupein (Mittel) . .	—	83,5	—	—	—	82,2	—	—
Cyclopterin . . . .	—	87,7	—	2	—	82,5	—	nicht geprüft
Sturin . . . . .	11,8	63,5	8,4	—	12,9	58,2	12,0	—
Histon (Thymus) . .	1,79	25,17	8,04	7,46	1,21	14,36	7,7	1,66
Histon (Fischhoden)	3,3	26,9	8,5	3,3	2,84	15,52	8,3	0,74
Leim (Handelsgelatine) . . .	nicht bestimmt	16,6	nicht bestimmt	1,4	gering	9,3	5—8	0,3
Glutencasein (Mittel) . . . . .	1,9	8,7	2,5	12,5	1,16	4,4	2,15	2,45
Glutenfibrin . . . .	2,43	5,75	—	18,78	1,53	3,05	—	3,89
Mucedin . . . . .	0,69	5,99	—	20,70	0,43	3,13	—	4,23
Gliadin . . . . .	1,89	5,12	—	19,51	1,20	2,75	—	4,1
Zein . . . . .	1,41	3,76	—	13,53	0,31	1,82	—	2,56

Die Protamine müssen als die einfachsten Eiweißkörper angesehen werden. Die Histone sind durch ihren hohen Gehalt an Hexonbasen und durch die basische Eigenschaft des ganzen Mol. ausgezeichnet. Auffallend ist das Fehlen des Lysins unter den Spaltprodd. der alkoholl. Eiweißkörper des Weizenmehls und des Maismehls. Das Glutencasein ist hingegen lysinhaltig. — Aus dem Spongin sind nachträglich etwa 15 Proz. reine Glutaminsäure als Zersetzungsprod. dargestellt worden. P. R.

Otto v. Fürth. Über die Eiweißkörper der Kaltblütermuskeln und ihre Beziehung zur Wärmostarre<sup>1)</sup>. — Rumpf- und Armmuskulatur von *Octopus* wurden mit 0,6% iger NaCl-Lsg. bei Zimmertemperatur extrahiert. Das gewonnene Muskelplasma trübt sich bei 42°; bei 61° scheiden sich gallertige Gerinnsel aus. Aus dem Filtrat schied sich bei 70° wieder ein Niederschlag aus. Das Muskelplasma gerann spontan beim Stehen über Nacht. Verd. Essigsäure und HCl geben reichliche, im Überschuß ll. konz. Mineralsäuren im Überschuß schwer l. Fällungen. A. bewirkt einen Niederschlag, der frisch in W. ll. war. —  $\frac{1}{2}$ -Sättigung mit Ammoniumsulfat bewirkt reichliche Eiweißfällung; der Niederschlag verlor über Nacht zum größten Teile seine Löslichkeit in W. Das bei  $\frac{1}{2}$ -Sättigung gewonnene Filtrat gibt mit Ammoniumsulfat in Substanz einen Niederschlag, der sich am nächsten Tage leicht und vollständig in W. löst. Die Lsg. trübte sich bei 47° und gerann wieder bei 55 bis 60°. Nach Erwärmen derselben mit NaOH bewirkte Zusatz einer 15% igen  $\text{NH}_4\text{Cl}$ -Lsg. einen voluminösen gallertigen Niederschlag; ein Verhalten, das dem Myogen im Gegensatz zum Myosin eigentümlich ist. Ggw. typischen Myosins in dem Plasma konnte ausgeschlossen werden. — Frisch bereitetes Oktopusmuskelplasma wurde 2 Tage gegen W. dialysiert, der entstandene gelatinöse Niederschlag abfiltriert; die Fl. gab im Gegensatz zu einem analog behandelten Säugetiermuskelplasma sowohl mit

<sup>1)</sup> Zeitschr. physiol. Chem. 31, 338—352.

Essigsäure als mit Schwermetallsalzen (mit Ausnahme des Eisenchlorids) reichliche Fällungen. Zus. eines Präparates: 52,86 Proz. C, 7,12 Proz. H, 15,36 Proz. N. — Vf. dehnte seine Untersuchungen weiterhin auf die Muskeln von *Sepia officinalis* und von *Stichopus regalis* aus. Aus den Beobachtungen ergibt sich, daß man nicht berechtigt ist, anzunehmen, daß jedem zu Muskeln differenzierten kontraktilen Protoplasma die gleichen Eiweißsubstanzen eigentümlich wären. Auch bei morphologisch gleichwertigen Muskelgeweben sieht man weitgehende Abweichungen im chemischen Verhalten. — Zum Schluß macht Vf. einige Bemerkungen über Wärmestarre der Kaltblütermuskeln. P. R.

Walther Hausmann. Über die Verteilung des Stickstoffs im Eiweißmolekül. II. Mitteilung<sup>1)</sup>. — Vf. bestimmte die Bindungsweise des Stickstoffs in mehreren *Proteinkörpern*. Die ermittelten Daten in Proz. des Gesamtstickstoffs sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt:

	Amid-N	Diamino-N	Mon-amino-N	N in Summa gefunden statt 100 Proz.
	Proz.	Proz.	Proz.	
Casein . . . . .	13,37	11,71	75,98	101,06
Krist. Eieralbumin . .	8,53	21,33	67,80	97,66
Krist. Oxyhämoglobin (Pferd) . . . . .	6,18	4,16 <sup>2)</sup>	63,26	97,11
Serumglobulin (Pferd)	8,90	24,95	68,28	102,13
Protoalbumose des Fibrins . . . . .	7,14	25,42	68,17	100,73
Globin (Pferd) . . .	4,62	29,37	67,08	101,07
Eiweiß der Coniferen- samen . . . . .	10,3	32,8	56,90	—
Leim . . . . .	1,61	35,88	62,56	—
Krist. Edestin . . . .	10,25	38,15	54,99	103,39
Heteroalbumose des Fibrins . . . . .	6,45	38,93	57,40	102,78

P. R.

Adolf Magnus-Levy. Über den Bence-Jonesschen Eiweißkörper<sup>3)</sup>. — Genaue chemische Untersuchung des Bence-Jonesschen *Eiweißkörpers*. Rkk.: Ausfällung bei 60 bis 65°, Klärung bei 75 bis 100°. Beim Abkühlen tritt stärkere Trübung auf. (Durch Verdünnen des Urins, langsames Erwärmen kann man dem Körper die vorher deutliche Löslichkeit bei 100° nehmen.) HNO<sub>3</sub> (25 Proz.) und HCl (12,5 Proz.) fallen in der Kälte; die Fällung ist in der Siedehitze teilweise. Essigsäure und CO<sub>2</sub> geben keinen Niederschlag; nach Neutralisation mit NaOH oder NH<sub>3</sub> keine Fällung. Millon-, Biuretrk. positiv. KOH und Bleiacetat geben starke Braunfärbung beim Kochen. — Völlige Ausfällung durch 2 Voll. 96 Proz. A. Der Niederschlag wird nach kürzerer oder längerer Zeit unl. — Durch Tannin und Essigsäure, wie durch Pikrinsäure entsteht ein starker Niederschlag, der bei 100° nur in Spuren l. ist. — Essigsäure, Ferrocyankalium geben einen geringen Niederschlag, der beim Kochen zum Teil l. ist und beim Erkalten wieder erscheint. —

<sup>1)</sup> Zeitschr. physiol. Chem. 29, 136—145. — <sup>2)</sup> N des Hämatins. —<sup>3)</sup> Zeitschr. physiol. Chem. 30, 200—240.



Zusatz von 2 Voll. gesättigter NaCl-Lsg. gibt keine Trübung. Aussalzen mit Steinsalz bei 37° gibt vollständige, in W. unl. Ausfällung. Vollständige Ausfällung gaben ferner Essigsäure und konz. NaCl-Lsg. und 2 Voll. gesättigter Ammoniumsulfatlsg. — Sättigung mit Magnesiumsulfat gab keine Fällung. — Der Körper dialysiert nicht und scheidet sich auch beim tagelangen Dialysieren nicht aus. Zur Isolierung und Reindarst. wurden Ausfällung mit Ammoniumsulfat und die durch A. angewendet. Bei der Spaltung des reinen Körpers mit HCl und H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> wurden Leucin, Tyrosin und Glutaminsäure gefunden. Rhomboëdrische, doppelbrechende Kristalle wurden aus einer Lsg. des Körpers, die etwas weniger als 40 Vol.-Proz. gesättigter Ammoniumsulfatlsg. enthielt, gewonnen — 15,56 bis 15,59 Proz. N. Verteilung des Stickstoffs: 1,33 Proz. Amidstickstoff, 3,87 Proz. Diaminostickstoff, 10 Proz. Monoaminostickstoff. — Unter den Verdauungsprodd. nach Pepsinverdauung kann man zwei primäre (Proto- und Heteroalbumose) und drei „sekundäre Albumosen“ unterscheiden und voneinander trennen und weiterhin zwei „Peptone“ isolieren. Nach Ansicht des Verf. sind die in den bisher untersuchten Fällen gefundenen Bence-Jonesschen Körper identisch, und sie müssen als eine den echten Eiweißkörpern nahestehende Substanz bezeichnet werden.

P. R.

Fr. N. Schulz. Kommt in der Sepia-Schulpe Cellulose vor?<sup>1)</sup> — Ossa sepiae bestehen aus einer harten spröden und einer weichen porösen Schicht. Neben anorganischen Salzen enthalten beide Teile *Chitin* und die harte Schicht daneben große Mengen *Eiweiß*. Der Niederschlag, der durch Übersäuern des Kupferoxydammoniakauszuges entsteht, ist nicht auf Cellulose, sondern auf Eiweiß zurückzuführen.

P. R.

A. Emmerling. Studien über die Eiweißbildung in der Pflanze<sup>2)</sup>. — Durch die vorliegende, sehr umfangreiche Arbeit wird die früher schon vom Vf. ausgesprochene Hypothese über die Entstehung der Amidosäuren in der Pflanze zwar nicht streng bewiesen, aber doch weiter gestützt. Nach dieser Hypothese wurde die Entstehung der genannten Verbb. durch Synthese auf Kosten der in die Pflanze einwandernden einfachen anorganischen N-Verbb. und der durch Assimilation bereits erzeugten organischen Substanz erklärt. Für die Erzeugung der Amidosäuren scheinen die Blattorgane die Hauptherde des Vorganges zu sein. Nachdem im Blattorgan die eigene Neubildung den Höhepunkt erreicht, bilden sich die Amidosäuren, deren Menge zu einer gewissen Zeit ein Maximum erreicht. Die gebildete Amidosäure wird dann namentlich für die Entw. der Samen verwendet. Blütenblätter, Hülsen scheinen wieder in gewissen Perioden ihrer Entw. die Rolle von Vorratskammern der Amidosäuren zu spielen. Mit dem Reifen der Samen nimmt die Amidosäure ab. Für die Nichtproteide, deren N nicht in Form von Amidosäuren vorhanden, wählt Vf. der Abkürzung halber den Begriff „Basen“. Während der synthetischen Bildung der Amidosäuren und gleichzeitigen Eiweißbildung herrscht in allen Organen die Amidosäure über die „Basen“ vor. Mit zunehmender Reife tritt in den Samen, Blättern, Hülsen die „Base“ gegenüber der Amidosäure in den Vordergrund. Das

<sup>1)</sup> Zeitschr. physiol. Chem. 29, 124—128. — <sup>2)</sup> Landw. Vers.-Stat. 54, 215—277.

in den Samen bei der Reife zurückbleibende Nichtprotein besteht schließlich zu etwa 75 Proz. aus solchen Verbb., die nicht zu den Amidoverbb. gehören.

Tr.

N. Prianischnikow. Die Rückbildung der Eiweißstoffe aus deren Zerfallsprodukten<sup>1)</sup>. — Auf Grund seiner Versuche kommt Vf. zu folgendem Ergebnis: Die Beobachtungen Salesskys an *Allium Cepa* haben zuerst strenge Beweise für die Möglichkeit der Eiweißbildung aus Kohlehydraten und Amidoverbb. bei höheren Pflanzen ohne Einw. des Lichtes geliefert, doch diente in diesem Falle nicht das Asparagin als Regenerationsmaterial. Pflanzen, welche am Licht keimen, zerstören das Eiweiß ebenso energisch wie die, welche im Dunkeln keimen. Der Rückbildungsprozeß des Eiweißes beginnt erst, wenn die Blattoberfläche sich entwickelt. Bei einzelnen Pflanzen tritt dieser Punkt nach 10 bis 15 Tagen vom Beginn des Keimens an, bei anderen (z. B. *Vicia Faba*) viel später ein. Die Eiweißregeneration findet entweder gleichzeitig statt, sowohl auf Kosten des Asparagins, wie auch auf Kosten anderer Amidoverbb., oder der Verbrauch von Asparagin bleibt hinter dem Verbrauch von anderen Amidoverbb. zurück. Die energischste Regeneration des Eiweißes findet wahrscheinlich in den Blättern statt.

Tr.

E. Schulze. Über Eiweißzerfall und Eiweißbildung in der Pflanze<sup>2)</sup>. — Die Zunahme der Eiweißstoffe ohne Verringerung des Asparagins in jungen, an Eiweißzersetzungsprodd. reichen Papilionaceenpflänzchen (Prianischnikow<sup>3)</sup>) findet nach Vf. eine Erklärung, wenn man annimmt, daß die zunächst entstehenden Zersetzungsprodd. des Eiweißes eine Umformung in Glutamin und Asparagin erfahren, weshalb das zur Eiweißsynthese verbrauchte Asparagin immer wieder gebildet wird. In jüngeren Keimpflanzen werden sich daher die primären Eiweißzerfallsprodd. vollständiger finden als in älteren Pflanzen. Dementsprechend konnte Vf. aus Kulturen 6 bis 7 tägiger Keimpflanzen von *Pisum sativum*, *Vicia sativa*, *Lupinus luteus*, *albus* und *angustifolius* solche primäre Zersetzungsprodd. in größeren Mengen isolieren, während diese in zwei bis dreiwöchigen Keimpflanzen nicht oder nur in geringen Mengen vorhanden waren. Im Gegensatz zu Asparagin erwies sich die Aminosäure nicht als ein entsprechend gutes Material für die Eiweißsynthese. P. R.

E. Schulze. Über den Umsatz der Eiweißstoffe in der lebenden Pflanze. Zweite Abhandlung<sup>4)</sup>. — Vf. sucht in dieser Abhandlung weitere Einblicke in den Verlauf des mit der Keimung von Papilionaceen — *Vicia sativa*, *Pisum sativum*, *Lupinus albus* und *luteus* — verbundenen Eiweißzersetzungsprozesses zu gewinnen. Aus 6 bis 7 täglichen Papilionaceen-Keimpflanzen konnten außer *Asparagin*, *Leucin*, *Tyrosin* und *Hexonbasen* dargestellt werden. Bei älteren, zwei- bis dreiwöchigen Keimpflanzen nahmen *Leucin*, *Tyrosin* und *Arginin* mit der fortschreitenden Entw. an Menge ab, während *Asparagin* sich stark vermehrte; die erst erwähnten Stoffe werden also im Stoffwechsel der Keimpflanzen verbraucht und umgewandelt. Zur Erklärung der starken Anhäufung des Asparagins (so war z. B. das Verhältnis der Asparaginmenge zur *Leucin*-

<sup>1)</sup> Landw. Vers.-Stat. 52, 347—381. — <sup>2)</sup> Ber. d. deutsch. botan. Gesellsch. 18, 36—42; Ref. Chem. Centr. 71, I, 1031. — <sup>3)</sup> Ber. d. deutsch. botan. Gesellsch. 17, 151 (1900). — <sup>4)</sup> Zeitschr. physiol. Chem. 30, 241—312.

menge bei den jüngeren Pflänzchen von *Vicia sativa* wie etwa 3 bis 4 zu 1, bei den älteren dagegen wie 80 bis 90:1) nimmt Vf. an, daß Asparagin sekundär, auf Kosten anderer Prodd. des Eiweißumsatzes, wahrscheinlich vorzugsweise des Leucins, Tyrosins und der Hexonbasen, gebildet worden war. Ein ungleicher Verbrauch der einzelnen Eiweißzersetzungprodd. in den verschiedenen Keimpflanzenarten erklärt die großen Verschiedenheiten, die in bezug der Qualität der aus den älteren Keimpflanzen darstellbaren Stickstoffverbb. hervortreten. Die große Verschiedenheit zwischen dem Stoffgehalt der Cotyledonen und der Achsenorgane — die ersteren enthalten Asparagin, Leucin, Tyrosin, Arginin, Histidin, Lysin, vielleicht Phenylalanin, die letzteren eine bedeutendere Menge Asparagin, Phenylalanin, Aminovaleriansäure, während Leucin, Tyrosin, Arginin nicht nachweisbar waren — läßt sich durch die Annahme erklären, daß beim Eiweißzerfall in den Cotyledonen entstandene Aminosäuren den im Wachstum begriffenen Teilen, den Achsenorganen, der Keimpflanzen zufließen, zugleich aber ein großer Teil dieser Prodd. in Asparagin umgewandelt wird. — Wahrscheinlich hat die Umwandlung in Asparagin in den Keimpflanzen den Zweck, Stickstoffverbb., die hier für die Eiweißsynthese aus irgend einem Grunde nicht leicht verwendbar sind, in ein für diese Synthese geeigneteres Material umzuformen. P. R.

Th. Bokorny. Über das Vorkommen von Albumin, Albumose und Pepton in den vegetativen Pflanzenteilen<sup>1)</sup>. — Im vegetativen Pflanzkörper war *Albumin* meist nachweisbar, im Gegensatz zu Albumosen und Peptonen. In der Hefe sind außer Albumin auch *Albumosen* und *Peptone* vorhanden. P. R.

W. Palladin. Produktion im Magensaft unlöslicher Eiweißstoffe<sup>2)</sup>. — Vf. untersuchte etioliierte Blätter von *Vicia faba*, die mehrere Tage entweder im Dunkeln oder im weißen, gelben oder blauen Lichte in 5 bzw. 10%igen Lagg. von Rohrzucker lagen, und bestimmte vor und nach dem Versuch in den Blättern die Trockensubstanz, Eiweiß-N, den unverdaulichen Anteil desselben und die produzierte CO<sub>2</sub>. Die Versuche ergaben, daß die Ernährung der Pflanzenteile, die Regeneration der Eiweißstoffe und die Bildung unverdaulichen Eiweißes im Licht wesentlich intensiver erfolgen als im Dunkeln. Blaues Licht ist günstiger als gelbes. Zur Produktion unverdaulicher Eiweißstoffe sind Kohlehydrate und Licht erforderlich. Das Verhältnis der erzeugten CO<sub>2</sub> zu dem unverdaulichen Eiweiß-N ist innerhalb des einzelnen Versuches annähernd konstant, schwankt jedoch in den verschiedenen Versuchen auch bei demselben Objekt bedeutend. P. R.

A. Panormow. Über die Einwirkung von verdünnten Säuren, Alkohol und Erwärmen auf Columbini (kristallinischer Eiweißkörper aus Taubeneiern<sup>3)</sup>. — Vf. teilte schon früher<sup>4)</sup> einiges über das von ihm entdeckte *Columbini* mit, jetzt beschreibt er näher die Darst. desselben und vergleicht die Eigenschaften des kristallinischen und amorphen Columbini. Beide haben ein sehr hohes spez. Drehungsvermögen: das kristallinische  $[\alpha]_D = -31,7^\circ$ , das amorphe  $[\alpha]_D = -30,1^\circ$ . Beide

<sup>1)</sup> Pflügers Arch. 80, 48—68; Ref. Chem. Centr. 71, I, 1133. — <sup>2)</sup> Bot. Centr. 79, 193; Ref. Chem. Centr. 71, II, 638. — <sup>3)</sup> J. russ. phys.-chem. Ges. 32, 385—390. — <sup>4)</sup> Daselbst 29, 398; JB. f. 1897, S. 2760.

geben dieselben Verbb. mit  $HCl$ ,  $C_{254}H_{415}N_{56}S_2O_{96} \cdot 5HCl$ , und mit  $HBr$ ,  $C_{254}H_{415}N_{56}S_2O_{96} \cdot 4HBr$ . Erwärmt man die  $HCl$ -Verb. mit 0,1%iger  $HCl$ , so erhöht sich das spez. Drehungsvermögen, die Zus. ändert sich aber nicht. Ebenso bleibt die Zus. des Columbinins dieselbe, wenn dasselbe aus seinen wäss. Lsgg. durch Erwärmen, A. oder durch Verdunsten im Vacuum erhalten wird, obwohl in den ersten beiden Fällen ein in W. unl. Körper, im letzteren ein l. erhalten wird. Vf. erklärt das durch Polymerisation des Columbinins. *Lw.*

A. Lidow. Über die Einwirkung der salpetrigen Säure auf Wolle <sup>1)</sup>. — Die Arbeit sollte auf folgende Fragen Antwort geben: 1. Ist die Gelbfärbung der *Eiweißstoffe* beim Erwärmen mit  $HNO_2$  von einer Erhöhung oder Verminderung ihres Gew. begleitet oder bleibt dasselbe unverändert? 2. Wenn dabei bloß eine Addition stattfindet, wo ist dann die Grenze derselben? 3. Wird sie von einer Erhöhung oder Erniedrigung des N-Gehalts in den Eiweißsubstanzen begleitet? Es wurde gefunden, daß in der Mehrzahl der Fälle beim Behandeln der Wolle mit  $HNO_2$  eine Gewichtsabnahme stattfindet. Nur in einem Falle, beim Behandeln mit  $HNO_2$  während langer Zeit (18 Stdn.) in der Kälte wurde eine Gewichtszunahme konstatiert. Der Gehalt der Wolle an N wird nicht erhöht, sondern etwas erniedrigt. Daneben findet aber ein Eintritt von  $NO_2$ - und  $NO$ -Gruppen in die Wolle statt, wodurch die Jodzahl der Wolle vermindert wird. Der Chemismus der Xanthoproteinrk. besteht also darin, daß einerseits die freien Affinitäten der Eiweißstoffe (analog der Wolle) durch  $NO_2$ - und  $NO$ -Gruppen gesättigt werden und daß andererseits die  $HNO_2$  auf die in ihnen vorhandenen  $NH_2$ -Gruppen einwirkt und sie entfernt, wodurch ihre Säurefunktion wachsen muß. *Lw.*

H. Schjerning. Einige kritische Untersuchungen über die quantitativen Fällungsverhältnisse verschiedener Proteinfällungsmittel <sup>2)</sup>. — Vf. untersucht zunächst, wie die von ihm vorgeschlagenen 6 Proteinfällungsmittel: Zinnchlorür, Quecksilberchlorid, Bleiacetat, Ferriacetat, Uranacetat und Magnesiumsulfat, wie auch einige andere neuere und ältere Fällungsmittel: Brom, Gerbsäure, Stutzers Reagens, Phosphorwolframsäure, sich in analytischer Beziehung gegenüber organischen Stickstoffverbb. von nichtproteinartiger Natur — Amin-Amidsäuren, Fleischbasen usw. — verhalten. Die Prüfung erstreckte sich auf Ammoniumacetat, Neurin, Betain  $HCl$ , Guanin, Alloxan, Allantoin, Kreatin, Asparagin, Leucin, Arginin, Harnsäure, Hippursäure, Tyrosin, Piperazin, Coffein, Theobromin, Chinin, Morphin, Brucin, Amygdalin, Solanin. *Zinnchlorür* fällt nur Alloxan; *Quecksilberchlorid* fällt Ammoniumacetat, Piperazin und ein wenig Coffein; *Bleiacetat* eine geringe Menge Alloxan, wie äußerst geringe Mengen Kreatin, Chinin; *Ferriacetat* Alloxan und sehr kleine Mengen Coffein und Chinin; *Uranacetat* bloß Piperazin; *Magnesiumsulfat* Hippursäure, Coffein, ein wenig Theobromin, Chinin, Brucin, Amygdalin, Solanin. Da nun Alloxan und Piperazin zwei Stoffe sind, die wohl nur äußerst selten zusammen mit den *Proteinstoffen* vorkommen, erscheint es unwahrscheinlich, daß die 4 Reagenzien Zinnchlorür, Bleiacetat, Ferriacetat und Uranacetat andere Stoffe als die

<sup>1)</sup> J. russ. phys.-chem. Ges. 32, 766—774. — <sup>2)</sup> Zeitschr. anal. Chem. 39, 545—566.

Proteine ausfällen sollen; diese sind also als die zuverlässigsten Proteinfällungsmittel zu betrachten, wenn es sich darum handelt, gegen Ausfällung N-haltiger organischer Stoffe nicht proteinartiger Natur gesichert zu sein.  $\text{HgCl}_2$  fällt beträchtliche Mengen  $\text{NH}_3$  aus Ammoniumacetat. Dem ist vorzubeugen durch Zusatz von 1 bis 3 Tropfen 10%iger  $\text{NH}_4\text{Cl}$ -Lsg. zu der Proteinslg. — Bei Ggw. von Phosphorsäure fällt Uranacetat etwas Asparagin, Arginin, viel Piperazin, wenig Brucin. Es wird daher vorteilhaft sein, die Phosphorsäure mit wenig Bleiacetat zu entfernen und das Filtrat von der Bleifällung mit Uranacetat zu behandeln. Fällung mit *Bromwasser* kommt ungefähr der Sättigungsfällung mit  $\text{MgSO}_4$  in saurer Fl. gleich. *Gerbsäure* fällt Neurin; die feinen Niederschläge von Coffein, Chinin, Brucin und Solanin werden bei gleichzeitiger Proteinfällung wohl auf dem Filter bleiben. Stutzers Reagens gleicht gegenüber nichtproteinartigen Stoffen sehr dem Ferriacetat. *Phosphorwolframsäure* fällt eine sehr bedeutende Anzahl nichtproteinartiger Stoffe, soll also nicht als quantitatives Fällungsmittel für Proteinstoffe benutzt werden. — Eine ähnliche Reihe von Versuchen mit den verschiedenen Proteinfällungsmitteln stellte nun Vf. mit verschiedenen Proteinslgg. an. Der Laszczynskischen Methode<sup>1)</sup> kann keine allgemeine analytische Bedeutung beigelegt werden; ebenso ist die Bromfällung zu verwerfen. Durch Gerbsäure werden Albumosen und wirkliche Peptone gar nicht oder nur teilweise gefällt; absolut quantitativ ist sie nur gegenüber wirklichen Albuminen. Stutzers Reagens fällt einerseits Amin-Amidverbb. als schwer l. Kupfersalze, dagegen wirkliche Peptone nicht mit quantitativer Genauigkeit. Phosphorwolframsäure fällt alle Proteinstoffe, aber auch zahlreiche nicht proteinartige N-haltige Stoffe. — Bezüglich der Proteinfällung überhaupt ist zu bemerken, daß, wenn der zur Untersuchung vorliegende Stoff verhältnismäßig große Mengen mineralischer Salze leichter Metalle enthält, es nicht möglich sein wird, eine quantitative Bestimmung der verschiedenen Proteingruppen mit einiger Sicherheit vorzunehmen, weil in diesem Falle die sich bildenden Protein-Metallverbb. sich reziprok mit den Salzen der leichten Metalle umsetzen und ll. Proteinverbb. der leichten Metalle bilden. Nur die Sättigungsfällung (mit  $\text{MgSO}_4$ ), die Fällung mit  $\text{SnCl}_2$  und wahrscheinlich die Fällungen mit Stutzers Reagens und der Gerbsäure bilden eine Ausnahme hiervon. P. R.

E. Salkowsky. Über die eiweißfällende Wirkung des Chloroforms<sup>2)</sup>. — Die koagulierende Wirkung des Chlf. auf *Eiweiß* ist von großem Interesse (vgl. Formanek<sup>3)</sup>); sie steht ohne Analogie da, da das Chlf. eine fast ganz indifferente Substanz, schon in sehr kleinen Mengen wirkt, und da auf diese Weise aus Blut erhaltenes Coagulum sich Lösungsmitteln gegenüber anscheinend ganz ebenso verhält wie durch Erhitzen entstandenes. Auch aus Pepsinverdauung stammende Albumoselsgg., mit Chlf. konserviert aufbewahrt, gerinnen. Es ist bemerkenswert, daß die nicht durch Chlf. ausgefällten, in Lsg. gebliebenen Albumosen im allgemeinen den Charakter der sekundären Albumosen trugen, während die ausgefällte Albumose eine primäre war, das Chlf.

<sup>1)</sup> Zeitschr. ges. Brauw. 22, 124 u. 141. — <sup>2)</sup> Zeitschr. physiol. Chem. 31, 329–337. — <sup>3)</sup> Dasselbst 29, 416; vgl. diesen JB., S. 1700.

also eine Trennung bewirkt hatte. Aus der mit Chlf. konservierten (13 Jahre lang) Milch scheidet sich das Casein allmählich vollständig aus; die über dem Casein stehende Fl. ist frei von Casein, enthält aber unverändertes Lactalbumin. Die Filtrate von dem auskoagulierten Albumin enthielten weder Albumosen noch Peptone: das Albumin der Milch erleidet also auch bei noch so langer Aufbewahrung seiner Lsg. keine „spontane“ Zers. unter Bildung von Albumosen und Peptonen. *P. R.*

J. Bretland Farmer. Beobachtungen über den Einfluß des Trocknens von Eiweiß auf seine Koagulierbarkeit<sup>1)</sup>. — Mercksches Hühnereiweiß wurde durch zwei- bis dreistündiges Erhitzen auf 80° völlig koaguliert, folglich war es in W. unl. geworden. Wenn hingegen das Eiweiß sorgfältig bei 50 bis 55° getrocknet und dann 13 Stunden einer Temperatur von 102 bis 110° ausgesetzt wurde, so verlor es seine Löslichkeit in W. nicht und unterschied sich in keiner Weise von einer nicht erhitzten Probe. Um die Empfindlichkeit des Eiweißes gegen geringe Feuchtigkeitsmengen zu prüfen, ließ Vf. zu dem getrockneten Eiweiß während des Erhitzens auf 102° kurze Zeit feuchte Zimmerluft zutreten. Es zeigte sich, daß unter diesem Einfluß das Eiweiß in ein dem Alkalialbuminat nahestehendes Prod. umgewandelt wurde, dessen wäss. Lsg. erst nach Zusatz einer Spur Essigsäure bei 60 bis 62° koagulierte. Totale Abwesenheit von Feuchtigkeit scheint daher das Eiweiß in eine relative mol. Unbeweglichkeit zu versetzen. *P. R.*

K. Spiro. Über die Beeinflussung der Eiweißkoagulation durch stickstoffhaltige Substanzen<sup>2)</sup>. — Die Versuche betreffen den Einfluß stickstoffhaltiger Stoffe auf die Gerinnung von Eiweißlsgg. (zumeist wurde Eierklar benutzt). Nach Beobachtungen von J. Mauthner<sup>3)</sup> löst Cholinlösung Fibrin, auch Hühnereiweiß kann mit Cholin gekocht werden, ohne daß Gerinnung auftritt. Ebenso wirkt nach Vf. *Piperidin*. Aber auch Basen, die eine starke fällende Wirkung auf Eiweiß ausüben, wie *Pyridin* und *Anilin*, können doch noch einen TL des Eiweißes so verändern, daß derselbe der Koagulation entzogen wird. Neben diesen stark basischen Aminen sind jedoch auch andere stickstoffhaltige Verbb. imstande, Eiweiß mehr oder weniger vor der Ausfällung zu schützen, wie die Säureamide, Amidosäuren, Harnstoffe und Senföle. — Harnstoff und Sulfoharnstoff wirken auch auf koaguliertes Eiweiß stark ein; so wird gut ausgewaschenes Fibrin sowohl beim Kochen als auch bei Brutschranktemperatur zunächst zu starkem Aufquellen gebracht und dann vollkommen gelöst, auch durch Hitze koaguliertes Hühnereiweiß kann man durch Harnstofflag. wieder in Lsg. bringen. — Bei den basischen organischen Stoffen handelt es sich um eine den Alkalihydraten entsprechende Wirkung, während das Ausbleiben der Eiweißkoagulation bei der Behandlung von Albumin mit Senfölen möglicherweise auf eine Bildung von Senföleiweißverbb. zurückzuführen ist. *P. R.*

O. Cohnheim und H. Krieger. Das Verhalten der Eiweißkörper zu Alkaloidreagenzien, zugleich eine Bestimmung der gebundenen Salzsäure<sup>4)</sup>. — Die Eiweißkörper haben die Konstitution von Pseudobasen

<sup>1)</sup> Lond. R. Soc. Proc. 66, 329—333. — <sup>2)</sup> Zeitschr. physiol. Chem. 30, 182—199. — <sup>3)</sup> Mediz. Jahrbücher 1874, S. 347. — <sup>4)</sup> Zeitschr. f. Biologie 40, 95—116; Ref. Chem. Centr. 71, II, 584.

im Sinne von Hantzsch, da sie unter Bindung von Säuren Salze bilden können, andererseits durch Phosphorwolframsäure nur in saurer Lag. gefällt werden. Wird salzsaures Eiweiß mit phosphorwolframsaurem Na gefällt, so entsteht phosphorwolframsaures Eiweiß und NaCl, wobei die ursprüngliche saure Rk. in die neutrale übergeht. Hierauf basierend, geben Vff. eine für klinische Zwecke brauchbare Methode der Bestimmung der an Albumosen gebundenen HCl im Magensaft an, bei welcher zur Fällung der Albumosen Calciumwolframat benutzt wird. P. R.

Mankiewicz. Die Salicylsulfosäure als Eiweißreagens<sup>1)</sup>. — Vf. gibt folgende Eiweißprobe an: Klarer Harn (etwa 10 ccm) wird in einem Reagenzglas mit 0,1 bis 0,15 Sulfosalicylsäure versetzt und stark geschüttelt. Bei 0,001 Proz. Eiweißgehalt ist die entstehende Trübung ganz schwach, bei 0,003 Proz. ist die Trübung deutlich, bei 0,02 Proz. ganz dicht. P. R.

Fr. Kutscher. Über die Verwendung der Phosphorwolframsäure bei quantitativen Bestimmungen der Spaltungsprodukte des Eiweißes<sup>2)</sup>. — Die Bestimmung des Basenstickstoffs im Eiweiß durch Fällung mit Phosphorwolframsäure nach Hausmann<sup>3)</sup> ist nicht zuverlässig, da diese Fällung keine vollständige ist. Die Phosphorwolframsäureverb. der Diaminosäuren sind in dem Überschuß des Fällungsmittels ll., weiterhin werden mit der Waschl., die reichlich Phosphorwolframsäure enthält, beträchtliche Mengen der Diaminoverbb. gelöst. Weitere Ungenauigkeit der Hausmannschen Methode besteht darin, daß der Huminstickstoff, der bei den Eiweißkörpern etwa 10 Proz. des Gesamtstickstoffs ausmachen kann, keine Berücksichtigung findet. P. R.

Lilienfeld u. Co. in Wien. Verfahren zur Darstellung von Körpern, welche die allen Eiweißkörpern gemeinsamen Reaktionen zeigen. [D. R.-P. Nr. 112975]<sup>4)</sup>. — Phenole (oder ein Gemenge mehrerer Phenole oder Phenolderivate) werden mit einer Amidosäure (oder einem Gemisch mehrerer Amidosäuren) bei Ggw. von POCl<sub>3</sub>, PCl<sub>5</sub>, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, PSCl<sub>3</sub>, Phosphorsäuren oder HCl kondensiert. Die neuen Prodd. sollen wie die Peptone als Nährstoffe, ihre Metallverb. als pharmazeutische Präparate verwendet werden. Oett.

F. Barnstein. Über eine Modifikation des von Ritthausen vorgeschlagenen Verfahrens zur Eiweißbestimmung<sup>5)</sup>. — Vf. gibt zu der mit W. erhitzten Substanz zunächst eine gewisse Menge CuSO<sub>4</sub>, dann wird durch Zusatz von NaOH ein das Eiweiß enthaltender Niederschlag einer Kupferoxydverb. erzeugt. Während nun Ritthausen NaOH bis zur Neutralisation zufügt, gibt Verf. nur eine unzureichende Menge zu, so daß die völlige Cu-Ausfällung nicht erreicht wird und das Filtrat noch schwache Cu-Rk. zeigt. Bei fast allen untersuchten Futtermitteln stimmten die erhaltenen Werte mit denjenigen überein, die man nach der Eiweißbestimmungsmethode von Stutzer erhält. Eine merkliche Abweichung ist jedoch bei den Proteinbestimmungen solcher Stoffe zu bemerken, die Alkaloide oder sonstige N-Verb. von basischem Charakter enthalten. Tr.

<sup>1)</sup> Monatsber. Gesamtleistg. d. Krankh. d. Harn- und Sexualorgane 4, Heft 11; Ref. Chem. Centr. 71, I, 630. — <sup>2)</sup> Zeitschr. physiol. Chem. 31, 215—226. — <sup>3)</sup> Dasselbst 29, 136; vgl. diesen JB., S. 1670. — <sup>4)</sup> Patentbl. 21, 1105. — <sup>5)</sup> Landw. Vers.-Stat. 54, 327—336.



Karl Bülow. Beitrag zur Bestimmung der resorbierbaren Eiweißstoffe in Futtermitteln<sup>1)</sup>. — Vf. gibt über den Inhalt seiner Arbeit folgende Zusammenfassung: Durch Behandlung der Futtermittel und Kotproben mit Pepsinslg. nach Kühn geht das Maximum der durch Pepsin überhaupt angreifbaren Eiweißkörper in Lsg. In den nach Kühn mit Pepsin vorverdauten Substanzen wird durch alkalische Trypsinslg. noch ein Tl. des zurückgebliebenen N gelöst. Scharfes Trocknen der Futtermittel macht einen Tl. der Eiweißkörper in Verdauungssäften unl. Man darf daher beim Trocknen der Proben 55 bis 60° nicht überschreiten. Die Stutzer-Pfeiffersche Methode zur Bestimmung der Verdaulichkeit der Eiweißkörper stimmt in ihren Resultaten nicht mit denjenigen des Tierversuchs überein. Die Pepsin-Trypsinbehandlung der Futtermittel liefert zu hohe Zahlen, während die Einw. von 250 ccm Pepsinslg. auf Kotproben nicht ausreicht, um allen in saurem Magensaft l. N völlig in Lsg. zu bringen. Will man sich in der Praxis schnell über die Menge der verdaulichen Eiweißstoffe in Futtermitteln unterrichten, so ist hierzu die Kühnsche Methode geeignet, die vorläufig bloß für Wiederkäuer erprobt ist.

Tr.

G. S. Fraps und J. A. Bizzell. Methoden zur Bestimmung des Eiweißstickstoffs in pflanzlichen Substanzen<sup>2)</sup>. — Als Fällungsmittel für die Eiweißkörper sind anstatt  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  (Methode Ritthausen-Stutzer) Phosphormolybdänsäure und Br vorgeschlagen worden. Die Vff. haben diese Vorschläge eingehend geprüft und sind zu folgenden Resultaten gekommen: Phosphormolybdänsäure fällt bei 90 oder 100° die Eiweißkörper nicht vollständig, dagegen bei 60° annähernd dieselbe Menge wie  $\text{Cu}(\text{OH})_2$ . Die Extraktion der Proteinkörper mit heißem W. gibt nicht immer übereinstimmende Resultate. Brom ist als Fällungsmittel für pflanzliches Eiweiß nicht geeignet. Die Stutzersche Methode scheint die einwandfreieste zu sein.

Fa.

H. Schjerning. Über die Bestimmung des Proteingehaltes in Futtermitteln<sup>3)</sup>. — Um die Frage zu beantworten, ob die Futtermittel überhaupt wirkliche Peptone besitzen, hat Vf. die durch Digestion bei 50° erhaltenen, klar filtrierten Lsgg. nach seiner Methode, mittels Fällungen mit Quecksilberchlorid, Ferriacetat, Uranacetat und Magnesiumsulfat, untersucht und als Prozente der gesamten aufgelösten Stickstoffmenge gefunden:

	Melasse- futter	Baum- woll- samen- kuchen	Blut- melasse- futter	Sonnen- blumen- kuchen	Raps- kuchen	Palm- kuchen
Albumine . .	9,8	2,0	—	51,8	49,1	—
Oenuclein . .	10,7	58,0	14,3	10,3	5,0	31,2
Propepton . .	1,8	8,0	4,8	5,1	11,7	6,2
Pepton . . .	1,8	—	—	—	3,3	—
Zulässiger Fehler . . .	0,9	2,0	2,4	1,7	0,8	6,3

<sup>1)</sup> J. f. Landw. 48, 1—38. — <sup>2)</sup> Amer. Chem. Soc. J. 22, 709—719. —  
<sup>3)</sup> Zeitschr. anal. Chem. 39, 633—639.

Hieraus erhellt, daß wirkliche *Peptone* in den gewöhnlichen Futtermitteln nicht oder nur in äußerst geringer Menge enthalten sind. Man muß daher dasselbe Resultat erwarten, ob die Bestimmung nach Stutzers Methode oder nach der Uranmethode ausgeführt wird. Zum Vergleich hat Vf. 0,5 bis 1,0 g Futterstoff mit 100 ccm W. 20 Stdn. digeriert, dann im Wasserbade auf 50° erwärmt und mit 10 ccm Fassbenderschem Kupferreagens versetzt, die Fällung unter stetem Umrühren 10 Minuten lang auf 50° gehalten und im mit W. ausgewaschenen Niederschlag den N nach Kjeldahl bestimmt. — Die Fällung mit Uranacetat (20 bis 40 ccm gesättigte Lsg.) wird auf dieselbe Weise ausgeführt. Die Resultate zeigen, daß die Uranfällung zumeist mit Stutzers Fällung zusammenfällt; nur bei Baumwollsamenskuchen und Sonnenblumenskuchen war letzteres höher, vielleicht wegen der durch das Kupferreagens fällbaren Amin-Amidverbb. — Blutmelassefutter, Rapskuchen und Palmkuchen zeigten eine ganz geringe Menge N in Form von  $\text{NH}_3$ . — Weitere Versuche zeigten, daß die untersuchten Futterstoffe keine nennenswerten Mengen von durch Uranacetat fällbaren, nichtproteinartigen Stoffen enthalten können.

P. R.

K. A. so. Die chemische Zusammensetzung der Sporen von *Aspergillus Oryzae*<sup>1)</sup>. — In der lufttrockenen Substanz sind 42,515 W. und 57,485 Trockensubstanz. 100 Tle. Trockensubstanz enthalten: 6,38 Gesamt-N; 39,875 Rohprotein; 0,377 Ätherextrakt; 27,666 Alkoholextrakt; 8,994 Rohfaser; 20,017 Dextrose; 5,151 Asche. In 100 Tln. Asche: 45,964  $\text{K}_2\text{O}$ ; 4,131  $\text{Na}_2\text{O}$ ; 1,038  $\text{CaO}$ ; 4,364  $\text{MgO}$ ; 4,916  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ; 39,64  $\text{P}_2\text{O}_5$ ; 2,0  $\text{SO}_3$ ; 0,409  $\text{SiO}_2$ ; Cl qualitativ nachweisbar.

P. R.

## Spaltung der Eiweißstoffe. Umwandlungsprodukte.

Rudolf Cohn. Über Bildung von Basen aus Eiweiß<sup>2)</sup>. — Die frühere Auffassung des Vfs., daß das bei der *Eiweißspaltung* durch Säuren in geringen Mengen entstehende eigentümliche Prod. ein Pyridinderivat sei, kann nicht mehr aufrecht erhalten werden. Es ist auch nicht das Leucinimid, das sich aus dem bei der Eiweißspaltung gewinnbaren Leucin bildet. Am meisten Wahrscheinlichkeit hat für Vf. die Annahme, daß das fragliche Prod. ein Isomeres desjenigen Leucinimids ist, das aus dem Leucin der Eiweißkörper durch Einw. trockener HCl bei etwa 230° zu erhalten ist. Nach der Mol.-Bestimmung ist die Formel des *Leucinimids* zu verdoppeln.

P. R.

Fr. N. Schulz und Fritz Dithorn. Galactosamin, ein neuer Amidozucker als Spaltungsprodukt des Glycoproteids der Eiweißdrüse des Frosches<sup>3)</sup>. — Zur Untersuchung gelangen ganze ausgeschnittene Eiweißdrüsen von *Rana temporaria*. Die Drüsen werden durch 3 stündiges Kochen mit 3%iger  $\text{H}_2\text{SO}_4$  oder 3%iger HCl gespalten und die Fl. mit NaOH neutralisiert, filtriert, benzoyliert. Es gelingt nicht, ein gut charakterisiertes Benzoylprod. zu bekommen; Vf. suchten daher aus

<sup>1)</sup> Bulletin of the College of Agriculture 4, 81—90; Ref. Chem. Centr. 71, II, 55. — <sup>2)</sup> Zeitschr. physiol. Chem. 29, 283—302. — <sup>3)</sup> Dasselbst, S. 373—385.

dem in A. gelösten Benzoylierungsgemenge den Zucker wieder abzuspalten und zu isolieren. Reindarst. gelang jedoch nicht. Es handelt sich um einen schön kristallisierenden, in W. und A. l. (also vom Glycosamin verschiedenen) Amidozucker. Dieser *Amidozucker* (Zus.: 29,88 Proz. C, 8,33 Proz. H, 8,25 Proz. N, 14,5 Proz. Cl, 39,02 Proz. O) ist ein Abkömmling der Galactose, ein *Galactosamin*, da es bei der Oxydation mit  $\text{HNO}_3$  Schleimsäure liefert. Aus 10 Eiweißdrüsen konnten 0,7 g Schleimsäure gewonnen werden. P. R.

Otto Maas. Über die ersten Spaltungsprodukte des Eiweißes bei Einwirkung von Alkali<sup>1)</sup>. — Vf. unterwarf rohes *Eiereiweiß* und kristallisiertes Serumalbumin der Einw. von Alkali. Die Konz. des Alkalis wurde so gewählt, daß die zum Versuch fertige Eiweißalkalimischung eine  $\frac{1}{16}$ -,  $\frac{1}{4}$ -, 1- und 4fach n-Lsg. darstellte. Die Digestionstemperaturen waren 15°, 40° und 90°. — Betreffend der Art und Menge der auftretenden Spaltungsprodd. tritt ein Unterschied zwischen Alkali- und Säurewirkung auf. Erstens ist das durch Alkali gebildete „Albuminat“ („Albuminsäure“) verschieden von dem aus dem gleichen nativen Eiweiß durch Säure entstehenden Acidalbumin. Dann enthält das Neutralisationspräcipitat neben Albuminsäure eine bei der Säurewirkung bisher nicht beobachtete alkoholl., wasserunl. Albumose („Alkalialbumose“). Ferner ist das Auftreten von anderen Albumosen überhaupt sehr eingeschränkt. Nur die durch Halbsättigung fällbaren Albumosen treten beim Serumalbumin in mäßiger, beim *Eiereiweiß* in spärlicher Menge auf. Die schwerer fällbaren Albumosen und die Peptone sind in so geringer Menge vorhanden, daß sie sich vielfach dem Nachweis entzogen. Die „Alkalialbumose“ bildet ein grau- oder gelblichweißes lockeres Pulver; spez. Drehung — 49,4°. Zus.: 53,57 Proz. C, 7,19 Proz. H, 13,62 Proz. N, 2,13 Proz. S, 23,49 Proz. O, unl. in kaltem W. und in Salzlsgg., l. in Alkali, Säuren und in A. Nicht koagulierbar durch Hitze und A. Alle für Eiweißstoffe typischen Rkk. sonst positiv. P. R.

Martin Jacoby. Über die fermentative Eiweißspaltung und Ammoniakbildung in der Leber<sup>2)</sup>. — Vf. weist nach, daß bei der (antiseptischen) Digestion des Lebersaftes  $\text{NH}_3$  entsteht, worauf die Zunahme des durch Magnesia austreibbaren N zum Teil zu beziehen ist. Im Verlauf der Digestion nehmen ferner die Eiweißsubstanzen beständig ab, während die „Restfraktion“ — die neben Purinbasen und Diaminsäuren den größten Anteil Amidosäuren in sich faßt — gleichzeitig nicht unerheblich zunimmt. Vorgänge dieser Art, die sich nicht nur bei postmortalen Digestion, sondern auch im lebenden Organismus vollziehen und beim normalen Abbau der Gewebe eine maßgebende Rolle spielen dürften, bezeichnet Vf. als *autolytische*. Bei der Autolyse konnten außer  $\text{NH}_3$  noch durch Phosphorwolframsäure fällbare basische Prodd., ferner von Amidosäuren Leucin, Tyrosin und Glycocoll nachgewiesen werden. P. R.

Bienstock. Untersuchungen über Fäulnis<sup>3)</sup>. — Vf. untersuchte die Einw. von 24 verschiedenen, aeroben und anaeroben fäulnisserregenden Bakterienarten auf *Fibrin*. Fibrinfäulnis hervorrufende Bazillen

<sup>1)</sup> Zeitschr. physiol. Chem. 30, 61—74. — <sup>2)</sup> Daselbst, S. 149—173. —

<sup>3)</sup> Ann. Inst. Pasteur 13, 854—864; Ref. Chem. Centr. 71, I, 212.

sind seltener, als man annimmt. Ein aus Eiter gezüchteter, Fibrin verflüssigender Bacillus, den Vt. Bac. putrificus nennt, zers. Fibrin unter Bildung von  $H_2S$ , Pepton, Leucin, Tyrosin, Fettsäuren, aromatischen Aminen und p-Oxyphenylpropionsäure. Es scheint, daß nur anaerobe Bakterien die Fibrinfäulnis hervorrufen können. Infektion sterilisierter Milch mit dem Bac. putrificus und zugleich Bac. aerogenes lactis oder Bact. coli bewirkt, daß Fibrin darin nicht fault; andere Bakterien begünstigen hingegen die Fibrinfäulnis in der sterilisierten Milch, wenn diese mit dem Bact. putrificus geimpft wird. P. R.

D. Vitali. Bildung von Alkohol bei der Fäulnis von Protein-substanzen, die von Kohlehydraten befreit sind <sup>1)</sup>. — Durch wiederholtes Kochen von Zucker befreites, fettfreies Muskelfleisch von Pferden wurde durch 6 Monate bei 28 bis 32° faulen gelassen, dann wiederholt destilliert und in dem etwa 2 ccm betragenden Destillat A. nachgewiesen. Als Quelle des A. kämen die Glucoproteide oder die Hexose, die nach mehreren Forschern aus dem Albumin abgespalten werden kann, in Betracht. — Gautier und Étard <sup>2)</sup> haben gezeigt, daß die Fäulnisgärung von Muskelfleisch in zwei Perioden, in einer kurzen mit saurer, und einer bald darauffolgenden mit alkalischer Rk. vor sich geht. Die Bildung des A. tritt nun in der zweiten Periode ein. — Dieselben Bakterien, die die Fäulnisspaltung der Proteinsubstanzen bewirken, rufen auch ihre alkoh. Gärung hervor. — Zum Schluß wird über Versuche mit Mucin, einem besonders in den Schnecken reichlich vorkommenden Glucoproteid, berichtet. In dem wäss. Extrakt des Mucins trat selbst nach 2 bis 3 Monaten keine Fäulnis auf, dementsprechend ließ sich kein A. im Destillat nachweisen. P. R.

John C. Hemmeter. Über das Vorkommen von proteolytischen und amylolytischen Fermenten im Inhalt des menschlichen Kotes <sup>3)</sup>. — In alkalischer und im geringen Grade bei neutraler Rk. verdauten antiseptisch dargestellte Faecesextrakte Eiweiß und verzuckerte Stärke; fettspaltende Wirkung konnte nicht nachgewiesen werden. P. R.

Leon Blum. Über den Nährwert der Heteroalbumose des Fibrins und der Protoalbumosen des Caseins <sup>4)</sup>. — Fütterungsversuche mit Heteroalbumose des Fibrins und Protoalbumosen des Caseins an einer 7 kg schweren Hündin ergaben, daß die Heteroalbumose nicht geeignet ist, das Eiweiß der Nahrung zu ersetzen, während die Protoalbumosen des Caseins dies vermögen. Möglicherweise ist der geringe Gehalt der Heteroalbumose an Tyrosin und Indol liefernden Gruppen an der Ungleichheit der Verwertbarkeit dieser primären Eiweißspaltprodukte schuld. P. R.

C. F. Boehringer u. Söhne in Waldhof bei Mannheim. Verfahren zur Darstellung von reinen Albumosen aus Pflanzeneiweiß. [D. R.-P. Nr. 107528] <sup>5)</sup>. — Mit phosphorsaurem oder schwefelsaurem Magen-auszug oder entsprechend saurer Pepsinlg. verdautes Pflanzeneiweiß wird nach Abscheidung der Säure durch geeignete Basen filtriert, zur

<sup>1)</sup> Boll. chim. farm. 38, 729—734; Chem. Centr. 71, I, 141. — <sup>2)</sup> Compt. rend. 94, 1357; vgl. JB. f. 1882, S. 1236. — <sup>3)</sup> Pflügers Arch. 81, 151—166; Ref. Chem. Centr. 71, II, 487. — <sup>4)</sup> Zeitschr. physiol. Chem. 30, 15—44. — <sup>5)</sup> Patentbl. 21, 252.

Entfernung etwa vorhandener Peptonspuren in A. gegossen und die ausgeschiedenen *Albumosen* getrocknet und gepulvert. *Oett.*

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer u. Co. in Elberfeld. Verfahren zur Darstellung von Albumosen. [D. R.-P. Nr. 108880]<sup>1)</sup>. — *Eiweißstoffe* aller Art werden bei 90 bis 105° mit 2- bis 4%igen Lsgg. von organischen Säuren behandelt. *Oett.*

Georg Eichelbaum in Charlottenburg. Die Überführung von Fleischfaser in Albumosen durch Kochen mit Calciumbisulfidlösung oder wässriger schwefliger Säure. [D. R.-P. Nr. 107873]<sup>2)</sup>. — Zerkleinerte, fett- und leimfreie Fleischfaser wird mit Calciumbisulfidlag. oder wäss. SO<sub>2</sub> im geschlossenen Gefäß auf ungefähr 100° erhitzt. Die in dem erhaltenen Brei etwa noch vorhandene Säure wird mit Kalkhydrat abgestumpft, in die filtrierte Lsg. zum Fällen des Kalkes CO<sub>2</sub> eingeleitet, abermals filtriert und eingedampft. Man erhält ein gelblich weißes, in W. ll. Pulver, das aus peptonfreien Albumosen besteht.

Nach einem weiteren Patent desselben „Verfahren zur Herstellung von Albumosen aus Eiweißstoffen mittels schwefliger Säure oder Bisulfiten“ [D. R.-P. Nr. 109612]<sup>3)</sup> können statt Fleisch-eiweißstoffen Eiweißstoffe aller Art, statt des Calciumbisulfits andere saure schwefligsaure Salze zur Verwendung kommen. Die Temperatur kann zwischen 80 und 120° schwanken. *Oett.*

A. Tschirch und H. Kritzler. Mikrochemische Untersuchungen über Aleuronkörner<sup>4)</sup>. — Die *Aleuronkörner*, wahrscheinlich aller Pflanzensamen, bestehen hauptsächlich aus *Globulinen*, die in ihren Eigenschaften mit denjenigen der tierischen Eiweißkörper korrespondieren. Die Kristalloide bestehen aus einer Mischung von mindestens zwei Globulinen verschiedener Löslichkeit in 1- bis 10%igen Salzlsgg. Sie sind unl. in konz. (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, konz., mit einer Spur Essigsäure versetzter NaCl-Lsg., sowie in konz. KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>, ferner unl. oder schwer l. in konz. MgSO<sub>4</sub>-Lsg. Das Alter der Samen ist maßgebend für die Löslichkeit der Kristalloide und der Grundsubstanz. Die Grundsubstanz enthält neben Globulinen vielleicht kleine Mengen *Albumosen*, sie ist unl. in (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> und MgSO<sub>4</sub>-Lsg. Die Globoide enthalten Proteinsubstanz, Ca, Mg und H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, die mit einem organischen Körper gepaart sind. Die Globoide lösen sich zum Unterschied von den Kristalloiden in den oben angeführten Salzlsgg., nur in konz. MgSO<sub>4</sub>-Lsg. sind sie manchmal schwerl., manchmal unl. Verd. und konz. KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>-Lsg. ist das beste Lösungsmittel für Globoide, sie bleiben trotz hohen Alters der Samen in 10- bis 20%igen NaCl-Lsgg. immer l. Die Keimungsfähigkeit der Samen ist wahrscheinlich von der Löslichkeit der Kristalloide in verd. NaCl-Lsg. direkt abhängig. Die in alten Samen gebildeten, in 10%iger NaCl-Lsg. unl., in 1%iger Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-Lsg. aber l. Eiweißkörper entsprechen den Albuminaten Weyls. Das Öl ist in den Samen nicht in Tröpfchenform, sondern in homogener Mischung mit dem Zellplasma als Ölplasma enthalten. *Tr.*

Jung. Über Fleischextrakt und Fleischpepton<sup>5)</sup>. — Es läßt sich zeigen, daß von dem vermeintlichen *Eiweißgehalt* (6 bis 7 Proz. Albumosen und 2 bis 3 Proz. Pepton nach König und Bömer) ein großer,

<sup>1)</sup> Patentbl. 21, 466. — <sup>2)</sup> Daselbst, S. 289. — <sup>3)</sup> Daselbst, S. 608. —

<sup>4)</sup> Ber. deutsch. pharm. Ges. 10, 214—222. — <sup>5)</sup> Chemikerzeit. 24, 732—733.

wenn nicht der ganze Betrag desselben auf Rechnung der Anwesenheit von Leim und Leimsubstanzen zu setzen ist. Ein eigentlicher Nährwert ist dem Liebig'schen Extrakt abzusprechen. P. R.

H. Bremer. Fleischextrakt und Fleischpepton<sup>1)</sup>. — Nach einem historischen Überblick über Wertschätzung und Zubereitung der verschiedenen Fleischextrakte behandelt Vf. an der Hand fremder und eigener Untersuchungen die Zus. und den Nährwert des *Liebig'schen Fleischextraktes* und kommt zu folgendem Schlusse: Fleischextrakt wirkt hervorragend anregend, infolge seines Gehaltes an l. Eiweißstoffen, die nach der wissenschaftlichen Forschung hierüber zum großen Teil als besondere, für Fleischbrühe spezifische Eiweißverb. zu erachten sind. Durch seine natürlichen Nährsalze und Extraktivstoffe hat Fleischextrakt außerdem für die Ernährung einen gewissen Wert, wenn dadurch Fleischextrakt auch nicht zur Eiweißnahrung im gewöhnlichen Sinne wird. Von analytischen Daten sei angeführt, daß Vf. den Schwefelgehalt des Fleischextraktes bis zu 0,48 Proz. fand, von gesamten P-Gehalt waren 71,5 Proz. anorganisch, 28,5 Proz. organisch gebunden. Bei einem Durchschnittsgehalt von 7,25 Proz.  $P_2O_5$  sind danach in demselben 5,184 Proz.  $P_2O_5$  auf präformierte Phosphorsäure, 2,066 Proz.  $P_2O_5$  (= 0,918 Proz. P) auf organisch gebundenen P zu rechnen. Das Extrakt enthält nur Spuren von Gelatine und Gelatinose, dagegen einen nicht unbedeutlichen Gehalt an l. Eiweißstoffen. P. R.

Wl. Gulewitsch und S. Amiradžibi. Über das Carnosin, eine neue organische Base des Fleischextraktes<sup>2)</sup>. — Wäss. Lag. des Liebig'schen Fleischextraktes wurde mit Phosphorwolframsäure gefällt, der Niederschlag mit  $Ba(OH)_2$  zers., das Filtrat durch  $CO_2$  von Baryt befreit, mit  $HNO_3$  neutralisiert, mit  $AgNO_3$  vers., filtriert, das Filtrat nach A. Kossel<sup>3)</sup> mit  $AgNO_3$  und  $Ba(OH)_2$  ausgefällt. Der durch  $H_2S$  zers. Niederschlag lieferte eine alkalische Lag., aus der das salpetersaure Salz dargestellt wurde. Das Nitrat von der Zus.  $C_9H_{16}N_4O_8$ , sternförmige Drusen von nadelförmigen Kristallen, Schm.  $211^\circ$  unter Zers., ll. in W. mit schwach saurer Rk., die Lag. zeigt  $[\alpha]_D^{20} = +22,3^\circ$ . Die freie Base, das Carnosin,  $C_9H_{14}N_4O_8$ , sehr ll. in W. mit alkalischer Rk., scheidet sich in mikroskopischen, nadelförmigen Kristallen aus. Smp.  $239^\circ$  unter starker Zers. — Durch Kochen mit Kupfercarbonat entsteht die Kupferverb.  $C_9H_{14}O_4N_4Cu$ , mikroskopische, hexagonale, meist sechseckige Tafeln, schwer l. in kaltem, ziemlich ll. in heißem W. Zers. sich bei  $220^\circ$  vollständig, ohne zu schm. — In den Eigenschaften seiner Ag-Verb. und seines sauren Doppelsalzes mit  $AgNO_3$  zeigt das Carnosin auffallende Ähnlichkeit mit den entsprechenden Verb. des Arginins. P. R.

Fr. Kutscher. Über das Antipepton<sup>4)</sup>. — Vf. beharrt bei seiner Ansicht<sup>5)</sup>, daß das Antipepton<sup>6)</sup> Siegfrieds ein Gemenge und kein chemisches Individuum ist. Vorausgesetzt, daß das  $\alpha$ - und  $\beta$ -Antipepton sich regelmäßig bei der tryptischen Verdauung bildeten, so sind es

<sup>1)</sup> Chemikerzeit. 24, 838—841. — <sup>2)</sup> Ber. 33, 1902—1903. — <sup>3)</sup> Zeitschr. physiol. Chem. 25, 179; vgl. JB. f. 1898, S. 2626. — <sup>4)</sup> Ber. 33, 3457—3460.

— <sup>5)</sup> Zeitschr. physiol. Chem. 25, 195 u. 26, 110; vgl. JB. f. 1898, S. 2637.

— <sup>6)</sup> Zeitschr. physiol. Chem. 22, 255.

Zwischenprodd., nicht Endprodd. der Verdauung. Die Bezeichnung „Antipepton“ für das Gemenge ist nicht zulässig. P. R.

M. Siegfried. Über Antipepton<sup>1)</sup>. — Reines Antipepton gewinnt man mittels Fällung durch Ferriammoniakalaun in ammoniumsulfat-gesättigter Lsg. Die zwei verschiedenen Eisenfällungen liefern nach Umfällen und Zers. mit  $\text{NH}_3$  und  $\text{Ba}(\text{OH})_2$  die zwei Säuren  $\text{C}_{10}\text{N}_3\text{H}_{17}\text{O}_5$  ( $\alpha$ -Antipepton) und  $\text{C}_{11}\text{N}_3\text{H}_{19}\text{O}_5$  ( $\beta$ -Antipepton); sie geben keine Millonsche, aber intensiv rote Biuretrk. Die Formel  $\text{C}_{10}\text{N}_3\text{H}_{17}\text{O}_5$  unterscheidet sich von der vom Vf. für die Fleischsäure aufgestellten  $\text{C}_{10}\text{N}_3\text{H}_{15}\text{O}_5$  nur durch einen Mehrgehalt von 2 At. H, doch ist es nicht ausgeschlossen, daß auch für die Fleischsäure die erstere Formel anzunehmen ist. Aus dem  $\alpha$ -Antipepton wurden die Salze  $(\text{C}_{10}\text{N}_3\text{H}_{16}\text{O}_5)_2\text{Zn}$  und  $(\text{C}_{10}\text{N}_3\text{H}_{16}\text{O}_5)_2\text{Ba}$ , aus dem  $\beta$ -Antipepton die Salze  $(\text{C}_{11}\text{N}_3\text{H}_{18}\text{O}_5)_2\text{Zn}$  und  $(\text{C}_{11}\text{N}_3\text{H}_{18}\text{O}_5)_2\text{Ba}$  dargestellt. — Beide Säuren müssen als chemische Individuen angesehen werden; die Ansicht Kutschers<sup>2)</sup>, das Antipepton sei ein Gemenge von Basen und Amidosäuren, ist unrichtig. P. R.

M. Siegfried. Über Antipepton und Amphopepton<sup>3)</sup>. — Vf. weist nach, daß Kutscher nicht berechtigt ist, seine Ansicht, Balkes Antipepton<sup>4)</sup> wäre ein Gemenge von Basen und Amidosäuren, trotz der vorherigen Mitteilung des Vfs.<sup>5)</sup> aufrecht zu halten. Kutscher hat bei der Darst. des Antipeptons andere Versuchsbedingungen als Balke gewählt und hat das gewonnene Prod. gar nicht auf die von Balke angegebenen Eigenschaften geprüft. — Kutschers Bericht über das vom Vf. dargestellte Zn-Salz des Antipeptons ist falsch. — Der Name Antipepton ist trotz der Einwände von Kutscher berechtigt, da das Antipepton im Gegensatz zu dem anderen Teile des Eiweißmol. der Verdauung durch Trypsin, wenn auch nicht absolut, so doch hartnäckig widersteht. — Vf. und Paul Mühle haben aus dem bei der Pepsinverdauung entstehenden Pepton, dem Amphopepton Kühnes, nach dem Verfahren des Vfs. zwei einbasische Säuren,  $\text{C}_{21}\text{H}_{34}\text{N}_6\text{O}_9$  und  $\text{C}_{21}\text{H}_{36}\text{N}_6\text{O}_{10}$ , gewonnen, die intensive Biuretrk. geben. Sie bilden konstante Zn- und Ba-Salze und behalten beim Umfällen ihre Zus. P. R.

S. Levites. Über Glutipeptonbrom- und -jodhydrat. (Vorläufige Mitteilung<sup>6)</sup>. — Paal<sup>7)</sup> stellte zuerst salzhaltige Verbb. des Glutipeptons und des Hühnereiweißes mit  $\text{HCl}$  her. Vf. stellte nun analoge Versuche mit  $\text{HBr}$  und  $\text{HJ}$  an. Es ergab sich, daß derartige Verbb. entstehen, wenn sie auch nicht ganz beständig sind und bei gewöhnlicher Temperatur Br bzw. J abspalten. Glutipeptonbromhydrat, schneeweiß, sehr hygroskopische Masse, ll. in W. A. Aus der alkoh. Lsg. wird es durch Ä. gefällt. — Millonsche wie Biuret-Rk. positiv. Durch Gerbsäure keine Fällung, wohl aber durch Phosphorwolframsäure. Glutipeptonjodhydrat, weiße, leicht zu Pulver zerreibliche Flocken, zersetzlich. ll. in W., A., unl. in Ä. Durch Gerbsäure nicht gefällt; gefällt durch Phosphorwolframsäure und Phosphormolybdänsäure. Quecksilberchlorid

<sup>1)</sup> Ber. 33, 2851—2858. — <sup>2)</sup> Zeitschr. physiol. Chem. 26, 110; vgl. JB. f. 1898, S. 2637 u. Zeitschr. physiol. Chem. 28, 88; vgl. JB. f. 1899, S. 2547. —

<sup>3)</sup> Ber. 33, 3564—3568. — <sup>4)</sup> Zeitschr. physiol. Chem. 22, 255. — <sup>5)</sup> Ber. 33, 2851; vgl. vorstehendes Referat. — <sup>6)</sup> Chemikerzeit. 24, 14—15. — <sup>7)</sup> Ber. 25, 1203; vgl. JB. f. 1892, S. 2123.



und Quecksilberchloridjodkalium geben Niederschläge, die in einem großen Überschuß von JK l. sind. Gegen Millon- und Biuret-Rk. wie das Bromhydrat sich verhaltend. Das HJ-Salz ist weniger hygroskopisch, kann ohne Veränderung auf 110° erhitzt werden. Smp. liegt über 130°C; die wäss. Lsg. reagiert sauer. J-Gehalt 23,25 Proz. und 21,85 Proz. Es ist kein einheitlicher Körper und kann in mehrere (vorläufig drei) Peptone zerlegt werden, Vf. ist es auch gelungen, ein Caseinjodwasserstoffpeptonsalz herzustellen.

P. R.

C. Paal. Über Glutinpeptonbrom- und -jodhydrat<sup>1)</sup>. — Vf. hat bereits vor einigen Jahren die brom- und jodwasserstoffhaltigen Salze des Glutinpeptons<sup>2)</sup> in Gemeinschaft mit Fr. Schwarz dargestellt<sup>3)</sup>. Vf. gewannen die Prodd. in fast quantitativer Ausbeute nach dem bei dem Glutinpeptonchlorhydrate<sup>4)</sup> beschriebenen Verfahren. — Durch Übersättigen der konz. wäss. Lsgg. der Salze mit Ammoniumsulfat konnte man die ursprünglichen Prodd. in die halogenwasserstoffsäuren Propeptone und die eigentlichen Peptonsalze zerlegen. Der Gehalt der ursprünglichen Präparate an HBr war 21 bis 27 Proz., derjenige an HJ 28 bis 32 Proz. Aus den Propepton- und den Peptonsalzen wurden nach der Silbersulfatmethode die freien Basen erhalten. Die Präparate verhalten sich in bezug auf Löslichkeit in A., Hygroskopizität, Esterifizierungsvermögen usw. wie die salzsauren Salze. — Die Bromhydrate sind beständig, während die Jodhydrate nach längerer Aufbewahrung eine Spaltung erleiden.

P. R.

## Albumine. Globuline. Fibrin. Nucleoalbumine. Histone. Protamine.

G. Guérin. Über ein Unterscheidungsmerkmal des Eialbumins, der Serine und der Serumglobuline<sup>5)</sup>. — Lsgg. der *Serine* geben mit 15- bis 20%igem Formol keine Fällung und verlieren die Eigenschaft, durch Wärme bzw. HNO<sub>3</sub> koaguliert zu werden. *Eialbumine* bleiben in Lsg. bei gleicher Behandlung klar, werden nicht durch Hitze, wohl aber durch HNO<sub>3</sub> in der Kälte koaguliert. *Serumalbumine* werden durch Formol nach und nach unl., konz. Lsgg. geben ein gelatinöses Coagulum, verd. Lsgg. eine flockige oder pulverige Fällung.

Tr.

Hougardy. Über das Albumin aus Ochsen Serum<sup>6)</sup>. — Unterwirft man das Blutserum des Ochsen der fraktionierten Fällung mittels Ammoniumsulfat, so findet man keine Heterogenität des Albumins, wie man es nach den Angaben von Halliburton<sup>7)</sup> erwarten sollte. Die beobachteten verschiedenen Koagulationspunkte genügen nicht, zwei verschiedene Albumine anzunehmen. Dies zeigen auch folgende Versuche des Vf.: 1. Eiweißproben, die bei 72 bzw. 80° koagulierten, gaben eine einheitliche totale Koagulation bei 65°, wenn sie 5 bis 6 Stdn. auf dieser

<sup>1)</sup> Chemikerzeit. 24, 145. — <sup>2)</sup> Dasselbst, S. 14; vgl. vorstehendes Referat. — <sup>3)</sup> Friedrich Schwarz, Über die brom- und jodwasserstoffsäuren Salze der Glutinpeptone. Diss. Erlangen 1896. — <sup>4)</sup> Ber. 25, 1202; vgl. JB. f. 1892, S. 2123. — <sup>5)</sup> J. Pharm. Chim. [6] 12, 485. — <sup>6)</sup> Belg. Acad. Bull. 1900, S. 401–413. — <sup>7)</sup> Journ. of Physiology 5, 152.

Temperatur gehalten worden waren. 2. Entfernte man die Proben nach 3 oder 4 Stdn., so blieb im Filtrat eine geringe, bei 80 bis 81° koagulierende Menge Eiweiß. 3. Eine neutrale, genau 3 Proz. Ammoniumsulfat enthaltende Eiweißlg. koaguliert zunächst bei 72°; nach dem Filtrieren und Einfügen von einer genügenden Menge von  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  wurde das Gesamtalbumin des Filtrats gefällt, der Niederschlag in W. aufgelöst und wieder auf 3 Proz. des Salzes gebracht; diese neutrale Lsg. koaguliert wieder bei 72°. Eine dritte Koagulation, in derselben Weise erhalten, ging bei 71° vor sich. Nach dieser Koagulation fand sich kein Eiweiß mehr im Filtrat.

P. R.

Thomas B. Osborne und George F. Campbell. Die Eiweißbestandteile des Eiereiweiß<sup>1)</sup>. — 61 Eiereiweiß wurden, mit Ammoniumsulfat fraktioniert gefällt. Vff. erhielten dabei 504 g Proteinsubstanz, davon 278 g kristallisiert. Für sämtliche (17) Fraktionen wurden Drehungsvermögen, Zus. und die Koagulationstemperatur bestimmt und die Daten in Tabellen zusammengestellt. Isoliert wurden Ovomucin, Ovalbumin, Conalbumin und Ovomucoid. Das *Ovomucin*, ein Glycoprotein, bildet etwa 7 Proz. der Eiweißsubstanzen des Eiereiweiß, wird durch Dialyse oder Verdünnung gefällt. Mit A. gewaschen und getrocknet ist es ein leichtes, weißes Pulver, teilweise l. in NaCl-Lsg.; die Lsg. ist nicht klebrig, trübt sich bei 75° und wird bei 78° flockig. Beim Kochen löst sich das Coagulum fast vollständig und erscheint in der Kälte wieder. Zus. von zwei Präparaten: 50,69 und 50,95 Proz. C, 6,71 und 6,85 Proz. H, 14,49 und 14,32 Proz. N, 2,28 und 1,94 Proz. S, 25,83 und 25,44 Proz. O. *Ovalbumin* ist der Hauptbestandteil des Eiweiß; 50 Proz. der Eiweißbestandteile sind in guten Kristallen von dieser Substanz erhalten. Die Koagulationstemperatur einer 2½- bis 5%igen wäss. Lsg. liegt bei 64°, Trübung erfolgt bei 60°; gibt man zu diesen Lsgg. 10 Proz. NaCl, so steigt die Koagulationstemperatur auf 70°. Präparate, die man durch Eindampfen einer wäss. Lsg. unter 50° gewinnt, lösen sich nicht mehr ganz in W. — Wenn das Albumin mit KOH oder  $\text{NH}_3$  neutralisiert wurde, so bleibt die Lsg. auch bei 100° klar; bei Zusatz einer äquimol. Menge HCl trat sofort Fällung auf.  $[\alpha]_D = -29,4$  im Mittel, Hopkins gibt — 30,7 an. Mittlere Zus.: 52,75 Proz. C, 7,10 Proz. H, 15,51 Proz. N, 1,62 Proz. S, 0,122 Proz. P, 22,898 Proz. O. Aus dem Ovalbumin läßt sich durch Kochen mit verd. Säuren ein Kohlehydrat abspalten. Kocht man 10 g Ovalbumin mit 200 ccm 9%iges  $\text{H}_2\text{SO}_4$  3 Stdn., neutralisiert, filtriert und dampft auf 100 ccm ein, so konnte aus dem Filtrat auf übliche Weise ein *Osazon* (rund 0,3 g) erhalten werden. Smp. desselben 187 bis 189°. Man kann annehmen, daß das Albumin bei der Hydrolyse 3 bis 5 Proz. Kohlehydrat liefert. — Wahrscheinlich gehört das Kohlehydrat nicht zum Proteinmol., sondern zu das Eiweiß begleitenden Substanzen. *Conalbumin*, aus den mittleren Fraktionen neben dem Ovalbumin erhalten, ist dem Ovalbumin ähnlich, koaguliert jedoch tiefer (bei 55 bis 59°). Mittlere Zus.: 52,25 Proz. C, 6,99 Proz. H, 16,11 Proz. N, 1,70 Proz. S, 22,95 Proz. O. Die Zus. zeigt also nur wenig Unterschied gegen das Ovalbumin. Die spez. Drehung konnte nur indirekt ermittelt werden.  $[\alpha]_D = -36^{\circ}21'$  bis 39°. *Ovomucoid* findet sich in den späteren Fraktionen

<sup>1)</sup> Amer. Chem. Soc. J. 22, 422—450.

und verursacht hauptsächlich das steigende Drehungsvermögen und den größeren Schwefelgehalt dieser Zus.: 49,02 Proz. C, 6,45 Proz. H, 12,71 Proz. N, 2,38 Proz. S, 29,44 Proz. O.  $[\alpha]_D = -61^{\circ}38'$ . P. R.

Thomas B. Osborne und George F. Campbell. Die Proteide des Eidotters<sup>1)</sup>. — Kochsalzlagg. lösen aus Eidotter eine beträchtliche Menge von Eiweißsubstanz, die die Eigenschaften der Globuline hat, da sie durch Dialyse oder Verdünnung aus ihren Lagg. gefällt wird. Diese besteht aus einer Mischung von Verbb. eines Eiweißkörpers mit Lecithin. Verschiedene Präparate dieser Verbb., *Lecithinnucleovitellin* genannt, enthalten 15 bis 30 Proz. Lecithin. Dies Lecithin läßt sich nicht durch Ä., leicht jedoch mit A. extrahieren. Das darin unl. lecithinfreie Prod. hat eine konstante Zus.: 51,24 Proz. C, 7,16 Proz. H, 16,38 Proz. N, 1,04 Proz. S, 0,94 Proz. P, 23,24 Proz. O. Bei der Digestion mit Pepsin liefert die Substanz *Paranuclein* von verschiedener Zus. — Wenn die Analysen des Nucleovitellins und des Paranucleins von Phosphorsäure frei berechnet werden, so ist die Zus. für den organischen Teil aller dieser Präparate so nahe dieselbe, daß daraus ersichtlich ist, daß das Protein und das Nuclein beide Verbb. eines und desselben Proteidkörpers, des Vitellins mit Phosphorsäure (vielleicht  $H_3PO_4$ ,  $H_2P_2O_9$ ) oder einer sehr einfachen organischen Phosphorsäure sind. Die mittlere Zus. frei von  $H_3PO_4$  berechnet: 52,71 Proz. C, 7,46 Proz. H, 16,64 Proz. N, 1,05 Proz. S, 22,14 Proz. O. P. R.

Georg Lebbin. Über die Verteilung der Nährstoffe in den Hühnereiern<sup>2)</sup>. — Das mittlere Gewicht eines Hühnereies beträgt 50,5 g, der Schale 5,5 g, des Dotters 15,5 g und des Weißeies 29,5 g. Das Weißei enthält 86,61 Proz.  $H_2O$ , 10,93 Proz. Proteine, 0,14 Proz. Fett, 0,71 Proz. Asche (0,22 Proz.  $P_2O_5$ , 0,004 Proz. Fe), das Gelbe enthält 47,53 Proz.  $H_2O$ , 17,45 Proz. Proteine, 33,32 Proz. Fett, 1,67 Proz. Asche (1,43 Proz.  $P_2O_5$ , 0,026 Proz. Fe). Auf wasserfreie Substanz berechnet sind im Weißei 81,60 Proz. Proteine, 1,04 Proz. Fett, 5,27 Proz. Asche (1,65 Proz.  $P_2O_5$ , 0,03 Proz. Fe) und im Gelbe 32,25 Proz. Proteine, 63,51 Proz. Fett, 3,18 Proz. Asche (2,72 Proz.  $P_2O_5$ , 0,05 Proz. Fe) enthalten. Die mittlere Zus. eines Hühnereies beträgt demnach 10,89 Proz. Schale, 65,19 Proz.  $H_2O$ , 11,76 Proz. Eiweißstoffe, 10,3 Proz. Fett und 0,93 Proz. Aschenbestandteile. Tr.

Felix Seyfert in Hamburg. Verfahren zur Konservierung von Eiern. [D. R.-P. Nr. 110862]<sup>3)</sup>. — Die Eier werden zerschlagen und *Eiweiß* und *Eigelb* gemeinsam oder getrennt zum Gefrieren gebracht und im gefrorenen Zustande aufbewahrt. Ott.

A. Panormow. Einwirkung von verdünnten Säuren, Alkohol und Erwärmen auf Albumin<sup>4)</sup>. — Wie der Vf. nachgewiesen hat<sup>5)</sup>, befinden sich im Hühnereiweiß zwei Eiweißverbb., *Albumin* und *Albuminin*, und zwar wahrscheinlich in gleichen Mengen. Die Zus. des Albuminins läßt sich durch die Formel  $C_{144}H_{225}O_{60}N_{37}S_3$  ausdrücken. Seine Verb. mit HCl hat die Zus.  $C_{144}H_{225}O_{60}N_{37}S_3 \cdot 3HCl$ . Dieses Verhältnis ändert sich

<sup>1)</sup> Amer. Chem. Soc. J. 22, 413—422. — <sup>2)</sup> Zeitschr. öffentl. Chem. 6, 148—149. — <sup>3)</sup> Patentbl. 21, 852. — <sup>4)</sup> J. russ. phys.-chem. Ges. 32, 249—252. — <sup>5)</sup> Daselbst 31, 555; JB. f. 1899, S. 2552.

nicht, wenn man die Einw. der Säure auf ein Minimum zurückführt. Je nach der Natur der Säure variiert das Verhältnis von Albumin zu der Zahl der Säuremoll., z. B.: 2 Albumine 5 HBr, Albumine 2 H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>. Bei der Einw. von Methyl-, Äthylalkohol auf Albumin, ebenso beim Erwärmen seiner wäss. Lsgg. ändert sich die prozentische Zus. desselben nicht, wohl aber seine Löslichkeit in W. Das erklärt der Vf. durch Poly- und Depolymerisation des Albumins unter dem Einfluß dieser Agenzien. Vf. glaubt noch, daß auch bei gewöhnlicher Temperatur verd. Säuren das Albumin poly- und depolymerisieren. *Luc.*

L. Maillard. Über ein kristallisiertes Fibrin<sup>1)</sup>. — Vf. hat früher einen kristallisierten Eiweißkörper beschrieben, der sehr nahe verwandt, wenn nicht identisch mit Fibrin ist<sup>2)</sup>. Die Einwände von Dzierzowski<sup>3)</sup> sucht nun Vf. in dieser Mitteilung zu entkräften. Allerdings enthält das kristallisierte Fibrin Calciumpalmitat und -stearat beigemischt. Daß durch 14tägiges Kochen mit A. das kristallinische Fibrin in eine amorphe Substanz verwandelt wird, ist nicht überraschend. Vf. hält an der Existenz eines Fibrins, das die Struktur und alle für den kristallinischen Zustand charakteristischen Eigenschaften hat, fest, wenn es auch nicht die geometrischen Konturen großer Kristalle besitzt. *P. R.*

Carlo Besana. Die Fabrikation des Caseins zum technischen Gebrauch<sup>4)</sup>. — Magermilch auf Casein zu verarbeiten empfiehlt sich wegen der großen Klebekraft alkalischer Caseinlsgg. Die zentrifugierte Milch wird, auf 55° erhitzt, mit 3 Prom. gewöhnlicher HCl versetzt; das abgeschiedene Casein wird nach dem Waschen mit W. ausgepreßt und zerkleinert. Das so bereitete Casein enthält 60 Proz. W. Magermilch liefert etwa 8,5 Proz. wasserhaltiges, 3,5 Proz. trockenes Casein. *P. R.*

Erwin Kobrak. Beiträge zur Kenntnis des Caseins der Frauenmilch<sup>5)</sup>. — 1. *Eine neue Methode zur Darstellung von Frauencasein.* Vf. versetzt zur Ausfällung des Frauencaseins die mittels Centrifugierens von Fett befreite Milch mit  $\frac{1}{10}$  n-Essigsäure ( $\frac{1}{5}$  ihres Vol.) und dialysiert 5 Tage gegen täglich gewechseltes Chlf.-W. Der dekantierte und filtrierte Niederschlag wird mit sehr wenig Essigsäure versetztem W., A., Ä. gewaschen und im Soxhletapp. völlig entfettet. 2. *Eigenschaften des dargestellten Frauencaseins.* Dem Casein ist durch 10 Proz. NaCl-Lsg. ein geringer Teil eines eiweißartigen Körpers zu entziehen. Wie Kuhcasein wird das Frauencasein aus alkalischen Lsgg. durch Säuren gefällt, und zwar in gallertigen, nicht derben Flocken. Ist ll. in überschüssiger Salz- und Phosphorsäure. Bei der Verdauung mit Pepsin-HCl scheidet sich — ebenso wie beim Kuhcasein — Paranuclein aus. Wiederholt umgefälltes Frauencasein stimmt in seinen Eigenschaften mit denen des Kuhcaseins überein, daher glaubt Vf., daß der als Frauencasein bezeichnete Körper eine Verb. eines dem Kuhcasein ähnlichen Nucleoalbumins mit einem basischen Eiweißkörper (vielleicht einem Protamin oder Histon) ist. *P. R.*

<sup>1)</sup> Compt. rend. 130, 192—194. — <sup>2)</sup> Dasselbst 128, 373; vgl. JB. f. 1899, S. 2557. — <sup>3)</sup> Zeitschr. physiol. Chem. 28, 65; vgl. JB. f. 1899, S. 2557. —

<sup>4)</sup> Staz. sperim. agrar. ital. 32, 628—633; Ref. Chem. Centr. 71, I, 634. —

<sup>5)</sup> Pfügers Arch. 80, 69—85; Ref. Chem. Centr. 71, I, 1134.

M. Riegel und Joh. Ad. Rose in Köln a. Rh. Verfahren zur Herstellung wasserlöslicher Caseinverbindungen. [D. R.-P. Nr. 106963]<sup>1)</sup>. — Läßt man *Casein* und salicylsäure Salze bei Ggw. von indifferenten Fl. aufeinander einwirken, so erhält man wasserl. Verbb., welche wegen ihrer schnellen Resorbierbarkeit und geringen Reizwirkung auf die Magenschleimhaut therapeutische Verwendung finden sollen. *Oett.*

„Nutricia“, Gesellschaft für Herstellung von Kindermilch nach Prof. Backhaus, Opdenhoff u. Co., in Berlin. Verfahren zur Gewinnung wasserlöslicher Caseinverbindungen mittels citronensäurer Salze. [D. R.-P. Nr. 115958]<sup>2)</sup>. — Man zerreibt *Milchcasein* in feuchtem Zustande mit Trinatriumcitrat, ev. unter Beigabe von  $\text{NaHCO}_3$  oder  $\text{Na}_3\text{PO}_4$  und trocknet das Prod. *Oett.*

Knoll u. Co. in Ludwigshafen a. Rh. Verfahren zur Darstellung von Salzen einer phosphor- und stickstoffhaltigen organischen Säure aus Casein. [D. R.-P. Nr. 114273]<sup>3)</sup>. — *Casein* wird mit Pepsinsalzsäure digeriert, das Filtrat mit  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  neutralisiert und mit Eisenammoniakalaun versetzt. Die beim Erhitzen der Lsg. gefällte Eisenverb. der „*Caseinsäure*“ wird filtriert, ausgewaschen und getrocknet. Das Prod. ist unl. im Magensaft, wohl aber löst es sich im Darms. Durch Behandlung der Eisenverb. mit  $\text{NH}_3$ - oder  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ -Lsg. erhält man das  $\text{NH}_4$ - oder Na-Salz der Caseinsäure. *Oett.*

Chemische Fabrik auf Aktien (vorm. E. Schering) in Berlin. Verfahren zum Unlöslichmachen von Casein, Albumosen und den flüssigen Umwandlungsprodukten des Leims und der Gelatine. [D. R.-P. Nr. 107637]<sup>4)</sup>. — Durch Behandeln mit Formaldehyd nach dem Verfahren des Patents Nr. 99509<sup>5)</sup> können auch *Casein*, *Albumosen* und die fl. Umwandlungsprodd. des *Leims* und der *Gelatine* unl. gemacht werden. Die erhaltenen Prodd. sollen in Form von Schichten bzw. Überzügen zu technischen Zwecken, z. B. in der Photographie, in der Verbandstofftechnik usw., Verwendung finden. *Oett.*

Adolf Spitteler in Prien, Oberbayern. Verfahren zur Herstellung von durchsichtigen Massen aus Casein. [D. R.-P. Nr. 115681]<sup>6)</sup>. — Caseinlsg. oder ungelöstes Casein in Ggw. von W. wird mit einem solchen Überschuß von Ätzalkali versetzt, daß eine Abscheidung der undurchsichtigen Teilchen eintritt. Aus der klaren Lsg. (nach erfolgter Entfernung der undurchsichtigen Teilchen) wird das Casein abgeschieden und in beliebiger Weise weiter verarbeitet. *Oett.*

Luigi Chialiva und Jules Dupont in Ecouer. Verfahren zur Herstellung eines Fixatifs. [D. R.-P. Nr. 113915]<sup>7)</sup>. — Man löst entweder *Casein* in Methylalkohol oder setzt zu einer wäss. Caseinboraxlsg. acetonfreien absoluten Methylalkohol zu und trennt die Lsgg. nach längerem Stehen von den Abscheidungen. Das Fixatif trocknet sehr rasch und glänzt nicht. *Oett.*

Ivar Bang. Bemerkungen über das Nucleohiston<sup>8)</sup>. — Lilienfeld hat aus dem Wasserextrakt der Thymusdrüse und der isolierten

<sup>1)</sup> Patentbl. 21, 216. — <sup>2)</sup> Dasselbst, S. 1583. — <sup>3)</sup> Dasselbst, S. 1432. —

<sup>4)</sup> Dasselbst, S. 217. — <sup>5)</sup> Dasselbst 19, 794; vgl. JB. f. 1898, S. 2648. —

<sup>6)</sup> Patentbl. 21, 1575. — <sup>7)</sup> Dasselbst, S. 1355. — <sup>8)</sup> Zeitschr. physiol. Chem. 30, 508—519.

Lymphzelle durch Fällung mit Essigsäure einen Niederschlag erhalten, den er *Nucleohiston* nennt. Nach Ansicht des Vf. gibt es jedoch kein *Nucleohiston*. Zunächst muß, um ein nucleoproteidfreies *Nucleohiston* darzustellen, die Thymus erst mit 0,9% iger NaCl-Lsg. erschöpft werden. Das wäss. Extrakt enthält nach Vf. Histon, Nucleinsäure und Nucleoproteid, und setzt man Essigsäure dazu, so bekommt man einen Niederschlag, der aus diesen Körpern (= das „*Nucleohiston*“ von Lilienfeld) besteht. Wird nun das „*Nucleohiston*“ mit 0,8% iger HCl extrahiert, so geht das Histon in Lsg. und das „Nucleoproteid + Nucleinsäure (= das „Leukonuclein“ von Lilienfeld) bleibt zurück. P. R.

A. Kossel. Bemerkungen zu der vorhergehenden Abhandlung des Herrn Ivar Bang<sup>1)</sup>. — Bang vermennt die Frage nach der Existenz des *Nucleohistons* mit der Frage nach dem präformierten Vorkommen in der Zelle. Ob das *Nucleohiston* in der Zelle präformiert ist oder nicht, bleibt nach den Untersuchungen von Bang ebenso unentschieden wie vorher. P. R.

Richard Leipziger. Über Stoffwechselversuche mit Edestin<sup>2)</sup>. — Der Versuchshund assimilierte bei den Fütterungsversuchen mit Edestin und Phosphaten eine viel geringere Menge Phosphor als in den Versuchen von Steinitz<sup>3)</sup>, bei denen Vitellin verfüttert wurde. Der größte Teil des mit der Nahrung eingeführten Ca wurde resorbiert und zurückgehalten; geringer war hingegen die Resorption des Magnesiums. Die zurückgehaltene Ca-Menge war jedoch größer, als es der zurückgehaltene Ca-Menge entspricht, wenn Ca und P zur Bildung der Knochensubstanz verwendet wäre. P. R.

E. Merck in Darmstadt. Herstellung von Tuberkulose toxin durch fraktionierte Auslaugung von Tuberkelbazillen. [D. R.-P. Nr. 108 593]<sup>4)</sup>. — Um eine möglichst große Ausbeute an *Tuberkulose toxin* zu erhalten, ohne dabei das Toxin durch Anwendung hoher Temperaturen zu schädigen, werden entfettete, von Mucin befreite, zerkleinerte Tuberkelbazillen mit einem Auslaugungsmittel, z. B. W., zunächst stundenlang bei 35° behandelt, dann die Fl. abgossen, der Rückstand neuerlich stundenlang mit dem Lösungsmittel bei 40° behandelt, die Fl. wieder abgossen und so weiter fortgefahren, bis die Temperatur von 100° erreicht ist. Sämtliche Auszüge werden vereinigt und in der Kälte bei Luftleere konz. Oett.

Emil Behring und W. G. Ruppel in Marburg. Verfahren zur Herstellung einer hochgiftigen und immunisierenden Substanz aus Tuberkelbazillen bzw. Tuberkelbazillenkulturen. [D. R.-P. Nr. 108 516]<sup>5)</sup>. — Mucinfrei gewaschene, getrocknete und zerkleinerte Tuberkelbazillen werden mit W. ausgelaugt. Aus der durch Centrifugieren von den Bazillen getrennten Fl. fällt Essigsäure oder eine Mineralsäure *tuberkulinsäures Tuberkulosamin*. Aus dem Filtrat dieser Fällung wird durch HCl-haltigen A. *Tuberkulinsäure* gefällt. Das tuberkulinsäure Tuberkulosamin wird durch verd. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> in das Sulfat übergeführt, welches, mit Hilfe von Barytwasser zers., das *Tuberkulosamin* liefert. Werden die mit W. bereits extrahierten Bazillen mit sehr verd. Sodalsg. ausgelaugt und die Lsg.

<sup>1)</sup> Zeitschr. physiol. Chem. 30, 520—522. — <sup>2)</sup> Pfügers Arch. 78, 402—422; Ref. Chem. Centr. 71, I, 210. — <sup>3)</sup> Pfügers Arch. 72, 75. — <sup>4)</sup> Patentbl. 21, 452. — <sup>5)</sup> Daselbst, S. 452.

mit essigsäurehaltigem A. versetzt, so fällt eine *Eiweißverb.* der *Tuberkulinsäure* (tuberkulinsaures Albumin) aus. Die immunisierende bzw. giftige Wirkung der drei Substanzen wächst in der Reihenfolge: Säure, Salz, Base.

*Oett.*

### Nucleoproteide. Hämoglobin. Blut.

P. A. Levene. Über die Bereitung von Nucleinsäuren<sup>1)</sup>. — Vf. behandelt bei seiner Methode frische Gewebe, Nucleoproteide sowohl als auch Paranucleoproteide mit starkem Alkali (5%iges NaOH oder 8%iges NH<sub>3</sub>) und läßt 1 bis 2 Stdn. an einem kühlen Orte stehen. Diese *Lsg.* oder Mischung neutralisiert man dann langsam mit Essigsäure, so daß die Temperatur beim Zugeben der Säure nicht zu hoch steigt, was auch durch Eiszusatz vermieden werden kann. Ist die Mischung nur noch schwach alkalisch, so gibt man eine gesättigte Pikrinsäurelsg. zu, bis die Fl. neutral oder nahezu neutral ist, macht hierauf mit Essigsäure stark sauer, läßt einige Zeit stehen und gibt zur filtrierten Fl. so lange 95%igen A., bis noch eine Fällung entsteht. Diese Fällung ist *Nucleinsäure*. Die Pikrinsäure beseitigt die Proteinsubstanzen. In Abwesenheit von Acetaten kann Nucleinsäure durch A. nicht gefällt werden.

*Tr.*

Thomas B. Osborne und George F. Campbell. Die Nucleinsäure des Weizenembryos und seine Proteinverbindungen<sup>2)</sup>. — Der Embryo des Weizenkorns enthält: 1. *Eine Nucleinsäure* in beträchtlicher Menge. Sie ist unl. in W., gibt mit Eiweißsubstanzen l. wie unl. Verb., liefert bei der Hydrolyse Guanin, Adenin, Phosphorsäure und andere noch nicht definierte Substanzen. Zus.: 36,48 Proz. C, 4,48 Proz. H, 16,17 Proz. N, 8,96 Proz. P, 33,91 Proz. O. Die Säure ist mit keiner bisher beschriebenen Nucleinsäure identisch. Bei der Hydrolyse liefert sie keine Art von Zucker. Sie unterscheidet sich von Bangs Guanilsäure scharf durch das in W. l. K-Salz und durch das Verhältnis des P zu N (1:4 statt 1:5). 2. *Leukosin*, ein Albumin (etwa 10 Proz. des Embryos) ist früher vom Vf. in kleinen Mengen im ganzen Korn des Weizens, des Roggens, der Gerste und reichlich im Malz gefunden worden. Es scheidet sich als flockiger Niederschlag aus dem schwach sauren wäss. Extrakt aus beim Erwärmen auf 52°, doch nicht vollständig, da  $\frac{1}{3}$  desselben erst bei 65 bis 100° erhalten wird. — Bei Sättigen der wäss. Extrakte des Kornes mit NaCl scheidet sich das Leukosin als in W. ll. Verb., aus dem Extrakt des Embryos als in W. unl. Verb. mit etwa 30 Proz. Nucleinsäure. Aus dieser letzten Fällung entzieht verd. Salzlsg. eine kleine Menge von fast P-freiem Proteid von derselben Zus. als Leukosin. Durch Dialyse des wäss. Extrakts gegen W. wird fast alles Leukosin ausgeschieden, nicht wie ein Globulin, sondern mit etwa 20 Proz. Nucleinsäure. Zus. (berechnet auf die nucleinsäurefreie Substanz): 52,65 Proz. C, 7,04 Proz. H, 16,43 Proz. N, 1,32 Proz. S, 22,56 Proz. O. 3. *Ein Globulin* durch Dialyse und durch Verdünnung gefällt. Ausbeute etwa 5 Proz. des Embryos. Die *Lsg.* desselben in 16%iger NaCl-

<sup>1)</sup> Amer. Chem. Soc. J. 22, 329—331. — <sup>2)</sup> Dasselbst, S. 379—409.



Lsg. trübt sich bei 87° und flockt bei 90° aus. Dieses Globulin enthält noch 6 bis 17 Proz. Nucleinsäure. Zus. (berechnet auf nucleinsäurefreie Substanz): 51,57 Proz. C, 7,07 Proz. H, 18,6 Proz. N, 0,65 Proz. S, 22,11 Proz. O. Edestin enthält  $\frac{1}{3}$  S mehr. 4. *Proteose*, durch Sättigung des globulin- und albuminfreien wäss. Extrakts mit NaCl gewonnen. Zus.: 49,94 Proz. C, 6,80 Proz. H, 17,08 Proz. N, 1,24 Proz. S, 24,94 Proz. O. 5. *Proteose*, l. in gesättigter NaCl-Lsg., gefällt durch A. aus der durch Dialyse vom Salz befreiten Lsg. Zus.: 48,65 Proz. C., 6,75 Proz. H, 16,68 Proz. N, 1,10 Proz. S, 26,82 Proz. O. Beide Proteosen bilden etwa 3 Proz. des Embryos. Ungefähr  $\frac{1}{3}$  des Gesamtstickstoffs wird durch W. und Salzlsgg. dem Embryo nicht entzogen. Dieser N ist von P begleitet und gehört wohl meistens unl. Verbb. von Nucleinsäure und von Proteiden an. — Die P-haltigen Präparate von Globulin und Leukosin geben bei der Digestion mit Pepsin-HCl Nucleinsäure im Verhältnis des in ihnen enthaltenen Phosphors. — Die Proteide des Embryos unterscheiden sich von denen des ruhenden Endosperms durch die Leichtigkeit, mit der sie Veränderungen unterliegen. Diese rühren von der Verteilung der Säuren zwischen dem Protein und anderen basischen Moll. her, so daß in den Extrakten des Embryos Verbb. entsprechend den verschiedenen Bedingungen mit verschiedenem Säuregehalt sich bilden. Vf. hat gezeigt, daß Globulin, Edestin mit einem, mit zwei und auch noch mit einer noch größeren Anzahl von Säuremolekülen kristallinische Verbb. eingehen kann. Es ist Grund vorhanden, anzunehmen, daß alle natürlichen Proteinsubstanzen ähnliche Verbb. bilden, d. h. daß die Proteine mehrsaurige Basen sind, und daß der saure Charakter, den die Proteide zeigen, auf die Säuren zurückzuführen ist, die an die Proteinmoleküle in ähnlicher Weise gebunden sind wie in den Salzen der Purinbasen. Dieser Ansicht entsprechend, kann man zwischen Nucleinen und Nucleoproteiden nicht scharf unterscheiden, indem die ersteren nur eine größere Anzahl von Nucleinsäuremolekülen zu einem Proteinmolekül vereinigt enthalten. Daß der Weizenembryo wirklich dieselben Nucleinsäureverbb. enthalte, wie sie aus den Extrakten isoliert wurden, ist sehr unwahrscheinlich. Nur der Schluß kann gezogen werden, daß der Embryo die verschiedenen beschriebenen Proteinsubstanzen enthält zusammen mit Nucleinsäure, und diese entsprechend verschiedenen Bedingungen eine Anzahl von verschiedenen Verbb. bilden.

P. R.

Alberto Ascoli. Über den Phosphor der Nucleinstoffe<sup>1)</sup>. — Vf. suchte zu entscheiden, ob die *Nucleinsäuren* den Phosphor als Metaphosphorsäure enthalten. Zu diesem Behufe wird *Nuclein* bzw. das *Paranuclein* durch konz. NaOH gespalten, die Lsg. mit W. verd. und mit so viel FeCl<sub>3</sub> gefällt, daß die Fl. zu einem nicht allzu dicken Brei wird. Das in dieser Weise aus 350 g Leukonuclein hergestellte hellgelbe Filtrat wurde mit dem  $1\frac{1}{2}$  fachen Vol. einer Mischung von konz. HCl und 85 % igem A. gefällt. Der entstandene Niederschlag wird mit A. und Ä. getrocknet, mehrmals mit W. extrahiert, die filtrierten Extrakte fällt man durch salzsauren A. Die Ausbeute an diesem Prod. betrug über 3 g, es war l. in W. und die Analyse charakterisierte es als eine Nuclein-

<sup>1)</sup> Zeitschr. physiol. Chem. 31, 156—160.

säure mit 9,49 Proz. P. Es war nicht möglich, daraus ein P-reicheres Präparat zu gewinnen. Weiterhin ergab sich, daß Leukonuclein keinen in Form von Metaphosphorsäure gebundenen P enthält. — Zu demselben Resultat führte auch die Untersuchung des Caseins. P. R.

H. Stassano. Über die Verbindung der Nucleine mit Metallverbindungen, Alkaloiden und Toxinen<sup>1)</sup>. — Nach Sublimatvergiftung der Tiere befindet sich das Quecksilber in wirklicher Verb. mit den *Nucleinen*, aus welchen Quecksilber nur sehr langsam durch Schwefelammonium abgespalten wird. Ebenso liegen die Verhältnisse bei Vergiftung mit arseniger Säure für das Arsen. Auch Strychnin, dann Toxine, wie Ricin, ferner Tetanustoxin verbinden sich mit den Nucleinen. P. R.

Motonosuke Goto. Über die Lösung der Harnsäure durch Nucleinsäure und Thyminsäure<sup>2)</sup>. — Sowohl Thymin- als *Nucleinsäure* besitzen ein beträchtliches Lösungsvermögen für Harnsäure. Unter geeigneten Bedingungen wird fast die ganze Menge der Harnsäure durch Nucleinsäure in Lsg. gehalten. Ist das Verhältnis zwischen Nucleinsäure oder *Thyminsäure* einerseits und der Harnsäure andererseits ein günstiges, so wird die Ausscheidung der Harnsäure, falls sie überhaupt eintritt, erheblich verzögert. P. R.

Karl Schwickerath in Detroit, Michigan, V. St. A. Verfahren zur Reinigung von aus Hefe hergestellter Rohnucleinsäure. [D. R.-P. Nr. 113164]<sup>3)</sup>. — Aus der Rohnucleinsäure wird die hartnäckig anhaftende schleimige braune Verunreinigung auf einfache Weise entfernt durch vorsichtige Oxydation mit  $\text{KMnO}_4$  in neutraler oder schwach alkalischer Lsg.; dieselbe bildet mit ausgeschiedenem Manganoxydhydrat eine unl. Verb., welche durch Filtration leicht abgeschieden werden kann. Aus dem Filtrat kann man die *reine Nucleinsäure* z. B. mit angesäuertem A. ausfällen. Oett.

Léon Herlant. Untersuchungen über die Nucleinsäure aus unreifer Lachsmilch, aus Kalbthymus und aus Hefe<sup>4)</sup>. — I. *Nucleinsäure aus unreifer Lachsmilch*. Aus unreifer Lachsmilch wird nach dem Kupfer-Kaliverfahren die Verb.  $\text{C}_{40}\text{H}_{51} \cdot \frac{8}{10} \text{Cu} \cdot 2\frac{1}{10} \text{N}_{14} \text{O}_{16} \cdot 2 \text{P}_2 \text{O}_5 + 8\frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$ , mittels Kaliumacetat die Verb.  $3(\text{C}_{40}\text{H}_{50} \text{Cu}_3 \text{N}_{14} \text{O}_{16} \cdot 2 \text{P}_2 \text{O}_5 + 4 \text{H}_2\text{O}) + 7(\text{C}_{40}\text{H}_{52} \text{Cu}_2 \text{N}_{14} \text{O}_{16} \cdot 2 \text{P}_2 \text{O}_5 + 2 \text{H}_2\text{O}) + 3(\text{C}_5\text{H}_5 \text{N}_5)$  erhalten. Daraus die kupferfreie Nucleinsäure berechnet:  $\text{C}_{40}\text{H}_{56} \text{N}_{14} \text{O}_{16} \cdot 2 \text{P}_2 \text{O}_5$ . — II. *Nucleinsäure aus Thymus*. Mittels des Cu-K-Verfahrens nach vorheriger Verdauung mit Magensaft wurde erhalten:  $3(\text{C}_{40}\text{H}_{52} \text{Cu}_2 \text{N}_{14} \text{O}_{16} \cdot 2 \text{P}_2 \text{O}_5) + 2(\text{C}_{40}\text{H}_{50} \text{Cu}_3 \text{N}_{14} \text{O}_{16} \cdot 2 \text{P}_2 \text{O}_5)$ ; mittels Kaliumacetat  $2(\text{C}_{40}\text{H}_{52} \text{Cu}_2 \text{N}_{14} \text{O}_{16} \cdot 2 \text{P}_2 \text{O}_5) + 2(\text{C}_{40}\text{H}_{50} \text{Cu}_3 \text{N}_{14} \text{O}_{16} \cdot 2 \text{P}_2 \text{O}_5) + \text{C}_5\text{H}_5 \text{N}_5 + 4 \text{H}_2\text{O}$ , woraus die Nucleinsäure berechnet:  $\text{C}_{40}\text{H}_{50} \text{N}_{14} \text{O}_{16} \cdot 2 \text{P}_2 \text{O}_5$ . — III. *Nucleinsäure aus Hefe*. Die Myconucleinsäure gibt als Spaltungsprod. Guanin, Adenin und eine Kupferoxyd reduzierende Substanz. P. R.

Alberto Ascoli. Über ein neues Spaltungsprodukt des Hefenucleins<sup>5)</sup>. — Aus Thymusnuclein konnte Vf. nach einer im wesent-

<sup>1)</sup> Compt. rend. 131, 72–74. — <sup>2)</sup> Zeitschr. physiol. Chem. 30, 473–477. —

<sup>3)</sup> Patentbl. 21, 1280. — <sup>4)</sup> Arch. experim. Pathol. u. Pharmakol. 44, 148–159; Ref. Chem. Centr. 71, I, 870. — <sup>5)</sup> Zeitschr. physiol. Chem. 31, 161–164.

lichen mit der Jonesschen <sup>1)</sup> übereinstimmenden Methode größere Mengen ganz reinen Thymins darstellen. Das in derselben Weise aus *Hefenuclein* gewonnene Prod. verhält sich gegen  $\text{AgNO}_3$  und Phosphorwolframsäure ähnlich wie Thymin, kristallisiert jedoch fast ausschließlich in rosettenförmig angeordneten Nadeln, sublimiert nicht so leicht unzersetzt wie Thymin, ist in heißem W. l., in kaltem ziemlich schwer l. Fast unl. in A. und Ä., ll. in  $\text{NH}_3$ , bildet keine Verbb. mit  $\text{HCl}$  noch mit  $\text{HNO}_3$ ; aus wäss. Lsg. wird sie durch Quecksilbernitrat niedergeschlagen. Die empirische Zus.  $\text{C}_4\text{H}_4\text{N}_2\text{O}_2$  entspricht der des *Uracils*. Den Beweis, ob wirklich Uracil vorliegt, müssen weitere Versuche lehren. P. R.

S. Metalnikoff. Studien über das Spermatoxin <sup>2)</sup>. — Vf. beschäftigte sich mit einem für Meerschweinchensperma giftigen Serum. P. R.

Heinrich Struve. Zur Bedeutung der Florenceschen Reaktion <sup>3)</sup>. — Die von Florence (1895) beschriebene Jod-Jodkalium-Rk. zur Konstatierung von Spermaflecken <sup>4)</sup> kommt allen denjenigen Stoffwechselprodd. zu, die zur Gruppe des Cholins gehören, wie z. B. Cholin, Betain, Neurin, Muscarin usw. Zur Prüfung einer Substanz werden einige Tropfen der wäss. Lsg. derselben, auf einem Objektglas bei  $100^\circ$  eingetrocknet, mit einer starken Lsg. von J in JK (6 Tle. JK, 2 Tle. J und 100 Tle. W.) versetzt und bei 70 facher Vergrößerung unter dem Mikroskop betrachtet. Bei Ggw. einer cholinartigen Substanz zeigen sich nach einigen Augenblicken braunschwarz tingierte, feine Kristalle. Bei negativem Resultat muß der Versuch unter Zusatz von verd.  $\text{HCl}$  wiederholt werden. Wirklicher Samenfleck gibt sofort, Nasensekret und Eigelb erst nach Behandlung mit  $\text{HCl}$  die Kristalle. Um diese aus Blut zu erhalten, muß man dasselbe durch A. unter Zusatz von  $\text{HCl}$  fällen. Im Eiweiß konnte Ggw. von Cholin nicht nachgewiesen werden. Durch die Florencesche Rk. können auch im Pflanzenreich cholinartige Stoffwechselprodd. nachgewiesen werden. Die Rk. war positiv bei weißem und schwarzem Senf, Mutterkorn, Hyazinthen-, Rosen-, Lindenblättern und -blüten, Champignons, *Penicillium glaucum*, Erdbeeren, Kirichen, verschiedenen Teesorten, Mehl, Blättern, Stengeln, Ranken von Reben, Weintrauben. Negativ war sie bei Kaffeebohnen und Cokablättern. Über die Zus. und die Eigenschaften der Kristalle weiß man nur wenig. Die Kristalle nehmen unter dem Mikroskop nach und nach an Größe zu, bis zu einem Maximum, dann beginnt augenblicklich ihr Zerfall durch Verflüssigung. Trocknet man das Präparat nach dem Verschwinden der Kristalle an der Luft ein und gibt das Reagens wieder hinzu, so treten die früheren Kristalle in unveränderter Form wieder hervor, um kurz darauf wieder zu verschwinden. Bei Zusatz von Jodsäure halten sich die Kristalle jedoch 10 Tage. P. R.

Adolf Jolles in Wien. Verfahren zur Darstellung einer eisenhaltigen Nucleinverbindung aus Blut. [D. R.-P. Nr. 112933] <sup>5)</sup>. — Eine auf bekannte Art gewonnene Blutfarbstofflsg. wird mit dem gleichen Vol. 10 % iger  $\text{HCl}$  oder entsprechend konz. organischer Säure versetzt.

<sup>1)</sup> Zeitschr. physiol. Chem. 29, 461. — <sup>2)</sup> Ann. Inst. Pasteur 14, 577—589; Ref. Chem. Centr. 71, II, 1031. — <sup>3)</sup> Zeitschr. anal. Chem. 39, 1—8. — <sup>4)</sup> Dr. Florence, Du sperme et des taches de sperme en médecine légale. Lyon 1897. — <sup>5)</sup> Patentbl. 21, 1110.

Der erhaltene, alles Fe in Form einer eiweißartigen Verb. enthaltende Niederschlag wird abfiltriert, mit A. gewaschen und im Vakuum getrocknet. Das Prod. ist l. in W. und verd. A., es hat einen schwach bitteren Geschmack und eine schwach saure Rk. Es soll allein oder mit anderen Arzneimitteln zusammen verwendet werden. *Oett.*

Max Oker-Blom. Tierische Säfte und Gewebe in physikalisch-chemischer Beziehung<sup>1)</sup>. — I. *Die elektrische Leitfähigkeit des Blutes.* Die verschiedenen untersuchten Leitfähigkeiten werden auf die Leitfähigkeit des Blutserums als Einheit bezogen („Physiologische Leitfähigkeit“). Die elektrische Leitfähigkeit für defibriniertes Rinderblut fand Vf. bei 25° zu 52,50 bis 70,89, für dessen Serum zu 114,40 bis 131,08, für defibriniertes Schweineblut zu 44,49 bis 51,51 und für dessen Serum zu 119,34 bis 126,77. Die Leitfähigkeit der Blutkörperchen ist demnach fast gleich Null. Verdünnen des Serums oder des Blutes mit W. steigert die physiologische Leitfähigkeit, da einerseits der beeinträchtigende Einfluß der Nichtelektrolyte, Eiweißkörper usw. verringert wird, andererseits das W. hydrolytische Spaltungen organischer Verb. und des Natriumcarbonats bewirkt. — Leitfähigkeit von Rinderblut stieg bei Erhöhung der Temperatur von 20 auf 25, 30, 35, 40° von 49,25 auf 52,87, 57,38, 62,70, 69,02. — Durch mehrtägiges Stehen dunkelrot gewordenen Blut hatte dieselbe elektrische Leitfähigkeit wie dasselbe mit Luft gesättigte Blut. *P. R.*

J. Hladík. Zur Kenntnis der Alkalescenzbestimmungen kleiner Blutmengen<sup>2)</sup>. — Die Alkalescenzbestimmung gelingt am besten, wenn man 0,1 ccm Blut nach Zusatz von 5 ccm 1%iger NaCl-Lsg. centrifugiert, das klare Serum abgießt, mit  $\frac{1}{50}$  n-HCl übertitriert und mit  $\frac{1}{50}$  n-NaOH gegen Lacmoid zurücktitriert. Die Bestimmung der Alkalescenz in den roten Blutkörperchen ist weniger verlässlich. Die Alkalescenz der Blutasche ist schon deshalb geringer als die des Blutes, da gewisse organische Verb. des Blutes in der Asche fehlen. Weitere Versuche ergaben, daß, wenn im Blute neben ungesättigten Phosphaten auch NaCl vorhanden ist, die Werte für die durch anorganische Verb. bedingte Alkalescenz, die in der Blutasche ermittelt werden kann, jedenfalls zu hoch ausfallen. *P. R.*

Waldvogel. Die Salkowskische Blutalkalescenzbestimmung<sup>3)</sup>. — Die im Titel erwähnte Bestimmung wird wie folgt ausgeführt: In das untere Schälchen des Schlösingschen App. bringt man 20 g  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ , 20 ccm W. und 10 ccm des zu untersuchenden Blutes, in das obere Schälchen 10 ccm n- $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Nach 5 Tagen wird die  $\text{H}_2\text{SO}_4$  zurücktitriert. Auf 100 ccm Blut berechnet, fand Vf. als Verbrauch an Alkali (NaOH) 368 bis 400 mg für Männer-, 302 bis 314 mg für Frauenblut. Parallelismus zwischen Temperatur und Alkalescenz besteht nicht. *P. R.*

E. Gley und P. Bourcet. Gegenwart von Jod im Blute<sup>4)</sup>. — Jod ist ein Bestandteil des Blutes. Vf. konnten nach der Methode von P. Bourcet<sup>5)</sup> aus Hundeblut 0,013 bis 0,112 mg Jod pro Liter finden.

<sup>1)</sup> Pfügers Arch. 79, 111—145; Ref. Chem. Centr. 71, I, 481. — <sup>2)</sup> Zeitschr. klin. Med. 39, 194—201; Ref. Chem. Centr. 71, I, 774. — <sup>3)</sup> Deutsche med. Zeitg. 26, 685—686; Ref. Chem. Centr. 71, II, 1156. — <sup>4)</sup> Compt. rend. 130, 1721—1724. — <sup>5)</sup> Dasselbst 128, 1120; vgl. JB. f. 1899, S. 411.

Dieses findet sich im flüssigen Teile des Blutes mit Proteinsubstanzen verbunden, also in einer ähnlichen Form wie in der Schilddrüse. Weitere Versuche sollen die Abhängigkeit des Jodgehaltes von der Ernährungsweise des Tieres, wie auch den Einfluß der Thyreoidektomie darauf feststellen.

P. R.

Adolf Jolles. Phosphometer, Apparat zur quantitativen Bestimmung des Phosphors im Blute für klinische Zwecke<sup>1)</sup>. — Mit einer Capillarpipette entnommenes Blut (0,1 ccm = 100 ccm) wird in einem Platintiegel mit 1 ccm einer 10 %igen Soda-Salpeterslg. eingedampft, der Rückstand bei 120 bis 150° getrocknet, mit 0,1 g der genannten Salzmischung (3:1) erwärmt und zum Schluß geschmolzen. Die Schmelze wird nach dem Erkalten in 1 ccm verd. HNO<sub>3</sub> (spez. Gew. 1,2) gelöst und mit dest. W. in einen Cylinder von 12 ccm Inhalt gespült und bis zur Marke aufgefüllt. In der Lsg. wird der Gehalt an P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> auf kolorimetrischem Wege in einem vom Vf. angegebenen App., dem „Phosphometer“, bestimmt. — Die Beleganalysen ergeben, daß im Blute gesunder Individuen der P-Gehalt zwischen 23,3 und 47,1 mg pro 100 ccm Blut schwankt. Weibliche Individuen enthielten ein relativ P-ärmeres Blut als männliche.

P. R.

Th. Rumpf und O. Schumm. Über eine durch Fütterung mit Ammonsulfat erzeugte chemische Veränderung des Blutes<sup>2)</sup>. — Eine 27 Pfund schwere Hündin erhielt vom 18. April 1896 bis zum 6. August desselben Jahres mit mehreren Unterbrechungen 660 g Ammonium sulfuricum, dann von Oktober 1897 an bis Juli 1899 an 4000 bis 5000 g desselben Salzes. Die Untersuchung des Blutes der getöteten Hündin ergab als hauptsächlichsten Befund eine Verarmung an freiem, bzw. organisch gebundenem Na mit gleichzeitiger Erhöhung des Chlornatrium- und des Calciumgehaltes und eine Verminderung des Wassergehaltes des Blutes.

P. R.

Richard Weigert. Über das Verhalten der in Äther löslichen Substanzen des Blutes bei der Digestion<sup>3)</sup>. — Blutkörperchen enthalten in Ä. l. Substanzen, deren Menge beim Stehen in Wärme abnimmt. Mit der Abnahme des Ätherextrakts geht eine Zunahme der in Ä. l. Säuren Hand in Hand. Die ersterwähnte in Ä. l. Substanz ist kein Fett.

P. R.

L. Lapicque und H. Gilardoni. Über den Eisengehalt des Pferdehämoglobins<sup>4)</sup>. — Der Eisengehalt des Pferdehämoglobins ist einerseits zu 0,45 bis 0,47 Proz., andererseits (von Linoffski) zu 0,335 Proz. angegeben. Vf. haben das Pferdehämoglobin nach zwei Verfahren, einmal ähnlich wie Jacquet, dann nach Hoppe-Seyler dargestellt und haben in dem nach der ersten Methode dargestellten Hämoglobin 0,29 bis 0,30 Proz. Fe ermittelt. Das nach dem zweiten, langsameren Verfahren erhaltene Prod. ergab 0,33 bis 0,34 Proz. Fe. Nach Ansicht der Vf. repräsentieren die ersten Zahlen jene Werte an Fe, die dem Gehalt des Hämoglobins, wie es im Blute vorkommt, entsprechen; das nach dem zweiten Verfahren dargestellte Prod. scheint bereits verändert zu sein. Das Kristallwasser bedingt nicht den Unter-

<sup>1)</sup> Wien. med. Wochenschr. 1899, Nr. 46 u. 47; Ref. Chem. Centr. 71, I. 486. — <sup>2)</sup> Zeitschr. physiol. Chem. 29, 249—256. — <sup>3)</sup> Pflügers Arch. 82. 86—100; Ref. Chem. Centr. 71, II, 921. — <sup>4)</sup> Compt. rend. 130, 1333—1335.

schied beider Prodd. Verschiedene Hämoglobine mit verschiedenem Fe-Gehalt sind im Blute nicht vorhanden.

P. R.

M. L. G. de Saint-Martin. Neue Untersuchungen über die Absorptionsfähigkeit des Hämoglobins für Sauerstoff und Kohlensäure<sup>1)</sup>. — Aus den in Tabellen niedergelegten Versuchsergebnissen schließt Vf., daß es unmöglich ist, namentlich in pathologischen Fällen, die Menge des Hämoglobins mittels der Messung der absorbierenden Kraft des Blutes zu bestimmen.

P. R.

Karl Ipsen. Ein weiterer Beitrag zum spektralen Blutnachweis<sup>2)</sup>. — Kalium acetic. purum in Verb. mit reinem destilliertem A. ist ein geeignetes Mittel zum Extrahieren des Blutfarbstoffs. Das Blutrot geht als alkalinisches Hämatin durch energisches Digerieren bei 38 bis 40° in Lsg. und läßt sich durch Reduktion mittels gelben Schwefelammoniums in Stokes red. Hämatin umwandeln. — Der Nachweis von verändertem Blut mit geröstetem  $\text{CuSO}_4$  bei Ggw. von reinem A. ist auch bei recenten Blutflecken anwendbar, wenn man dem  $\text{CuSO}_4$ -A. gleich anfänglich 1 bis 2 Tropfen reiner konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  zusetzt.

P. R.

M. Nencki und J. Zaleski. Untersuchungen über den Blutfarbstoff<sup>3)</sup>. — I. Die Äther des Hämins. Acethämin. Darst. In 1 Liter Eisessig wird pulveriges  $\text{NaCl}$ , bis bei Zimmertemperatur nichts mehr davon gelöst wird, eingetragen und die Lsg. auf dem Wasserbade auf 90 bis 95° erwärmt. Dem Eisessig wird nun frisches, defibriniertes Rinder- oder Pferdeblut zugesetzt, die Mischung auf 85 bis 90° erwärmt und filtriert. Nach 24 Stdn. wird die Essigsäure von den ausgeschiedenen Häminkristallen abgossen und werden die Kristalle mit W., dann mit 60 bis 70%igem A. gewaschen. Aus 100 Liter Eisessig und 20 Liter Blut 110 g Hämin erhalten. Umkristallisiert durch Auflösen in alkoh.  $\text{NH}_3$  oder in chininhaltigem Chlf. und Vermischen der Lsg. mit heißem Eisessig. — Zus.: 62,43 bis 62,58 Proz. C., 5,14 bis 5,49 Proz. H, 8,58 bis 8,66 Proz. N, 5,35 bis 5,64 Proz. Cl, 8,60 bis 8,77 Proz. Fe, entsprechend der Formel  $\text{C}_{32}\text{H}_{31}\text{O}_3\text{N}_4\text{ClFe}$ . Mikroskopisch dünne Blättchen und Säulchen des triklinen Systems, zeigen starken Pleochroismus, sind doppelbrechend, optisch-negativ. In verd. Alkalien,  $\text{NH}_3$ , Lsgg. organischer Basen ll. In verd. organischen und Mineralsäuren, Chlf., Ä., Aceton unl. Etwas l. in A. — Sintert gegen 240°, schm. selbst bei 300° nicht. — Das Acetyl ersetzt nicht einen Hydroxylwasserstoff, da das Acethämin gleich wie das Hämin von der Formel  $\text{C}_{32}\text{H}_{31}\text{O}_3\text{N}_4\text{ClFe}$  zwei freie Hydroxyle enthält, wie dies durch die Darst. des Mono- und des Diäthyläthers des Acethämins bewiesen wird. — Der Dimethyläther des Hämins. Darst.: Rohacethämin aus Pferdeblut wurde in chininhaltigem Chlf. in der Wärme gelöst und in kleinen Portionen auf je 10 ccm der Lsg. 50 ccm mit HCl gesättigter Methylalkohol zugesetzt. Beim langsamen Erkalten bilden sich wetzsteinförmige, zu Rosetten gruppierte Kristalle. Zus.: 63,86 bis 63,95 Proz. C, 5,55 bis 5,79 Proz. H, 8,53 bis 8,72 Proz. N, 5,04 bis 5,42 Proz. Cl, 8,57 bis 8,77 Proz. Fe. Methyl-

<sup>1)</sup> Compt. rend. 131, 506—509. — <sup>2)</sup> Vierteljahrsschr. f. ger. Med. und öffentl. Sanitätswesen 19, 1—9; Ref. Chem. Centr. 71, I, 688. — <sup>3)</sup> Zeitschr. physiol. Chem. 30, 384—435.

zahlen: 4,26 Proz., 4,12 Proz., 4,13 Proz.  $\text{CH}_3$ , entsprechend der Formel  $\text{C}_{32}\text{H}_{28}(\text{OCH}_3)_2\text{ON}_4\text{ClFe}$ . In wäss.  $\text{NH}_3$  oder  $\text{NaOH}$  unl. Bei  $300^\circ$  noch nicht geschmolzen. — *Die Äthyläther des Acethämins*. Darst. des *Monoäthyläthers*. Die weingeistige Lsg. des Blutfarbstoffs wird bis zum beginnenden Sieden erhitzt und mit erwärmter  $\text{HCl}$  (auf 1 Liter Lsg. 10 ccm  $\text{HCl}$ ) versetzt und in der Kälte stehen gelassen, worauf sich die Kristalle des Monoäthyläthers ausscheiden. Das Präparat ist nach Vff. identisch mit dem  $\beta$ -Hämin von Mörner. *Diäthyläther des Acethämins*: 4 g Acethämin und 4 g Chinin wurden in 200 ccm kalten  $\text{Chlf.}$  gelöst; andererseits 350 ccm absoluter A. und 35 ccm  $\text{HCl}$  (spez. Gew. 1,19) zum Kochen erhitzt und nach Zusatz von  $\text{Chlf.}$ -Lsg. noch 5 Min. lang beim Sieden erhalten. Nach mehreren Stunden scheiden sich Kristalle in sternförmig gruppierten Nadeln aus. Unl. in Alkalien, ll. in  $\text{Chlf.}$  Zus.: 64,18 bis 64,31 Proz. C, 5,65 bis 5,93 Proz. H, 7,94 bis 8,02 Proz. N, 8,13 bis 8,18 Proz. Fe, 4,98 bis 5,3 Proz. Cl,  $\text{C}_2\text{H}_5$ : 7,19 Proz., 7,93 Proz., 8,31 Proz., entsprechend der Formel  $\text{C}_{34}\text{H}_{31}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}_4\text{N}_4\text{ClFe}$ . — *Der Monoamyläther des Acethämins*: Darst. 5 g Acethämin, 5 g Chinin und 50 ccm W. wurden in 1 Liter Amylalkohol unter Erwärmen gelöst.  $\frac{1}{2}$  Liter der Lsg. wurde auf  $98^\circ$  erwärmt, mit 2 ccm  $\text{HCl}$  (spez. Gew. 1,124) versetzt und langsam erkalten gelassen. Reichliche Kristallisation von sechseckigen Tafeln. In  $\text{Chlf.}$  ll., weniger in Methyl-, Äthyl-, Amylalkohol. Sehr wl. in wäss.  $\text{NH}_3$ . Bei  $350^\circ$  noch nicht geschmolzen. Zus.: 64,71 bis 64,74 Proz. C, 6,09 bis 6,26 Proz. H, 7,63 bis 7,95 Proz. N, 7,96 Proz. Fe, 4,79 bis 4,81 Proz. Cl,  $\text{C}_6\text{H}_{11}$ : 8,35 Proz., 8,97 Proz., entsprechend der Formel  $\text{C}_{34}\text{H}_{32}(\text{C}_6\text{H}_{11})_2\text{N}_4\text{FeO}_4\text{Cl}$ . Kristalle des Dimethylhämins, des Diäthyl- und des Monoamylacethämins gehören dem rhombischen System an. Die Spektren der drei Äther und des Hämins aus Aceton waren mit dem Spektrum des Acethämins identisch. Die Lagg. in  $\text{Chlf.}$  zeigen drei Absorptionsstreifen,  $\lambda = 647$  bis  $630$ ,  $\lambda = 561$  bis  $538$  und  $\lambda = 518$  bis  $500$ . Die Gesamtheit der jetzt erhaltenen Resultate spricht dafür, daß dem durch Abspaltung aus dem Hämoglobin entstandenen Hämin die Formel  $\text{C}_{34}\text{H}_{33}\text{O}_4\text{N}_4\text{ClFe}$  zukommt. Unter gewissen, nicht näher genannten Bedingungen entsteht ein Hämin, dessen Zus. besser der Formel  $\text{C}_{32}\text{H}_{31}\text{O}_3\text{N}_4\text{ClFe}$  entspricht, so auch das Hämin, das mittels Aceton dargestellt wird. — Höchstwahrscheinlich ist in dem Acethämin sowohl das Chlor wie das Acetyl an das Eisen gebunden. — II. *Zur Kenntnis des Hämatoporphyrins*. Darst.: Je 5 g Hämin werden in 75 ccm bei  $10^\circ\text{C}$  mit  $\text{HBr}$  gesättigten Eisessigs eingetragen. Nach 3 bis 4 Tagen wird die rote Lsg. in destilliertes W. gegossen,  $\text{HBr}$  mit  $\text{NaOH}$  neutralisiert, wobei der Farbstoff ausfällt. Aus 10 g Hämin 9,1 g Hämatoporphyrin. — Verb. sowohl mit Säuren, wie mit Basen, und können 2 H im Mol. durch Alkyl ersetzt werden. Das *Dimethylhämatoporphyrin*, amorphes, ziegelrotes Pulver, unl. in W. und verd. Alkalien, ll. in A. und Methylalkohol, Ä., Essigäther, Bzl. und verdünnten Mineralsäuren. Sintert gegen  $60^\circ$ , schm. gegen  $85^\circ$ . Zus. 63,18 bis 68,96 Proz. C, 6,90 bis 7,07 Proz. N, 8,76 bis 8,80 Proz. N,  $\text{CH}_3$  8,47 Proz., entsprechend der Formel  $\text{C}_{16}\text{H}_{16}(\text{OCH}_3)_2\text{N}_2\text{O}$ . Weiterhin wurde der Diäthyläther dargestellt. Spektren beider Alkyle wie das Spektrum des Hämatoporphyrins in alkoh. bzw. saurer Lsg.

P. R.



D. Vitali. Über die Art, Rostflecke von Blutflecken zu unterscheiden und über den Nachweis dieser in jenen<sup>1)</sup>. — Der durch Rost in W. unl. gewordene *Blutfarbstoff* löst sich in Ammoniak und kann in dieser Lsg. nach van Deen mittels Guajakharz und  $H_2O_2$  nachgewiesen werden. In der Ammoniaklsg. kann man außerdem organisch gebundene Eisen und Albumin nachweisen.

P. R.

Kobert. Über einige Derivate des Blutfarbstoffs<sup>2)</sup>. — I. *Über vegetabilische Blutagglutinine*. Die vier bekannten Blutagglutinine — Stoffe, die die roten Blutkörperchen zur Verklebung und Ausfällung bringen —, *Ricin*, *Abrin*, *Crocin* und *Agglutinin*, sind nicht identisch. *Abrin* wirkt auf die roten Blutkörperchen aller untersuchten Vögel, Säugetiere, Amphibien und Fische agglutinierend, *Ricin*, auf Frosch-, Säugetier-, Menschen- und Vogelblut, nicht auf Fischblut. *Crocin* ist unwirksam auf das Blut des Menschen, des Hundes, der Katze, des Meerschweinchens, der Ratte, des Igels, des Hundes, der Gans und der Taube; hämolytisch wirkt es auf Kaninchen- und Krähenblut, agglutinierend und hämolytisch auf Katzenblut. Einige Sera — wie Schafblutserum, Hundblutserum — enthalten Antiagglutinine; das erste ein Antiricin, das letzte ein Anticrotin. *Abrin* und *Ricin* wirken auch auf weiße Blutkörperchen. Sie heben die Protoplasmabewegung auf, bewirken Milchgerinnung. — *Abrin*, *Ricin*, *Crocin* werden durch Trypsin- und Papayotinverdauung nicht unwirksam, wohl aber durch Verdauung mit Pepsin HCl. — II. *Über Hämochromogenkristalle*. Die nadelförmigen, seltener schollen- oder palmwedelartigen Kristalle erhält man beim Vermischen eines Tropfen Blutes mit einem Tropfen Pyridin, nach dem Verfahren von Donogány.

P. R.

G. Häfner. Über die gleichzeitige quantitative Bestimmung zweier Farbstoffe im Blute mit Hilfe des Spektrophotometers<sup>3)</sup>. — Das Verhältnis von  $\epsilon'_0$  (des Extinktionskoeffizienten der Region zwischen 531,5 und 542,5  $\mu\mu$  im Spektrum von schwach alkalischen Oxyhämoglobinlsgg.) zu  $\epsilon_0$  (dem Extinktionskoeffizienten der Region zwischen 554 und 565  $\mu\mu$ ) ist selbst für das *Oxyhämoglobin* verschiedener Tierarten ganz konstant

$= 1,578$ ; gleicherweise ist für das reduzierte *Hämoglobin*  $\frac{\epsilon'_r}{\epsilon_r}$  konstant

$= 0,762$ , wo  $\epsilon_r$  der Extinktionskoeffizient der Region 554 bis 565  $\mu\mu$ ,  $\epsilon'_r$  der für 531,5 bis 542,5  $\mu\mu$ . — Sind Oxy- und reduziertes Hämoglobin gleichzeitig in der Lsg. vorhanden, so bewegen sich die Verhältnisse der Extinktionskoeffizienten zwischen 1,578 und 0,762. Nach der Formel

$$x = \frac{157,8 - 100 \frac{\epsilon'_r}{\epsilon_r}}{0,529 - 0,414}$$

wobei  $x$  die prozentische Menge des Hämoglobins,  $100 - x$  die des Oxyhämoglobins bedeutet — läßt sich für ein Gemenge beider deren relative Menge berechnen. In einer Tabelle wird die Zahl  $x$  für die

<sup>1)</sup> Boll. chim. farm. 39, 693—699; Ref. Chem. Centr. 71, II, 1189. —  
<sup>2)</sup> Sitzungsber. der naturf. Gesellschaft zu Rostock [Anhang zum Arch. d. Ver. der Freunde der Naturg. in Mecklenburg] 1900, Nr. 3; Ref. Chem. Centr. 71, II, 201. — <sup>3)</sup> Arch. für Anat. und Physiol., Physiol. Abt. 1900, S. 39—48; Ref. Chem. Centr. 71, I, 512.

verschiedenen Werte von  $\epsilon'/\epsilon$  zwischen 1,578 und 0,762 berechnet, angegeben. Die absoluten Mengen beider Farbstoffe erfährt man, wenn man die Blutlg. mit Luft schüttelt und nun die Menge des Oxyhämoglobins bestimmt. — Für ein Gemenge von Methämoglobin und Oxyhämoglobin gilt die Gleichung

$$x = \frac{157,8 - 100 \frac{\epsilon'}{\epsilon}}{0,393}$$

( $x$  = Prozentgehalt des Methämoglobins). Für ein Gemenge von CO-Hämoglobin und Oxyhämoglobin gilt

$$\frac{\epsilon'}{\epsilon} = \frac{157,8 + 0,061x}{100 + 0,497x} \quad P. R.$$

Em. Formánek. Über die Einwirkung von Chloroform und Chloralhydrat auf den Blutfarbstoff<sup>1)</sup>. — *Oxyhämoglobinslg.* auf etwa 50°C erwärmt, wird von Chlf. vollständig gefällt; zur quantitativen Bestimmung des Blutfarbstoffs kann dies Verhalten jedoch nicht benutzt werden, da auch andere Eiweißstoffe mitgefällt werden. Methämoglobin wird bereits bei gewöhnlicher Temperatur durch Chlf. gefällt. — Chloralhydrat fällt ebenfalls Oxyhämoglobin; der Niederschlag kann nach Entfernen des Chloralhydrats im Wasser unter Zusatz von 1 bis 2 Tropfen Soda gelöst und in der Lsg. das Oxyhämoglobin spektroskopisch nachgewiesen werden. P. R.

A. Loewy. Über die Bindungsverhältnisse des Sauerstoffs im menschlichen Blute. Vorläufige Mitteilung<sup>2)</sup>. — Selbst bei einer sehr niedrigen Spannung des Sauerstoffs (bis 35 mm und unter Berücksichtigung der Wasserdampfspannung bis 30 mm O) kann der Stoffwechsel im menschlichen Organismus qualitativ wie quantitativ normal verlaufen. Wenn die alveolare Sauerstoffspannung unter diesen Wert sinkt, so treten Störungen im Stoffwechsel auf, die für die Gewebsdyspnoë charakteristisch sind; infolge der Dissoziation des *Oxyhämoglobins* kann nämlich die nötige Sauerstoffmenge nicht mehr an das Hämoglobin gebunden werden. Entgegen den Angaben Hüfners<sup>3)</sup> findet Vf., daß die Dissoziation des Oxyhämoglobins mit sinkendem O-Druck ziemlich bedeutend ist. Bei einer O-Spannung von 36 bis 37 mm Hg beträgt die O-Sättigung nicht über 80 Proz.; bei 22 bis 23 mm O-Druck ist letztere 58,25 Proz. Hüfner arbeitete mit kristallisiertem Hämoglobin, Vf. mit frischem Blute; möglicherweise ist im ersten Falle der Sauerstoff an dem durch die Reindarst. veränderten Hämoglobin fester gebunden als im letzten Falle. P. R.

Arthur Schwantke. Über Kristalle aus Taubenblut<sup>4)</sup>. — Kristalle von Oxyhämoglobin aus *Taubenblut*, bis 2 mm lang, erscheinen im durchfallenden Lichte dunkelrot, zeigen nur sehr schwachen Pleochroismus, sind einachsig, gehören zur sphäroidischen (tetraëdrischen) Hemiedrie des tetragonalen Systems. Charakteristisch an den Kristallen sind kleine Pyramiden, die sich auf den Prismenflächen am spitzen

<sup>1)</sup> Zeitschr. physiol. Chem. 29, 416—422. — <sup>2)</sup> Centr. f. Physiol. 13, 449—453; Ref. Chem. Centr. 71, I, 49. — <sup>3)</sup> Arch. f. Anat. u. Physiol. Physiol. Abt. (1890). — <sup>4)</sup> Zeitschr. physiol. Chem. 29, 486—491.

Ende erheben. Die Kristalle halten sich, im Gläschen bei kalter Temperatur aufbewahrt, mehrere Wochen.

P. R.

V. Arnold. Über das neutrale Hämatinspektrum<sup>1)</sup>. — Vf. bereitet eine neutrale Hämatinlsg., indem er eine Methämoglobinlsg. (aus Oxyhämoglobinlsg. und Ferricyankalium) mit gesättigter NaCl-Lsg. und mit halbem Volum A. vermischt; oder er neutralisiert eine mit viel KOH versetzte alkohol. Lsg. des *Hämatins*. Diese neutrale Lsg. besitzt eine rote Farbe, die beim Erhitzen in eine braune übergeht. Bei entsprechender Verdünnung zeigt die Lsg. zwei Streifen zwischen *D* und *b*, die im Vergleich zu den Oxyhämoglobinstreifen nach dem kurzen Ende des Spektrums verschoben und weniger scharf als jene sind. Band 1:  $\lambda = 575$  bis 556, Band 2:  $\lambda = 546$  bis 516. Die heiße Lsg. zeigt das Band des alkalischen Hämatins vor *D*; beim Erkalten tritt das Spektrum des neutralen Hämatins wieder auf. — Durch chemische Agenzien, wie Chlf. und Ä., entsteht aus Methämoglobin, nicht aus Oxyhämoglobin, neutrales Hämatin. Letzteres erhält man als ein rotes Pulver, wenn man eine Methämoglobinlsg. mit etwas Chlf. schüttelt und darauf mit einem  $\frac{1}{2}$  Vol. A. vermischt.

P. R.

Carl Ipsen. Über den Wert der Hämatinprobe für den forensischen Blutnachweis<sup>2)</sup>. — Die spektroskopische Hämatoporphyrinprobe<sup>3)</sup> ist zuverlässig. Wenn es sich um verkohlte Organmassen handelt, ist jedoch in der Deutung der Befunde Vorsicht nötig, da schon die natürliche Blutverteilung in den Geweben von Leichen infolge der Blutansammlung in den kleinsten Gefäßen und Capillaren und consecutiver Inbibition der Gewebe mit dem Blut ohne vorausgegangene Hämorrhagien ein positives Resultat der Rk. gibt. Mikroskopische Untersuchung ist zur Beantwortung der Frage nach der Herkunft der Blutung unter bestimmten Umständen unerlässlich.

P. R.

William Küster. Spaltungsprodukte des Hämatins. (II. Mitteilung.) Über die Hämatine verschiedener Darstellungs- und Blutarten<sup>4)</sup>. — Frühere Arbeiten des Vfs. ergaben<sup>5)</sup>, daß bei der in essigsaurer Lsg. durch Chromate erfolgenden Oxydation des *Hämatins* als charakteristische Spaltungsprod. die „zweibasische Hämatinsäure,  $C_8H_8NO_4$ “, und das „Anhydrid der dreibasischen Hämatinsäure,  $C_8H_8O_5$ “, auftreten. Unter verschiedenen Bedingungen ausgeführte Oxydationsversuche mit Rindshämin und mit Pferdehämin, deren Ergebnisse in Tabellen niedergelegt sind, zeigen, daß die Annahme,  $C_8H_8O_5$  könne als primäres Spaltungsprod. auftreten, nicht aufrecht erhalten werden kann, sondern daß die stickstoffhaltige zweibasische *Hämatinsäure* als primäres Spaltungsprod. auftritt. Die Ausbeute an dieser letzteren Säure ist am günstigsten (50 Proz. vom Ausgangsmaterial), wenn man etwa 20 At. O auf das Mol. Hämatin verwendet; die gleiche Quantität wurde nun aus Pferdehämin schon bei Verwendung von 12 At. O gewonnen. Bei der Oxydation mit 12 At. O entsteht ferner — bei Rindshämin in

<sup>1)</sup> Centr. f. med. Wiss. 37, 833—836; Ref. Chem. Centr. 71, I, 209.

— <sup>2)</sup> Vierteljahrsschr. f. ger. Med. und öffentl. Sanitätswesen 20, 1—11; Ref. Chem. Centr. 71, II, 1217. — <sup>3)</sup> Kratter, Vierteljahrsschr. f. ger. Med. und öffentl. Sanitätswesen 4, 62. — <sup>4)</sup> Zeitschr. physiol. Chem. 29, 185—192.

— <sup>5)</sup> Dasselbst 28, 1 und 34; vgl. JB. f. 1899, S. 2572 u. 2574.

größerer, bei Pferdehämatin in geringerer Menge — ein in W., Ä. unl., in Alkalien l. Körper, der noch nicht genau untersucht ist. Die Differenzen, die in der Zus. der nach verschiedenen Methoden dargestellten Hämine gefunden wurden, konnten durch die Arbeit nicht erklärt werden, es konnte nur erwiesen werden, daß die aus verschiedenen Blutarten erhaltenen Hämine als best charakterisiertes Spaltungsprod. die gleiche Säure  $C_9H_5NO_4$  liefern. P. R.

Max Richter. Über Häminkristalle<sup>1)</sup>. — Die Verminderung der Löslichkeit der Blutspuren, im besonderen in Essigsäure — die die Erschwerung des Häminnachweises bedingt —, beruht hauptsächlich auf der Umwandlung des Farbstoffs in Hämatin. Weiterhin ist die Bildung von Hämochromogen bei der Behandlung alter Blutspuren mit Essigsäure ein Grund, warum die Häminprobe nicht gelingt. In solchen Fällen ist es vorteilhaft, die Umwandlung des Hämochromogens in Hämatin abzuwarten, bevor man die Probe anstellt. P. R.

Aufrecht. Zur Wertbestimmung der Blutpräparate<sup>2)</sup>. — Nach Vf. sollen Blutpräparate ohne fremdartigen Geruch und Geschmack sein, dürfen höchstens 4 bis 5 Proz. Feuchtigkeit enthalten, ihr Aschengehalt sei nicht über 4,5 Proz., ihr Hämoglobinstickstoff betrage nicht unter 12,5 bis 13 Proz., da geringerer N-Gehalt auf Zusatz minderwertiger Substanzen (Stärke, Dextrin, Zucker) deutet. Bei normalen Blutpräparaten beträgt der Eisengehalt 0,24 bis 0,25 g, die Gesamtphosphorsäure 0,18 bis 0,19 g, der Kalkgehalt 0,06 g, die Kochsalzmenge 3,2 bis 3,5 g in 100 g lufttrockener Substanz. Hieran schließt sich dann bei der Untersuchung die Prüfung auf Reinheit und auf fremde Zusätze, und hierbei ist besonderer Wert der spektroskopischen Prüfung beizumessen. Tr.

A. Jolles. Fersan, ein neues phosphorhaltiges Nähr- und Kräftigungsmittel<sup>3)</sup>. — Mit *Fersan* bezeichnet Vf. eine in den Erythrocyten des frischen Rinderblutes enthaltene Fe-Verb., die eine Fe-haltige Paranucleoproteidverb. darstellt. Der Eiweißkörper des Erythrocyten läßt sich in eine P-freie, in Lsg. gehende Substanz, die dem Histon ähnlich ist, und in einen Fe- und P-haltigen Eiweißkörper spalten, der in seinem Atomkomplex keine Alloxurbasen enthält und daher mit Alkalien keine Nucleinbasen gibt. Das Fersan ist ein Nährpräparat, das etwa 90 Proz. wasserl. Eiweißsubstanzen, hauptsächlich Acidalbumine, enthält, deren Resorption nicht im Magen, sondern im Darne stattfindet. Die Analyse ergab 11,91 Proz. W., 4,59 Proz. Asche, 0,1203 Proz.  $P_2O_5$ , 0,3724 Proz.  $Fe_2O_3$ , 3,83 Proz. NaCl, 13,315 Proz. Gesamt-N, 0,2118 Proz. Amid-N, 13,1022 Proz. Eiweiß-N, 81,89 Proz. Eiweiß. Tr.

### Eiweißpräparate.

Aufrecht. Über neue Eiweißpräparate<sup>4)</sup>. — *Plasmon* und *Sanatogen* sind im wesentlichen Caseineiweißpräparate, das *Soson* ist ein aus Fleischnasser gewonnene Eiweiß, das *Tropon* ein Gemisch von vegetabilischem

<sup>1)</sup> Vierteljahrsschr. f. ger. Med. und öffentl. Sanitätswesen 20, 22—39; Ref. Chem. Centr. 71, II, 1215. — <sup>2)</sup> Pharm. Zeitg. 45, 980. — <sup>3)</sup> Schweiz. Wochenschr. Pharm. und Chem. 38, 346—348; Pharm. Post 33, 290. — <sup>4)</sup> Chemikerzeit. 24, 538.

und tierischem Eiweiß. Sie sind alle in W., A. und Ä. unl., geruch- und geschmacklos, von neutraler Rk. (Plasmon ist amphoter) und werden durch Trypsin und Pepsin leicht verdaut. Zus. in Proz. ist wie folgt:

	Tropon	Plasmon	Soson	Sanatogen
Wasser . . . . .	9,77	10,40	9,05	9,22
Eiweiß . . . . .	88,76	68,34	85,72	82,72
Ätherl. Substanz . . . .	0,34	0,52	0,28	0,80
N-freie Substanz . . . .	—	13,02	3,97	—
Mineralstoffe . . . . .	1,13	7,16	0,98	7,26

P. R.

H. Poda und W. Prausnitz. Über Plasmon, ein neues Eiweißpräparat<sup>1)</sup>. — Das durch Zusammenkneten von frisch gefälltem Casein mit Natriumdicarbonat hergestellte, alkalisch reagierende Caseinnatriumpräparat wird selbst in Mengen von 120 g pro Tag gut vertragen. Die Ausnutzung des Präparats ist gut, N-Gehalt des Kotes ist geringer als nach Fleisch- oder Milchnahrung.

P. R.

C. Virchow. Über den Keimgehalt der Eiweiß-, im besonderen der Milcheiweißpräparate<sup>2)</sup>. — Vf. hatte Plasmon als Diätetikum, sowie als Volksnahrungsmittel empfohlen. Da nun von seiten Aufrechts das genannte Nährpräparat außerordentlich ungünstig beurteilt wird, und zwar wegen des hohen Bakteriengehalts, so sieht sich Vf. genötigt, auf die Auslassungen Aufrechts zu antworten, und hebt besonders in dieser Erwiderung das Nichtvorhandensein von Tuberkelbazillen im Plasmon hervor.

Tr.

Wilhelm Holtschmidt in Bonn a. Rh. Verfahren zur Gewinnung entfärbten Eiweißes aus Blut. [D. R.-P. Nr. 114412]<sup>3)</sup>. — Das mit W. verd. Blut wird bei gewöhnlicher Temperatur mit  $\text{KMnO}_4$ -Lsg. vermischt, hierauf allmählich mit verd.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  im Überschuß versetzt. Das nach der Koagulation entstandene Rk.-Prod. wird ebenfalls bei gewöhnlicher Temperatur mit  $\text{NaHSO}_3$  oder  $\text{SO}_2$  oder anderen Reduktionsmitteln behandelt. Das milchweiße Eiweiß sammelt sich am Boden der farblosen Fl., wird gewaschen, abgepreßt und in geeigneter Weise getrocknet. Oett.

George Kothe in Dresden-Striesen. Verfahren zur Herstellung eines trockenen, leicht pulverisierbaren, aus Fleischsaft, Eiweiß und Zucker bestehenden Nährpräparates. [D. R.-P. Nr. 114907]<sup>4)</sup>. Oett.

H. Bremer in München. Verfahren zur Darstellung löslicher Eiweißpräparate aus Fleisch, Fleischmehl oder eiweißreichen Pflanzenstoffen. [D. R.-P. Nr. 108053]<sup>5)</sup>. — Die betreffenden Materialien werden mit  $\text{NH}_3$  in Lsg. oder in Gasform oder mit Lsgg. leicht dissoziierender  $\text{NH}_3$ -Verbb. unter Druck bei höherer Temperatur behandelt. Die dekantierten und filtrierten Eiweißlsgg. werden bei einer unter der Koagulationstemperatur liegenden Temperatur im Vakuum zur Trockne gebracht. Oett.

E. Fromm in Freiburg i. B. und T. V. Bredt in Köln a. Rh. Verfahren zur Herstellung eines hochprozentigen Eiweißstoffs aus Raps bzw.

<sup>1)</sup> Zeitschr. f. Biolog. 39, 278—312; Ref. Chem. Centr. 71, I, 677. —

<sup>2)</sup> Pharm. Zeitg. 45, 596. — <sup>3)</sup> Patentbl. 21, 1493. — <sup>4)</sup> Dasselbst, S. 1584. —

<sup>5)</sup> Dasselbst, S. 289.

Rapakuchen. [D. R.-P. Nr. 110792]<sup>1)</sup>. — Raps- bzw. Rapskuchen werden mit W. ausgelaugt und aus letzterem nach dem Abziehen vom Rückstande durch Erhitzen die *Eiweißstoffe* gefällt. *Oett.*

Otto Gerhard Christoph Ludwig Joseph Overbeck in Grimsby, Lincoln, England. Verfahren zur Herstellung eines Nährextrakts aus Hefe. [D. R.-P. Nr. 107737]<sup>2)</sup>. — Der durch Kochen verflüssigten und auf mindestens 60° abgekühlten *Hefe* werden Malzkeime zugefügt. Nach erfolgter Einw. der Malzpeptase wird die Mischung gekocht, filtriert und eingedampft. *Oett.*

Hans Wegener in Mainleus. Verfahren zur Verwertung von Hefe für Nahrungs- und Genußzwecke. [D. R.-P. Nr. 108707]<sup>3)</sup>. — Gewaschene, entwässerte und getrocknete *Hefe* wird als ein jeden Geruch und Geschmack leicht bindendes Mittel verwendet. *Oett.*

Carl Dormeyer in Stettin. Verfahren zur Gewinnung der Eiweißstoffe aus Hefe. [D. R.-P. Nr. 111915]<sup>4)</sup>. — Die *Hefe* wird auf 91° erhitzt, abgepreßt und mit W. ausgelaugt. Der aus koagulierten Eiweißstoffen bestehende, von schädlichen Beimengungen befreite Rückstand wird der Einw. gespannter Wasserdämpfe unterworfen, wodurch die *Eiweißstoffe* in die nicht koagulierbare Form übergeführt werden. *Oett.*

Richard Rückforth in Stettin. Verfahren zur Herstellung eines eiweißarmen Hefenextraktes mit dem charakteristischen Fleischextraktgeschmack. [D. R.-P. Nr. 112099]<sup>5)</sup>. — Man erhitzt gewaschene und gereinigte *Hefe* auf 58 bis 85°, wodurch der größere Teil der in der Hefezelle vorhandenen *Eiweißkörper* koaguliert wird. Das erhaltene flüssige Gemisch wird zur Gewinnung des Hefeextraktes filtriert und eingedampft. *Oett.*

Hans Buchner in München und Max Gruber in Wien. Verfahren zur Gewinnung von Hefeiweiß mittels Äthers behufs Verwendung als Nahrungsmittel. [D. R.-P. Nr. 113181]<sup>6)</sup>. — Durch Einw. von Ätherdämpfen auf gereinigte *Hefe* wird der eiweißreiche Inhalt der Hefezellen ausgeschieden. Nach dem Abfiltrieren von den Zellresten und Verdünnung mit W. wird das *Eiweiß* durch Erhitzen koaguliert und das Coagulum getrocknet. Dasselbe soll als Zusatz zu Speisen usw. Verwendung finden. *Oett.*

Kalle u. Co. in Biebrich a. Rh. Verfahren zur Herstellung von Jodoleiweißverbindungen. [D. R.-P. Nr. 108904]<sup>7)</sup>. — Eine *Eiweißlg.* wird mit in verd. NaOH gelöstem *Jodol* versetzt und sofort mit HCl neutralisiert. Das ausgeschiedene *Jodoleiweiß* bildet nach dem Filtrieren, Waschen, Trocknen und Pulvern ein schwach gelblich gefärbtes, geruch- und geschmackloses, nur in verd. Alkalien l., in den üblichen Lösungsmitteln unl. Pulver, welches als innerliches Arzneimittel Verwendung finden soll. *Oett.*

Arnold Sack. Über eine neue, aus Quecksilbercaseinat hergestellte medizinische Seife (Sapodermin<sup>®</sup>). — Das *Caseinat* mit 6,9 Proz. Hg, dessen Schaum von außerordentlich großer Klebrigkeit ist, vermag in

<sup>1)</sup> Patentbl. 21, 812. — <sup>2)</sup> Daselbst, S. 252. — <sup>3)</sup> Daselbst, S. 466. — <sup>4)</sup> Daselbst, S. 947. — <sup>5)</sup> Daselbst, S. 975. — <sup>6)</sup> Daselbst, S. 1127. — <sup>7)</sup> Daselbst, S. 453. — <sup>8)</sup> Deutsche med. Wochenschr. 26, Therap. Beilage Nr. 2, 11—12; Ref. Chem. Centr. 71, I, 1208.

1<sup>o</sup>/<sub>100</sub>iger Lsg. das Wachstum von Bakterien, namentlich Spektrokocken, zu hemmen.

P. R.

Chemische Fabrik auf Aktien (vorm. E. Schering) in Berlin. Verfahren zur Beschwerung von Seide oder anderen Fasern mit Eiweißkörpern und Formaldehyd. [D.R.-P. Nr. 106 958]<sup>1)</sup>. — Die Fasern (besonders weiße Seide) werden mit Lsgg. von *Eiweißkörpern* (Gelatine, Leim, Albumin oder Casein) und Formaldehyd, eventuell in Verb. mit Beizen aus Uran, Wismut, Blei, Wolfram, Baryum, Antimon, Zinn, Eisen und Gerbstoffen oder Seifen behandelt. Schon ohne Beizen wird hierdurch bei mehrmaliger Behandlung eine ganz unschädliche Beschwerung von 30 bis 50 Proz. erreicht. Die Seide erhält durch die Formaldehydbehandlung einen sehr hohen Glanz, krachenden Griff und wird im Faden bedeutend kräftiger, wodurch sie haltbarer wird und sich leichter spulen läßt.

Oett.

### Glycoproteide. Albuminoide. Gallenstoffe.

P. A. Levene. Vorläufige Mitteilung über die Zusammensetzung des Mucins<sup>2)</sup>. — Die *Mucine* werden als Verbb. von Eiweißsubstanzen mit Kohlehydraten aufgefaßt. Diese Annahme basierte auf der Tatsache, daß alle Mucine bei längerer Behandlung mit verd. Mineralsäuren die Fehlingsche Lsg. red. Stoffe lieferten. Die sauren Eigenschaften des Mucins fanden aber bis jetzt keine genügende Berücksichtigung. Vf. ist es gelungen, durch Behandlung des Mucins mit 2 Proz. NaOH-Lsg. während 24 Stdn. aus demselben eine N-haltige Verb. mit sauren Eigenschaften zu isolieren, die frei ist von Proteiden, nach dem Kochen mit verd. HCl Fehlingsche Lsg. red. und beim Kochen mit HCl + BaCl<sub>2</sub> einen weißen Niederschlag gibt. 2 g der Substanz mit 100 ccm 3<sup>o</sup>/<sub>10</sub>iger HNO<sub>3</sub> erhitzt, mit A. und Ä. versetzt, gaben unter Zusatz von wenigen Tropfen einer NaCl-Lsg. eine Fällung, welche die Ba-Rk. auf Chondrosin gab. Cu-, Na- und Ba-Salze konnten erhalten werden. Die erwähnten Eigenschaften und die Analyse des Kupfersalzes zeigen, daß die Substanz der *Chondroitinschwefelsäure* ähnlich ist. Die Untersuchung, ob diese Ätherschwefelsäure zum wesentlichen Bestandteil des Mucinmol. gehört, ist noch nicht abgeschlossen. Außer aus dem Sehnenmucin konnte Vf. auch aus dem Mucin der Submaxillardrüsen und aus einem schleimigen Krebs eine ähnliche Substanz isolieren. Die Untersuchung des Ovomucoids, des Mucins der Schilddrüse und eines Schleimtumors sind im Gange. — Eine kürzlich in der Zeitschr. f. physiol. Chem. veröffentlichte Arbeit über das Ovomucoid bestätigt die Ansicht des Vfs., daß die Mucine Verbb. von Proteiden mit einer Ätherschwefelsäure sind.

P. R.

J. B. Leathes. Beiträge zur Chemie der Ovarialmucoid<sup>3)</sup>. — Aus dem Paramucin von K. Mitjukoff<sup>4)</sup> erhielt Vf. nach der Kupferkalimethode eine reduzierende Substanz, das *Paramucosin*. Zus.: C<sub>12</sub>H<sub>28</sub>NO<sub>10</sub>.

<sup>1)</sup> Patentbl. 21, 100. — <sup>2)</sup> Amer. Chem. Soc. J. 22, 80—85. — <sup>3)</sup> Arch. f. experim. Pathol. u. Pharmakol. 43, 245—258; Ref. Chem. Centr. 71, I, 45. — <sup>4)</sup> Arch. f. Gynäkologie 49, 278.



wahrscheinliche Konstitution:  $\text{CHO} \cdot \text{CH}[\text{N}=\text{CH}-(\text{CH} \cdot \text{OH})_4 \text{CH}_2 \cdot \text{OH}] \cdot (\text{CHOH})_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{OH}$ . Spaltung des Paramucosins mit  $\text{HCl}$  gibt ein einfaches Osamin (nicht Glycosamin). Beim Kochen des eiweißfrei gemachten Paramucosins mit  $\text{KOH}$  entsteht eine Biuret gebende Substanz, die durch kurzes Kochen der  $\text{Cu}$ -Verb. vom Paramucosin getrennt wird. Diese Substanz ist eine dem Protamin ähnliche Base; sie ist durch Phosphorwolframsäure fällbar, gibt keine Millonsche Rk., keinen Niederschlag mit Ferrocyankwasserstoffsäure oder mit  $\text{HNO}_3$ . P. R.

Tsvett. Über umkehrbare Verflüssigung. Neue physikalisch-chemische Eigenschaft der Albuminoide<sup>1)</sup>. — Nur ein kleiner Teil der Albuminoide ist in W. l., der größte Teil quillt darin auf. Ggw. von Alkalien, Säuren, von gewissen Salzen und, wie Vf. fand, von Resorcin, Brenzkatechin, Chloralhydrat, Phenol verändern unter bestimmten Bedingungen das Aufquellen der Albuminoide und bewirken die Lsg. in W. Diese Verflüssigung und Lsg. rufen keine chemische Veränderung der Substanz hervor, sondern sie sind physikalische, reversible Vorgänge. Das Albuminoid kann durch Dialyse in unverändertem Zustande wiedergewonnen werden. Vf. hat genauer die Lösungsverhältnisse der *Gelatine* in einer Resorcinlsg. untersucht. — Andere Albuminoide, wie *Casein*, *Hämoglobin*, *Pepton*, *Plastin*, *Legumin*, können durch Resorcinlsg. ebenfalls verflüssigt werden; Myrosin und einige nicht eiweißartige Körper, wie Agar-Agar, Lecithin, Cellulose, Stärke, gaben ein negatives Resultat. P. R.

Ugolino Mosso. Die Geschwindigkeit der Absorption und der Assimilation der Albuminoide und der Fette<sup>2)</sup>. — IV. *Versuche an Hunden mit Eiereiweiß* zeigen, daß dieses selbst in größeren Mengen nur langsam unter geringer Wärmeentw. ausgenutzt wird. V. *Versuche mit Fleisch*. Die Temperaturerhöhung nach reichlicher Eiweißnahrung tritt erst langsam in Erscheinung und ist, im Vergleich zur Kohlehydratnahrung, gering. Eiweißnahrung eignet sich zu einer raschen Energieproduktion nicht. VI. *Schnelligkeit der Absorption und der Assimilation der Fette*. Fette werden noch langsamer ausgenutzt als die Eiweißkörper. Nur nach vorausgehendem Fasten konnte man bedeutendere Temperaturzunahmen bei Fettzufuhr konstatieren. In der Wärmeproduktion sind zwischen der Kohlehydrat- und der Eiweißnahrung gewisse Unterschiede: das Fett verbrennt im Organismus langsam, und die Temperatur der folgenden Tage bleibt erhöht; die Eiweißkörper verbrennen schneller, ohne die Temperatur der folgenden Tage nennenswert zu erhöhen. Die Körpertemperatur der fastenden Hunde war bei Fettnahrung höher, sie verloren aber bedeutend an Gew., während die Hunde mit Eiweißnahrung niedrigere Temperaturen, aber geringe Gewichtsabnahme zeigten. P. R.

Adolf Heinemann. Beitrag zur Prüfung des Leimes<sup>3)</sup>. — Das Verfahren läuft darauf hinaus, zu bestimmen, in welcher Verdünnung der zu prüfende *Leim* gerade noch klebt. Vf. geht von 1%iger Lsg. seines Leimtyps aus und vergleicht den zu prüfenden Leim damit. Stücke aus mittelstarkem, gut geglättetem Kartonpapier werden in Streifen von

<sup>1)</sup> Bull. soc. chim. [3] 23, 309—319. — <sup>2)</sup> Accad. dei Lincei Rend. [5] 9, I, 122—129; vgl. daselbst, S. 77. — <sup>3)</sup> Chemikerzeit. 24, 871.

10 × 8 $\frac{3}{4}$  cm geschnitten und 6 $\frac{1}{4}$  cm,  $\frac{2}{3}$  der Länge, mit Leimlag. bepinselt. Darauf wird ein trockener, gleich großer Streifen gelegt und 1 bis 2 Min. unter Druck (5 Pfd.) getrocknet. Dann werden die Streifen eingeklemmt und geprüft, ob sie ein Gew. zu tragen imstande sind. Durch Verdünnen oder Verstärken der Lsg. des zu untersuchenden Leimes findet man sehr schnell direkt vergleichbare Lsgg. von gleicher Klebkraft und gleichem technischen Werte. P. R.

A. Ruffin. Zur Untersuchung von Leim und Bestimmung der Leimsubstanz<sup>1)</sup>. — Nach der Methode von Jean<sup>2)</sup> wird die *Leimsubstanz* durch einen Überschuß von Tannin gefällt und die verbleibende Menge Tannin mit J zurücktitriert. Diese ist nach Vf. die beste Methode zur Bestimmung der Leimsubstanz, während die Wägung des niedergeschlagenen Leimtannats (Groeger) und Titration der Leimlsg. mit gestellter Tanninlsg. (Beugnat) nur annähernde Werte liefert. P. R.

Burchard Moritz in Boristenow, Gouv. Mohilew, Rußland. Verfahren zur Herstellung plastischer Massen aus Keratin enthaltenden Substanzen. [D. R.-P. Nr. 109737]<sup>3)</sup>. — Keratinhaltige Stoffe werden in alkalischen oder S-alkalischen Laugen unter Zusatz von Füllkörpern, wie Casein, Farbstoffen u. dgl., gelöst. Die aus dieser Lsg. durch Zusatz von Mineralsäure und Gerbsäure erhaltene Fällung wird in Formen gepreßt und getrocknet. Oett.

Ottomar Henzold. Eine neue Reaktion auf Gelatine und Hausenblase<sup>4)</sup>. — Um in Fruchtgelees, in denen man *Gelatine* vermutet, auf letztere zu prüfen, verd. Vf. mit W., kocht, filtriert nötigenfalls die heiße Lsg. und gibt zu einer Probe des Filtrats K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> (1:10). Nach dem Aufkochen kühlt man die Fl. mit W. ab, gibt 2 bis 3 Tropfen konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> zu und erhält so einen weißen, feinflockigen Niederschlag, der sich nach einiger Zeit zusammenballt und zu Boden setzt. Ein H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-Überschuß ist zu vermeiden, im übrigen ist die Konz. der Fl. gleichgültig für die Rk. Sämtliche von Pflanzen stammende Gallertstoffe verhalten sich indifferent gegen das Reagens. Tr.

G. Wetzel. Die organischen Substanzen der Schalen von *Mytilus* und *Pinna*<sup>5)</sup>. — Objekt der Untersuchung waren die Schalen der Miesmuschel, *Mytilus edulis* (Varietät: galloprovincialis), und die der riesigen roten Steckmuschel, *Pinna nobilis*. Zum Studium der Zers.-Prodd. des *Conchiolins* (der organischen Gerüstsubstanz der Lamellibranchiaten) werden die Schalen von *Mytilus* entkalkt, mit A. und Ä. behandelt und die spröde Substanz gepulvert (Ausbeute etwa 1 Proz. der verwendeten Schalenmasse. Zus.: 52,3 Proz. C, 7,6 Proz. H, 16,4 Proz. N, 0,65 Proz. S). Die Zers. mit H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> liefert Tyrosin, Leucin, Glycocoll, durch Phosphorwolframsäure fällbare Spaltprodd. Die Menge des in Form von NH<sub>3</sub> abspaltbaren N beträgt 3,47 Proz. des Gesamt-N. Der organische Rest der Perlmuttersubstanz der Muschelschalen unterscheidet sich von den übrigen organischen Schalenresten durch einen geringeren Kohlenstoffgehalt. P. R.

<sup>1)</sup> Ann. Chim. anal. appl. 4, 401–404; Ref. Chem. Centr. 71, I, 233. —

<sup>2)</sup> Rev. intern. falsif. 10, 25; vgl. JB. f. 1897, S. 2777. — <sup>3)</sup> Patentbl. 21, 593. — <sup>4)</sup> Zeitschr. öffentl. Chem. 6, 292–293. — <sup>5)</sup> Zeitschr. physiol. Chem. 29, 386–410.

An. Medwedew. Darstellung von Glycocholsäure aus Rindergalle<sup>1)</sup>. — Vf. gibt zur Darst. der *Glycocholsäure* aus Rindergalle folgende Modifikation der Hüfnerschen Methode an: Die Galle wird auf  $\frac{1}{3}$  bis  $\frac{1}{4}$  ihres Vol. eingedampft und je 100 ccm derselben mit 5 ccm konz. HCl mit einigen ccm Ä. durchgeschüttelt; darauf wird die ganze Fl. mit dem gleichen Vol. gesättigter Ammonsulfatlsg. versetzt. Der grüne unter dem Ä. schwimmende Niederschlag wird dann gesammelt, getrocknet, mit ätherhaltigem W. gewaschen. Es hinterbleibt fast reine Glycocholsäure.

P. R.

Rudolf Schorlemmer. Über den Nachweis von Gallenfarbstoff in den Faeces, insonderheit mit der Ad. Schmidtschen Probe, und über die klinische Bedeutung des Vorkommens von Bilirubin in denselben<sup>2)</sup>. — Die von Schmidt<sup>3)</sup> vorgeschlagene, im Vergleich mit der Gmelinschen bei Faecesuntersuchungen zuverlässigere Probe wird in folgender Weise ausgeführt: 2 bis 3 ccm große Brocken von frischen Faeces werden mit konz. wäss. Sublimatlsg. in einer Schale verrieben und nach 24 Stdn. das Gemisch makro- und mikroskopisch auf die Anwesenheit von grünen Teilchen untersucht. Chlorophyllhaltige Pflanzenbestandteile, die eine Täuschung verursachen könnten, sind leicht erkenntlich. Die hydrobilirubinhaltigen Bestandteile färben sich gleichzeitig durch Bildung des entsprechenden Sublimatdoppelsalzes rot. Normale Faeces enthalten nach Untersuchungen des Vfs. kein *Bilirubin*.

P. R.

### Enzyme. Allgemeines.

R. Chodat. Studien über Fermente<sup>4)</sup>. — Zunächst gibt Vf. eine Übersicht über die Entw. der Anwendung der *Reinzuchthefen* für die Bierbrauerei und für die Weinbereitung. Des weiteren behandelt Vf. einige spezielle Gesichtspunkte. Man wird bei der Wahl der Hefe eine Art wählen, die zur schnellen, kräftigen Gärung geeignet ist und die über die minder zahlreichen und weniger aktiven Arten den Sieg davonträgt. So verlangsamt z. B. *Saccharomyces apiculatus* die Gärung; er wird aber später von den mehr A. erzeugenden *Saccharomyces*-Arten verdrängt. *Saccharomyces apiculatus* verleiht dem Wein — wie Vf. in einem Rotwein von Crest gefunden hatte — einen eigenartigen Geschmack. Man soll stets frische, verjüngte, nicht über 15 Tage alte Hefen verwenden.

P. R.

Hans Friedenthal. Beiträge zur Kenntnis der Fermente<sup>5)</sup>. — Speichelfreier Magensaft (aus dem Pawlow'schen Institut) enthielt 0,577 Proz. HCl und zeigte  $\alpha = -0,61^\circ$ , einer 0,577%igen HCl entsprechend. Es ist daher anzunehmen, daß HCl nicht in einer chemischen Verb. mit Pepsin im Magensaft enthalten ist. Sowohl aus diesem Magen-

<sup>1)</sup> Centr. f. Physiologie 14, 289—291; Ref. Chem. Centr. 71, II, 918. —

<sup>2)</sup> Münch. med. Wochenschr. 47, 458—460; Ref. Chem. Centr. 71, I, 1309. —

<sup>3)</sup> Verhandl. des Kongr. f. inn. Med. 13, 320. — <sup>4)</sup> Arch. ph. nat. [4] 9, 365—371.

— <sup>5)</sup> Arch. Anat. und Phys. (His-Engelmann), Physiol. Abt. 1900, S. 181—194; Ref. Chem. Centr. 71, I, 1136.

saft, als auch aus kochsalzgesättigten Diastaselsgg. und aus Papayotin- und Pankreatinpräparaten konnten wirksame Nucleoproteide erhalten werden, weshalb Vf. es für wahrscheinlich hält, daß die *Enzyme* Nucleoproteide sind. P. R.

Marco Soave. Beitrag zum Studium der physiologischen Funktion der chemischen Fermente oder Enzyme im Leben der Pflanzen<sup>1)</sup>. — Versuche über den Einfluß des Chlf. und Ä. auf keimende Samen von Cucurbita pepo, Gerste, Mais, Erbse usw. — Anästhetica hemmen die Entw. des im Keimen befindlichen Samens, beeinflussen hingegen nicht den Gaswechsel und den chemischen Umwandlungsprozeß der Reservestoffe. Hört die Wirkung des Anästheticums auf, so entfaltet sich der Samen in normaler Weise. P. R.

Th. Bokorny. Empfindlichkeit der Enzyme; Bemerkungen über die Beziehungen derselben zum Protoplasma<sup>2)</sup>. — Vf. gibt eine Übersicht über das Verhalten der — in vielen Punkten an das Protoplasma erinnernden — Enzyme gegen schädliche Einflüsse. In Betracht kamen die Wirkungen von Temperatur, Licht, verschiedene Gifte (Alkali und Schwermetallsalze, Säuren, Alkalien, Antiseptica, A.) auf Malzdiastase, Hefeinvertase, Pepsin, Trypsin, Papain, Labferment, Emulsin, Myrosin, Zymase. Die Resultate sind tabellarisch zusammengestellt. P. R.

Hans Friedenthal. Über eine neue Methode zur Bestimmung der Wirksamkeit von Fermentlösungen<sup>3)</sup>. — Als *Fermenteinheit* wird diejenige Menge bezeichnet, die in einer Minute in 1%iger Lsg. des zu verdauenden Körpers den Gefrierpunkt um 0,1° herabsetzt. Vf. benutzt bei seiner Bestimmung einen von ihm modifizierten Beckmannschen Apparat. P. R.

Alb. Klöcker. Ist die Enzyymbildung bei den Alkoholgärungspilzen ein verwertbares Artmerkmal?<sup>4)</sup>. — Vf. kommt auf Grund seiner Versuche zu dem Resultat, daß die Angabe Dubourgs, daß Hefepilze zur Bildung eines *Enzyms*, das sie vorher nicht besaßen, gebracht werden können, falsch ist. Infolgedessen ist die von Duclaux auf diese Annahme Dubourgs gebaute Schlußfolgerung, daß das Verhalten der Alkoholgärungspilze zu den Zuckerarten nicht als Artmerkmal gebraucht werden kann, nicht stichhaltig. Im Gegenteil ist die Enzyymbildung der Alkoholgärungspilze einer der am meisten konstanten Artcharaktere, welche wir besitzen. Tr.

H. J. Hamburger. Lipolytisches Ferment in der Ascitesflüssigkeit eines Menschen. Bemerkungen über die Fettresorption und über die angebliche lipolytische Funktion des Blutes<sup>5)</sup>. — Schütteln von Lipanin mit Ascitesfl. gibt eine staubförmige Emulsion; wird durch dieses Gemenge bei Ggw. von roten Blutkörperchen Luft geleitet, so wird Fett aufgelöst. P. R.

<sup>1)</sup> Staz. sperim. agrar. ital. 32, 553—592; Ref. Chem. Centr. 71, I, 557.

— <sup>2)</sup> Chemikerzeit. 24, 1113—1114 u. 1136—1138. — <sup>3)</sup> Centr. f. Physiol. 13, 481—485; Ref. Chem. Centr. 71, I, 242. — <sup>4)</sup> Centralbl. Bakterien- u. Parasitenk. II, 6, 241—245. — <sup>5)</sup> Arch. f. Anat. und Phys. (His-Engelmann) 1900, S. 544—553; Ref. Chem. Centr. 71, II, 486.

### Enzyme, welche Kohlehydrate spalten.

P. Lindner. Die biologische Bedeutung der Zymase für die Hefe<sup>1)</sup>. — Die von der Hefezelle erzeugte *Zymase* ist nicht so empfindlich gegen Eintrocknung wie die Zelle selbst. Daß trockene Hefe, in frische Würze gebracht, innerhalb kurzer Zeit deutliche Gärungserscheinungen hervorrufen kann, ist auf das Enzym zurückzuführen. Durch die Wirkung der Zymase wird ein Vorteil für die wenigen noch lebend gebliebenen Zellen geschaffen. Die wirksame Zymase in der getrockneten Hefe sorgt dafür, daß zu einem Zeitpunkt, da die Sprossungen schon zahlreich sind und der Hefenachwuchs selbst bereits die ersten Gärwirkungen ausübt, die Bakterien ihre Tätigkeit nicht entfalten können. Nur Brauereien mit sehr reinen Hefesätzen sollen sich mit der Darst. von Trockenhefe befassen. Bei der Anwendung getrockneter Hefe ist es zu empfehlen, nicht zu dünne und nicht zu viel Würze zu verwenden. Es ist wahrscheinlich, daß außer der Zymase noch die anderen in der Hefezelle vorhanden gewesenen, beim Trocknen derselben nicht zerstörten Enzyme eine antibakterielle Wirksamkeit entfalten. P. R.

R. Albert und Ed. Buchner. Hefepreßsaft und Fällungsmittel<sup>2)</sup>. — Der Inhalt dieser Arbeit deckt sich im wesentlichen mit dem der folgenden Mitteilung. Tr.

R. Albert und Ed. Buchner. Hefepreßsaft und Fällungsmittel<sup>2)</sup>. — Über die Natur des gärwirksamen Agens im Hefepreßsaft mußte das Verhalten desselben gegen gewisse Fällungsmittel, die lebendes Protoplasma empfindlich schädigen, Aufschluß geben. Schon früher wurde gezeigt, daß es möglich ist, durch 12 Vol. A. ein wirksames Prod. aus Hefepreßsaft auszufällen. Neuere Versuche zeigen, daß man durch A.-Ä.-Mischung die gesamte *Zymase* ohne Verlust an Gärkraft in trockenen Zustand überführen kann. (Die Wirkung des Niederschlags muß ohne zu filtrieren geprüft werden, da er in W. nur langsam wieder in Lag. geht.) 50 ccm Preßsaft läßt man unter starkem Umrühren in 600 ccm A. oder besser in 400 ccm A. und 200 ccm Ä. einfließen. Der Niederschlag wird abgesaugt, mit A. und Ä. gewaschen, im Vakuumexsiccator über H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet. Man erhält eine fast weiße, krümelig-poröse, in W. nur zum Teil l. Masse (5 bis 7 g). Zur Bestimmung der Gärkraft wurde in den meisten Versuchen die ganze, 50 ccm Saft entsprechende Trockensubstanz mit 20 g Quarzsand und 20 g Saccharose im Mörser zerrieben, 45 ccm W. zugegeben und nach 1½ Std. durch mehrere Faltenfilter filtriert. Das merkwürdig langsame Einsetzen der Gärkraft führt zu der Annahme einer Art von Anhydridbildung der Zymase durch die Alkoholbehandlung. Die Niederschläge der A.-Ä.-Fällung entwickelten eine stärkere Gärkraft wie die der A.-Fällung. 15 Stdn. langes Stehen des Niederschlags mit dem 12fachen Vol. 96%igen A. schädigte die Gärkraft bedeutend. Die Menge der Zymase in der Fällung mit 96%igen A. ist, wie die Versuche der Vff. zeigen, so gering, daß sie gegenüber dem Gew. der übrigen Bestandteile nicht in Betracht kommt. — Vff. erwähnen

<sup>1)</sup> Wochenschr. f. Brauerei 17, 173—174; Ref. Chem. Centr. 71, I, 1033. —

<sup>2)</sup> Wochenschr. f. Brauerei 17, 49—51. — <sup>3)</sup> Ber. 33, 266—271.

noch zwei Versuche von R. Rapp über Fällung des Hefepreßsaftes durch Aceton. Etwas mehr als die Hälfte des Agens ist dabei gärwirksam geblieben.

P. R.

R. Albert und E. Buchner. Hefepreßsaft und Fällungsmittel<sup>1)</sup>. — Durch Zusatz von Glycerin zu Wittichs bekanntem Lösungsmittel für Enzyme haben Vff. erreicht, daß die Lsg. des A.-Ä.-Niederschlags der Preßsäfte<sup>2)</sup> auch nach dem Filtrieren die frühere Gärkraft besitzt. Der fördernde Einfluß des Glycerinzusatzes beweist, daß es sich um Auflösung des wirksamen Stoffes handelt; würde nur eine Suspendierung von Protoplaststückchen eintreten, bliebe unverständlich, warum reines W. nicht ebenso günstig wirkt. Die Unempfindlichkeit der wirksamen Substanz gegen A. und gegen Ä. ist mit der Annahme von lebenden Protoplaststückchen als Gärungsagens im Preßsaft auch unvereinbar; dieselben müßten, wie Versuche zeigen, sogleich abgetötet werden. Wird die Glycerinlsg. der A.-Ä.-Fällung aus frischem Preßsaft abermals in A.-Ä. getropft, so erhält man einen Niederschlag von kaum verminderter Gärkraft (siehe Tabellen im Original). Demnach ist zweimalige Fällung fast unschädlich für die Zymase; eine Anreicherung des Niederschlags an jenem Enzym findet dabei aber auch nicht statt, offenbar weil die Beimengungen ebenfalls mitgerissen werden.

P. R.

Eduard Buchner. Zymase aus getöteter Hefe<sup>3)</sup>. — Vff. ist es gelungen, das die Gärung erzeugende Agens aus den getöteten Hefezellen mit Glycerinwasser zu extrahieren. Je 150 g Hefe werden in einem Vakuumtrockenapp. 2½ bis 4 Stdn. bei 35 bis 100° und 30 mm Druck getrocknet, hierauf durch vielstündiges Erhitzen im Wasserstoffstrom getötet und die sicher sterile Menge mit Sand und Kieselgur unter Zusatz einer 10%igen wäss. Glycerinlsg. zerrieben. Der so erhaltene Saft lieferte in der hydraulischen Presse einen Saft, von dem 20 cm, versetzt mit 8 g Rohrzucker und etwas Thymol, bei 22° innerhalb 68 Stdn. bei fünf verschiedenen Versuchen 0,52, 0,74, 0,32, 0,31 und 0,51 g CO<sub>2</sub> entwickelten. Diese Versuche entscheiden völlig gegen die Annahme von lebenden Protoplaststückchen als Träger der Gärkraft im Hefepreßsaft, denn lebendes Protoplasma war in der sterilisierten Hefe überhaupt nicht mehr vorhanden. Über Trocknen der Hefe in der Luft liegen auch einige positive Versuche vor. Vorhergehendes, sehr gründliches Trocknen der Hefe erschwert die nachfolgende Sterilisation außerordentlich.

P. R.

Allan Macfadyen, G. Harris Morris und Sidney Rowland. Über ausgepreßtes Hefezellplasma (Buchners Zymase). I. Mitteilung<sup>4)</sup>. — Vff. benutzten zu ihren Untersuchungen obergärrige Bierhefe, die sie durch Waschen mit W. und Centrifugieren der wäss. Suspension reinigten. Das anhängende W. wurde durch eine hydraulische Presse bei 70 bis 100 atm. Druck abgepreßt, wobei die Hefemasse in einer doppelten Schicht von hydraulischem Pressentuch umhüllt war. Die Zerkleinerung der Hefezellen wurde durch eine mechanische Vorrichtung bewirkt, wobei die Zellwandungen zerrissen wurden und der Zellinhalt heraustretet. Während

<sup>1)</sup> Ber. 33, 971—975. — <sup>2)</sup> Dasselbst, S. 266; vgl. vorstehendes Ref. —

<sup>3)</sup> Ber. 33, 3307—3310. — <sup>4)</sup> Dasselbst, S. 2764—2790 u. Lond. R. Soc. Proc. 67, 250—266.

der Durchführung dieses Prozesses wurde das Material durch Zirkulierenlassen einer Salzsole abgekühlt; hierdurch ließ sich eine Erwärmung der zu zerkleinernden Masse über  $+15^{\circ}$  verhüten. Um den herausgetretenen Zellsaft von den in ihm suspendierten Zellwänden zu trennen, wurde der Prozeß, mit Hilfe dessen das anhängende W. von der ursprünglichen Hefe entfernt worden war, wiederholt. Der hierbei angewendete Druck betrug 200 bis 350 atm. Die Ausbeuten an Preßsaft aus verschiedenen Hefen sind in einer Tabelle niedergelegt. Allgemein wurden die größten Ausbeuten mit solchen Hefeproben erzielt, die aus den Gärungsgefäßen 2 bis 3 Stdn. vor dem Zerreiben geschöpft waren. Die physikalischen Eigenschaften des Preßsaffes entsprechen genau den von Buchner als charakteristisch angegebenen. Das in dem Saft enthaltene proteolytische Enzym war sehr wirksam und bewirkte eine rasche Verdauung der Eiweißstoffe in der Fl. Die Versuchsergebnisse scheinen Vf. nicht zu einer Erklärung des Prozesses auf Grund der Enzymtheorie zu führen, sondern eher zu einer solchen, die sich auf das Phänomen der Lebenstätigkeit des Hefezellprotoplasmas stützt. Sie fassen ihre Resultate in folgenden Sätzen zusammen: 1. Die obergärige Hefe der englischen Brauereien liefert bei geeigneter Behandlung einen Zellsaft, der die vorübergehende Fähigkeit besitzt, Zucker in A. und  $\text{CO}_2$  zu zerlegen. 2. Der Betrag an von einem wirksamen Preßsaft entwickelten Gase ist ebenso groß oder größer als der von Buchner ermittelte. 3. Der Zellsaft, wie er von Vf. erhalten wurde, erleidet eine sehr beträchtliche Selbstgärung; die letztere übertrifft in einigen Fällen diejenige, welche eine Mischung desselben Preßsaffes mit Rohrzucker aufweist. 4. Eine mäßige Verdünnung (1:2) mit W. oder physiologischer Kochsalzlg. hebt praktisch die gesamte Gärtätigkeit des Preßsaffes auf. 5. Nur bei einem sehr wirksamen Preßsaft ist das Verhältnis von entstandenem A. zum  $\text{CO}_2$  annähernd dasselbe wie bei der gewöhnlichen alkoh. Gärung. 6. Läßt man den Zellsaft auf Zucker — Rohrzucker oder Dextrose — einwirken, so ist die verschwindende Zuckermenge erheblich größer als diejenige, welche zur Produktion von  $\text{CO}_2$  und A. verbraucht werden könnte. P.R.

Eduard Buchner. Bemerkungen zu der Arbeit von A. Macfadyen, G. H. Morris und S. Rowland „Über ausgepreßtes Hefezellplasma“ (Buchners Zymase<sup>1)</sup>). — Vf. wendet sich gegen die im Titel erwähnte Arbeit<sup>2)</sup>. An der Neuheit der darin mitgeteilten Tatsachen, der Zuverlässigkeit der Schlußfolgerungen und der Brauchbarkeit der Zahlenangaben lassen sich Zweifel erheben. So sind bei dem Studium der genannten Autoren über den Einfluß verschiedener Zuckerarten, wie über den verschiedener Antiseptica in den Versuchsergebnissen Widersprüche vorhanden, die dieselben unbrauchbar machen. Die sogenannte Selbstgärung des Preßsaffes ist entgegen der Angabe der Genannten Vf. nicht entgangen<sup>3)</sup>. Auf Veranlassung des Vfs. hat Emil Jüngermann an vier nicht aufeinander folgenden Tagen die sogenannte Selbstgärung des Preßsaffes aus frischer Berliner untergäriger Hefe bestimmt und verglichen mit der Gärwirkung desselben Saffes nach Zusatz von Rohrzucker bis zu 28 Proz. Gehalt. Dabei ergab sich, daß dieser Preßsaft die Er-

<sup>1)</sup> Ber. 33, 3311—3315. — <sup>2)</sup> Daselbst, S. 2764; siehe vorstehendes Referat. — <sup>3)</sup> Ber. 32, 2090; vgl. JB. f. 1899, S. 2582.



scheinung der sogenannten Selbstgärung in etwas höherem Maße zeigt als derjenige aus Münchener Abfallhefe, was durch höheren Glycogengehalt der verarbeiteten Hefe bedingt sein dürfte. Die Zahlen überschreiten jedoch auch hier nicht den 10. Teil der Menge  $\text{CO}_2$ , die gärkräftigen Saft aus Zucker liefert.

P. R.

R. Albert. Einfacher Versuch zur Veranschaulichung der Zymasewirkung<sup>1)</sup>. — Es gelingt, Hefe durch Eintragen in A.-Ä. zu töten, ohne ihre Gärwirkung aufzuheben; es ist dadurch ein Verfahren gegeben, welches künftig gestattet, ohne Anwendung der hydraulischen Presse Zymase aus Hefe zu gewinnen. Frische, von anhaftendem W. befreite Hefe (250 g) wird durch ein Haarsieb hindurch in ein Gemenge von 3 l absolutem A. und 1 l Ä. eingetragen. Nach 4 bis 5 Min. entfernt man die Hauptmenge des A.-Ä.; die sich zu Boden setzende Hefe wird mit  $\frac{1}{2}$  l Ä. gewaschen, auf Filtrierpapier getrocknet. So wurden 90 g eines gelblich-weißen Pulvers gewonnen, in welchem sich nicht eine einzige lebende Hefezelle mehr befindet. Auf solche Weise erhaltenes Hefepulver, in der fünffachen Menge einer wäss. 20%igen Rohrzuckerlag. suspendiert, entwickelt bei Zimmertemperatur nach 1 Std., bei 38 bis 40° schon nach 30 Min., rasch zunehmend, schließlich stürmisch  $\text{CO}_2$ . Quantitative Gärkraftbestimmungen berechtigen zu dem Schlusse, daß der Enzymvorrat in demjenigen Stadium, in welchem sich die Hefe befindet, wenn sie aus der Brauerei bezogen wird, stets nahezu gleich groß ist. Vergleicht man die mit abgetöteter Hefe gewonnenen Zahlen mit denen, die man bei Gärkraftbestimmungen mit Hefepreßsaft erhält, der aus derselben Hefe in frischem Zustande gewonnen wurde, so sind sie viel höher als jene. Durch die Preßsaftgewinnung wird nur etwa der 5. Teil der in der Hefe befindlichen Zymase ausgezogen. Der Gärungsvorgang vollzieht sich auch bei derartig getöteter Hefe innerhalb der Zelle, nachdem die Zuckerlag. durch die noch intakte Zellwand hindurch diffundiert ist. Erst nach vorausgegangener Zerstörung der Zellwand — durch Verreiben des Hefepulvers mit der doppelten Menge Quarzsand in einem Mörser — läßt sich die Zymase in Lsg. bringen.

P. R.

Richard Rückforth in Stettin. Verfahren zur Gewinnung des Zellsaftes der Hefe. [D. R.-P. Nr. 107 249]<sup>2)</sup>. — Man läßt gewaschene und gereinigte Hefe gefrieren, worauf sie nach dem Zerkleinern einer plötzlichen Erwärmung ausgesetzt wird, wodurch die Hefezellwände platzen.

Oett.

Felix B. Ahrens. Ein Beitrag zur zellfreien Gärung<sup>3)</sup>. — Vf. bediente sich bei der Herstellung des Hefepreßsaftes derselben Apparat und desselben Verfahrens wie Buchner. Durch sehr häufige Wiederholung des Durchknetens des Preßkuchens mit W. konnte man die Hefefl. doch nicht völlig gewinnen, da mit dem schließlich übrig gebliebenen Preßkuchen noch immer lebhafte Vergärung erzielt werden konnte. Die Mißerfolge beim Gewinnen eines wirksamen Preßsaftes sind wohl immer auf eine mangelhafte Technik in der Herstellung desselben zurückzuführen. Die allmählich sich abschwächende Gärwirkung ist nicht notwendigerweise auf die zerstörende Tätigkeit proteolytischer Fermente

<sup>1)</sup> Ber. 33, 3775—3778. — <sup>2)</sup> Patentbl. 21, 174. — <sup>3)</sup> Zeitschr. angew. Chem. 1900, S. 483—485.

zurückzuführen, sondern kann von dem Sauerwerden des von der Presse ablaufenden Saftes verursacht sein. Nach Beendigung jedes Gärversuches mit Preßsaft findet sich ein grauer Niederschlag am Boden des Gefäßes, und die vorher stark fluorescierende Fl. zeigt keine Fluorescenz, auch keine Gärwirkung mehr. Vf. hält den die Fluorescenz bewirkenden Körper für die *Zymase* und glaubt, daß er sich am Ende der Gärung in veränderter Form als Niederschlag ausgeschieden hat. Es schien interessant, mit Hefepreßsaft Bierwürzen und süße Maische zu vergären. Zu dem Behufe der Konzentrierung wurde der Preßsaft direkt in flachen Schalen in dünner Schicht ausgebreitet und im Vakuumexsiccator über  $H_2SO_4$  eingetrocknet. Der gelbe, spröde, hygroskopische Rückstand zeigte indessen in der wäss. Lsg. keine Gärwirkung. Zus.: 10,05 Proz. Asche, 40,87 Proz. C, 6,7 Proz. H, 9,56 Proz. N; auf die aschenfreie Substanz umgerechnet: 45,4 Proz. C, 7,5 Proz. H, 10,64 Proz. N. In vorzüglicher Weise gelingt die Konzentration des Preßsaftes durch Ausfrieren, wobei die Temperatur — 2° nicht untersteigen soll. Die höchst erreichte Konzentration zeigte das spez. Gew. 1,0765 bei 14° = 18,5° Brix. Mit diesen konz. Säften verlief die Vergärung von Bierwürzen sehr gut. — Der graue Niederschlag, der bei den Würzevergärungen durch Würze-substanz verunreinigt war, konnte bei dem Maischversuch als frei von derartigen Verunreinigungen angesehen werden; dieser wurde mit W. gewaschen, an der Luft getrocknet; die Zus. der spröden, bräunlich-grauen Substanz war 9,3 Proz. Asche, 41,75 Proz. C, 6,87 Proz. H; auf aschenfreie Substanz berechnet 45,99 Proz. C, 7,58 Proz. H. Zur Isolierung des wirksamen Körpers wurden verschiedene Preßsäfte teils mit Zinksulfat, teils mit A. gefällt, die Niederschläge wurden dann mit W. gut gewaschen, mit A. übergossen und getrocknet. Die in einer Tabelle zusammengesetzten Analysenzahlen erlauben noch keine Schlussfolgerungen.

P. R.

E. Duclaux. Unsere gegenwärtige Kenntnis von der Physiologie der Hefe<sup>1)</sup>. — Der Atmungsquotient der *Hefe* ist, sofern ihr genug O zur Verfügung steht, derselbe wie der Quotient anderer vegetativer Zellen, die Kohlehydrate spalten.  $CO_2/O$  ist praktisch gleich 1. Bei verminderter O-Menge werden die gebildeten O-Reserven benutzt; die Hefe atmet langsamer und nach dem gleichen Gesetz. Sind die O-Reserven erschöpft, so entspringt die noch immer entwickelte  $CO_2$  anderen Quellen. Sie ist nicht mehr Atmungs- $CO_2$ , sondern stammt von der Zers. des Zuckers her, der von der Zymase zers. wird.  $CO_2/O$  wird unendlich. Pasteurs Annahme, die Koexistenz zwischen dem anaërobiotischen Leben und der Alkoholgärung ist seit Buchners Entdeckung unhaltbar. Dagegen sind aber schon die Tatsachen anzuführen, daß gerade im Moment der starken Zuckerzers. die Hefe aufhört sich fortzupflanzen, ferner daß bei der Gärungsgleichung  $C_6H_{12}O_6 = 2 C_2H_5O + 2 CO_2$  kein freier O gebildet wird. Der Zusammenhang zwischen aëroben und anaëroben Leben wird durch das Vorhandensein der Zymase begreiflich; man kann ohne Schwierigkeit annehmen, daß im einen Falle ein Enzym produziert wird, im anderen nicht. Die Bildung von A. weist auf die Ggw. von

<sup>1)</sup> J. de la Brasserie, Allg. Hopfen- u. Brauerzeit. 1900, S. 933; Ref. Chem. Centr. 71, II, 54.

freier Zymase, während die Abwesenheit von A. nicht das Fehlen der Zymase anzeigt, da der A. nach Maßgabe seiner Bildung zerstört werden kann. Im aërobiotischen Leben wird der A. von der Pflanze zerstört, im anaërobiotischen ist dies aus Mangel an O nicht möglich, und so erscheint der A. in der Fl. In beiden Fällen leben sie aber von dem aus der Zers. des Zuckers durch Zymasewirkung herrührenden A. — Auch andere Pflanzen, wie *Eurotiopsis Gayoni*, können A. als Nahrungsmittel verwenden. — Bei dem Alkoholkonsum entsteht als konstanter Faktor der Aldehyd, der sich leicht zu Zucker polymerisieren kann. Die Zymase, wie die Oxydasen, tritt in die Reihe der Ernährungsenzyme. P. R.

E. Kayser. Beitrag zur intracellulären Ernährung der Hefen<sup>1)</sup>. — Es wird der Einfluß untersucht, den der Zusatz von Bernsteinsäure zu einem Saccharose enthaltenden Auszug von Malzkeimlingen auf die Bildung von flüchtigen und fixen Säuren bei der Hefegärung hervorruft. Die Versuche weisen darauf hin, daß die durch flüchtige und fixe Säuren hervorgerufene Acidität abhängig ist von der Art des Nährsubstrates, wie von den Bedingungen des Versuches, weiterhin auch von der Heferasse, die die Gärung bewirkt. Bezüglich der Einzelheiten sei auf das Original verwiesen. Die Befunde zeigen, daß die Hefe zum Verschwinden der Säuren beitragen kann, indem sie dieselben direkt verbrennt oder indirekt, wenn sie die Esterifikation des A., Glycerins beeinflusst. P. R.

A. Rosenstiel. Über Vermehrung der Hefen ohne Gärung in Gegenwart einer begrenzten Luftmenge<sup>2)</sup>. — Pasteur hatte gezeigt, daß die Lebensfunktionen der Hefen in zuckerhaltigen Lsgg., je nachdem Luft freien Zutritt hat oder nicht, in zweierlei Weise sich äußern; im ersten Falle vermehren sie sich, im zweiten bewirken sie Gärung. Nun hat Vf. bei der bakteriologischen Untersuchung von Apfelmost mehreremal Vermehrung der Hefe ohne Entw. von CO<sub>2</sub> beobachtet, und zwar bei mangelhaftem Luftzutritt, wo man also das Gegenteil hätte erwarten können. Nach Ansicht des Vfs. ist das Tannin oder eine ähnliche durch Gelatine koagulierbare Substanz die Ursache dieser Erscheinung. Jedenfalls ist es aber sicher, daß von den beiden von Pasteur beobachteten Lebensfunktionen der Hefe die Vermehrungsfähigkeit, bei Abschwächung der Vitalität der Hefe, zuletzt verschwindet. P. R.

J. de Rey-Pailhade. Chemische Gärung mit Hefe in antiseptischem Medium<sup>3)</sup>. — Rasch gepreßte und mit einer geringen Menge von Maltoselsg. — die 1,0 bis 1,2 Proz. Fluornatrium enthält — versetzte Hefe entwickelt in den ersten zwei Tagen nur wenig, von dem dritten Tage an bedeutende Mengen von CO<sub>2</sub>. Eine Lsg. von Eiweißsubstanzen kann ebenfalls konstatiert werden. Anfangs entwickelt die lebende Hefe nur eine geringe Gärkraft, nachher wird sie durch das Antisepticum zerstört, und die starke Gärung wird durch die rein chemische Aktion der Fermente hervorgerufen. Verreibt man die antiseptische Masse des dritten Tages mit Schwefel, so hört die Entw. der CO<sub>2</sub> fast augenblicklich auf. Der Schwefel gibt mit der Hefe H<sub>2</sub>S infolge seiner Verb. mit dem Philothion oder der Hydrogenase des Vfs.; möglicherweise

<sup>1)</sup> Ann. Inst. Pasteur 14, 605—631; Ref. Chem. Centr. 71, II, 1027. —

<sup>2)</sup> Compt. rend. 130, 195—198. — <sup>3)</sup> Bull. soc. chim. [3] 23, 666—668.

stehen das Philothion und das Zucker zerstörende Ferment in sehr naher Beziehung zueinander. P. R.

Wilhelm Keller. Welches ist die beste Gewinnung von Hefe in der Mais- und Getreidebrennerei unter Benutzung von Grünmalz?<sup>1)</sup> — Enthält eine Reihe praktischer Winke bei der Darst. von Hefe. P. R.

A. Lendner. Über einige Hefen des Genfer Weinlandes<sup>2)</sup>. — Die untersuchten Hefen wurden aus Rotwein von Jussy (Schloß Crest) und aus Weißwein von Carre isoliert. Aus letzterem konnte Vf. elf, aus ersterem fünf verschiedene Hefearten züchten. Die aus Rotwein erhaltene Hefe Nr. 1 wie auch Nr. 3 gaben an A. relativ arme Weine von schlechtem Geschmack und Aroma. *Saccharomyces apiculatus* befand sich auch unter den Hefen. Bei den elf aus dem Weißwein isolierten Hefen befanden sich solche, die Wein von schlechtem Geschmack und Aroma, und solche, die guten Wein erzeugten. P. R.

C. Wehmer. Die chinesische Hefe und der sogenannte *Amylomyces* (*Mucor Rouxii*<sup>3)</sup>. — Als *chinesische Hefe* bezeichnet man in Ostasien ein Prod., dessen sich die Brenner bei der Verarbeitung des Reis zur Einleitung von Verzuckerung und Gärung bedienen. Das Material ist nicht immer gleichartig zusammengesetzt und enthält zwei *Mucor*-arten. Als neu beschrieben wird der *Mucor Rouxii* (Calm.) Aut., der in dieser chinesischen Hefe vorkommt, bei 15° langsam auf stärke-, zucker- oder eiweißhaltigen Substraten, schneller bei 30 bis 40° wächst, Stärke verzuckert, Gelatine verflüssigt und gedämpften Reis orangegelb färbt. In Bierwürze entwickelt er Decke und Gasblasen, nicht dagegen in Dextrose, Lävulose, Galactose, Milchsucker, Malzsucker, Rohrzucker, in denen er bei 15° kümmerlich, schneller bei 40° gedeiht und Säurebildung hervorruft. Die Natur der Säure ist bislang noch fraglich. Tr.

V. Martinaud. Über die Anwesenheit von Invertin oder Sucrase in den Trauben<sup>4)</sup>. — Vf. konnte in dem Saft aller Trauben, die er untersuchte, eine bemerkenswerte Menge *Invertin* nachweisen. Die Wirksamkeit des Traubeninvertins auf Saccharose ist bei 54 bis 56° am stärksten; Zusatz von 5 bis 13 Prom. Essigsäure fördert am besten seine Aktivität; es passiert nicht Porzellanfilter und wird bereits vom gewöhnlichen Papierfilter teilweise zurückgehalten. Diese Eigenschaften bringen das Invertin dem von *Aspergillus niger* sezernierten nahe und unterscheiden es von dem Invertin der Wein- und Bierhefen. Es findet sich auch in den Blättern des Weinstocks. In getrockneten Korinthentrauben lassen sich noch namhafte Quantitäten des Invertins nachweisen, es verschwindet aber vollständig in Weinen, die einer starken Lüftung („Oxydation“) unterworfen sind, wie auch in solchen, die an bakteriden Krankheiten leiden. P. R.

James O'Sullivan. Über die Gegenwart von Invertase in einigen Pflanzen der Gramineen. I. Teil<sup>5)</sup>. — Vf. ist es gelungen, aus lebenden Wurzeln, Stengeln und Blättern von Weizen, Hafer und Mais in verschiedenen Wachstumsstufen Extrakte von *Invertase* zu bereiten, indem die Pflanzenteile zerkleinert, mit chloroformhaltigem W. gewaschen und

<sup>1)</sup> Deutsche Chemikerzeit. 15, 118, 130 u. 294. — <sup>2)</sup> Arch. ph. nat. [4] 9, 372—390. — <sup>3)</sup> Centralbl. f. Bakteriologie u. Parasitenk. 6, II, 353—365. — <sup>4)</sup> Compt. rend. 131, 808—810. — <sup>5)</sup> Chem. Soc. J. 77, 691—696.

in der Kälte, dann auf verschieden lange Zeit bei 49 bis 50° mit einer mit Chlf. gesättigten Rohrzuckerlsg. digeriert wurden. Die Menge des so hydrolysierten Rohrzuckers war mittels Fehlingscher Lsg. bestimmt. Der Betrag an hydrolysiertem Rohrzucker ist in Prozenten auf das Gew. der extrahierten Pflanzenmenge angeführt, als Ausdruck für die in den verschiedenen Portionen enthaltene Invertasenmenge. Gegenversuche unter denselben Bedingungen einmal mit Rohrzuckerlsg. mit Chlf. (ohne Pflanzen), dann mit Chlf.-W. und den Pflanzen (ohne Rohrzucker) zeigten, daß hierbei keine in Betracht kommenden Mengen einer reduzierenden Substanz gebildet wurden. Daß nicht Organismen die Ursache der Hydrolyse des Rohrzuckers sind, war durch den Niederschlag der suspendierten Teile mittels Aluminiumhydroxyd oder breiige Papiermasse bewiesen. Dieser Niederschlag, der alle Organismen enthalten müßte, gab mit entsprechender Digestion mit Rohrzuckerlsg. keine stärkere Reduktion als Rohrzuckerlsg. und Chlf. allein.

P. R.

M. Kölle. Weiteres über das Invertin<sup>1)</sup>. — Die Zus. des nach Osbornes<sup>2)</sup> Verfahren gereinigten *Invertins* ergab folgende Werte: I. Präparat: 44,73 Proz. C, 6,91 Proz. H, 6,18 Proz. Asche. II. Präparat: 45,15 Proz., 45,65 Proz., 44,69 Proz. C, 7,34 Proz., 7,22 Proz. H, 8,46 Proz. N, 3,96 Proz. Asche. III. Präparat: 44,43 Proz., 43,90 Proz. C, 6,45 Proz., 7,00 Proz. H, 8,67 Proz., 8,32 Proz. N, 10,68 Proz. Asche. Im Vakuum über H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknete Substanz war in höchstem Grade wirksam. Nach Zers. mit HCl oder mit H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ließ sich als Zersetzungsprod. *Mannose* als p-Bromphenylhydrazon isolieren.

P. R.

E. Salkowski. Über das Invertin der Hefe<sup>3)</sup>. — Bei der Darst. des *Invertins* durch Ausziehen der bei 105° erhitzten Hefe mit W. und Fällung des Auszugs mit A. wird das Hefegummi mit ausgezogen; es lag also der Verdacht nahe, daß das von M. Barth unter Leitung des Vfs. dargestellte Invertin<sup>4)</sup> durch Gummi verunreinigt war. Dies ist in der Tat der Fall. Der Gehalt an Gummi wechselt, was vielleicht von den Einzelheiten der Fabrikation oder vom Alter der Hefe oder von geringen Abweichungen in der Darst. abhängt. Es ist nicht daran zu zweifeln, daß auch die von Osborne<sup>5)</sup> und von Kölle<sup>6)</sup> erhaltenen Präparate mit Gummi verunreinigt gewesen sind. Die von Kölle abgespaltene Mannose entsteht nicht aus dem Mol. des *Invertins*, sondern dem des verunreinigenden Gummi. Was die Natur des *Invertins* betrifft, schließt sich Vf. der Ansicht von Barth und Osborne an (im Gegensatz zu Wroblewsky), daß das Invertin kein Eiweißkörper ist. Zum Schluß wendet sich Vf. gegen F. Kutschers Darst. (Sitzungsber. d. Naturf.-Ges. zu Marburg 1900, Nr. 5, Juni) über das proteolytische Ferment und die Selbstverdauung der Hefe.

P. R.

Adolf Mayer. Über die Verteilung der diastatischen Enzyme in der Kartoffelpflanze<sup>7)</sup>. — Bei seinen Versuchen hat Vf. alte, ausgekeimte Kartoffeln, die dazu gehörigen Sprosse, alte Setzkartoffeln vom freien Felde, dazu gehörige ganz junge Kartoffeln, dazu gehörige oberirdische

<sup>1)</sup> Zeitschr. physiol. Chem. 29, 429—436. — <sup>2)</sup> Dasselbst 28, 399; vgl. JB. f. 1899, S. 2584. — <sup>3)</sup> Zeitschr. physiol. Chem. 31, 305—328. — <sup>4)</sup> Ber. 11, 474; JB. f. 1878, S. 1032. — <sup>5)</sup> Zeitschr. physiol. Chem. 28, 399; JB. f. 1899, S. 2584. — <sup>6)</sup> Zeitschr. physiol. Chem. 29, 429; siehe vorstehendes Referat. — <sup>7)</sup> J. f. Landw. 48, 67—70.

Stengelteile sowie Blätter mit Sand verrieben, ausgepreßt, den Preßrückstand gewaschen, das Filtrat bei 60° eingengt und die mit dem vierfachen Vol. A. erhaltene Fällung in W. gelöst. Solche auf das ursprüngliche Vol. aufgefüllte Legg. wurden mit 1. Stärke versetzt und blieben stunden- bzw. tagelang stehen, indem von Zeit zu Zeit die Intensität der Jodrk. geprüft wurde. In alten, ausgekeimten Kartoffeln, sowie in den zu alten Setzkartoffeln gehörigen Blättern wurde am meisten *Diastase* gefunden. Auch am Hafer ließ sich konstatieren, daß reifer Hafer reicher an diastatischem Enzym ist als die halbreife Ähre. Tr.

Johannes Müller und M. Masuyama. Über ein diastatisches Ferment<sup>1)</sup>. — Vf. finden im Dotter des Hühnereies ein diastatisches *Enzym* von starker Wirksamkeit. 11 3/4%iger Stärkekleister wurde in 24 Stdn. bis zu 45 Proz. in die 1. Form umgewandelt. Ggw. von freien Säuren und Alkalien hemmen die Wirkung. Das Endprod. aus Stärke bei der Einw. der Diastase ist wahrscheinlich Isomaltose. P. R.

P. Petit und G. Labourasse. Über die Löslichkeit der stickstoffhaltigen Substanzen des Malzes<sup>2)</sup>. — Bei verschiedenen Temperaturen wurden wäss. Auszüge von schwach gedörtem *Malz* gemacht. In den gekochten und nicht gekochten Auszügen wurde bestimmt: 1. der Gesamtstickstoff (und somit durch Differenz der koagulierbare Stickstoff); 2. der durch Phosphorwolframsäure fällbare Stickstoff; 3. der durch Zinksulfat fällbare (Albumosen-) Stickstoff; 4. der durch Kochen mit verd. HCl als NH<sub>3</sub> abspaltbare N. Bei der Digestion mit W. kann man eine Vermehrung des 1. Stickstoffs konstatieren, und zwar mit steigender Temperatur mit dem Maximum bei 55°; gleichzeitig nimmt die Menge des koagulablen Stickstoffs ab. Von 62° ab ist eine Abnahme des Gesamtstickstoffs vorhanden. Man kann diese Befunde durch die Anwesenheit eines eiweißlösenden *Enzyms* im Malz erklären. P. R.

P. Petit und G. Labourasse. Über die stickstoffhaltigen Substanzen des Malzes<sup>3)</sup>. — Während des Hopfens und Siedens erfahren die stickstoffhaltigen Bestandteile des *Malzes* Veränderungen, die sehr bedeutend von der Ggw. von Mineralstoffen in dem bei der Saccharifikation verwendeten W. abhängen. Während der Gärung verbraucht die Hefe unbeschadet der Ggw. von Kochsalz kleine Mengen von dem als Ammoniak abspaltbaren Stickstoff, beträchtliche Mengen hingegen der durch Phosphorwolframsäure und Zinksulfat fällbaren Stoffe. P. R.

Martin Hahn. Chemische Vorgänge im zellfreien Gewebssaft von *Arum maculatum*<sup>4)</sup>. — Die Erscheinung der Selbsterwärmung der Pflanzen hat seit langer Zeit die Botaniker beschäftigt; sie wird in neuerer Zeit übereinstimmend mit einer energischen Atmung der Pflanzen in Verbindung gebracht. Nach den Beobachtungen über die Zymase von E. Buchner schien es Vf. denkbar, daß die von Buchner und Vf. ausgearbeitete Methode auch für die Aufklärung der Atmung und Selbsterwärmung im Pflanzenreich geeignet sein könnte, und daß es möglich wäre, durch Verreiben und Auspressen von Pflanzenteilen einen von organisierten Gebilden freien Saft zu gewinnen, indem die chemischen Prozesse, die der Atmung zugrunde liegen, ohne Mitwirkung von lebenden

<sup>1)</sup> Zeitschr. f. Biol. 39, 547—559; Ref. Chem. Centr. 71, I, 1136. — <sup>2)</sup> Compt. rend. 131, 349—351. — <sup>3)</sup> Dasselbst, S. 394—396. — <sup>4)</sup> Ber. 33, 3555—3560.

Zellen eintreten. Als Ausgangsmaterial dienten die Kolben von *Arum maculatum*, die eine sehr starke Selbsterwärmung (bis 15° Differenz gegen die Lufttemperatur) zeigen. Der Zellsaft enthält ein *diastatisches* und ein *proteolytisches Enzym*. Besonders interessant ist, daß der frische Saft, ein oder mehrere Tage digeriert, seinen Zuckergehalt ganz oder bis auf Spuren einbüßt. Neben dieser Zuckerzerstörung geht eine starke Gewichtsabnahme und eine deutliche CO<sub>2</sub>-Entw. einher. Weder die Gewichtsabnahme, noch die CO<sub>2</sub>-Menge entsprachen jedoch den zersetzten Zuckermengen. Die Umsetzung des Zuckers in diesen Preßsäften bleibt teilweise bei intermediären Stoffwechselprodd. („Pflanzensäuren“) stehen, man hat es also mit den Prodd. einer unvollständigen Atmung zu tun. A. konnte in den digerierten Proben nicht nachgewiesen werden. Man wird zu der Annahme geführt, daß in den untersuchten Säften eine „Oxydase“ vorhanden ist, die Traubenzucker zu oxydieren vermag. P. R.

T. Maszewski. Über einige Bedingungen der Ptyalinwirkung<sup>1)</sup>. — Vff. legte sich die Fragen vor, ob 1. eine Menge des *Ptyalins* nur eine bestimmte, unter allen Umständen gleiche Zuckermenge produzieren kann oder im Gegenteil die saccharifizierende Kraft des *Ptyalins* keine absolute, sondern eine relative ist und sie von der Stärkekonz., vom Vol. der *Ptyalin*stärkemischung u. dgl. abhängt. 2. Was für quantitative Beziehungen zwischen der Menge des Enzyms und der gebildeten Zuckermenge bestehen. Die Versuche ergaben, daß trotz gleicher Speichel-(Enzym-)Mengen bei Zunahme der Stärkekonz. (Stärkemenge) die Zuckerbildung auch zunahm. Ferner, daß bei bestimmten Speichel- und Stärkemengen ein bestimmter Konzentrationsgrad der Stärke nötig ist, um die maximale Zuckerbildung zu ermöglichen. Bei konstanten Stärkemengen und konstanter Konz. an Stärke bewirkte die Zunahme der Enzymmenge meistens gar keine Zunahme, mitunter eher eine Abnahme der Zuckerproduktion. P. R.

Em. Bourquelot und H. Hérissey. Über die Individualität der Seminase, des löslichen Ferments, das von den Samen der Leguminosen mit Horneiweiß während der Keimung ausgeschieden wird<sup>2)</sup>. — Die keimenden Samen des *Foenum graecum* und der *Medicago sativa* enthalten, neben einer geringen Menge Diastase, eine viel größere Quantität eines besonderen Ferments, das auf die Kohlehydrate des Horneiweißes der Leguminosen wirkt. Dieses Ferment nennen Vff. *Seminase*. P. R.

Em. Bourquelot und H. Hérissey. Über das Vorkommen von Seminase in den ruhenden Samen mit Horneiweiß<sup>3)</sup>. — Vff. hatten früher nachgewiesen<sup>4)</sup>, daß Leguminosensamen mit Horneiweiß ein besonders l. Ferment, die *Seminase*, produzieren, das die Fähigkeit besitzt, die Kohlehydrate des Eiweißes in zwei assimilierbare Zucker, die Galactose und Mannose, zu überführen. Vff. dehnten ihre Untersuchungen nun auf die Samen von *Medicago sativa* und von *Indigofera tinctoria* aus und konnten auch in diesen Fällen vor der Keimung eine kleine Menge des l. Ferments nachweisen, das das Horneiweiß auflöste und assimilierbaren Zucker bildete. P. R.

<sup>1)</sup> Zeitschr. physiol. Chem. 31, 58—63. — <sup>2)</sup> Compt. rend. 130, 340—342; J. Pharm. Chim. [6] 11, 357—364. — <sup>3)</sup> Compt. rend. 131, 903—905. — <sup>4)</sup> Dasselbst 130, 340; vgl. vorstehendes Referat.



## Gärung. Brot.

Hugo Ortloff. Der Einfluß der Kohlensäure auf die Gärung<sup>1)</sup>. — Vf. kommt auf Grund seiner Versuche, die er mit Reinkulturen von Hefe anstellte, zu folgendem Ergebnis.  $\text{CO}_2$  übt auf das Inversionsvermögen bei den einzelnen Hefearten teilweise einen etwas fördernden, teilweise auch einen hemmenden Einfluß aus und erschwert anscheinend die Vergärung der Dextrose. In  $\text{CO}_2$  wird bei der Gärung weniger A. gebildet, und zwar nicht nur als absolute Quantität, sondern auch im Vergleich zu den vergorenen Rohrzuckermengen. Auf die Säurebildung übt  $\text{CO}_2$  weder einen ausschließlich hemmenden noch einen fördernden Einfluß aus. Die Vermehrungsenergie der Zellen wird durch  $\text{CO}_2$  gehemmt, ebenso das Vermehrungsvermögen, während das Gärungsvermögen erhöht wird. Die einzelne Zelle bildet im  $\text{CO}_2$ -Strome fast durchweg mehr A. als bei gewöhnlicher Gärung, desgleichen auch mehr Säure. Zieht man den Gesamteffekt ins Auge, so wirkt  $\text{CO}_2$  anscheinend hemmend auf die Gärung, während das Gärungsvermögen der Hefezellen vermehrt wird.

Tr.

O. Emmerling. Über Spaltpilzgärungen<sup>2)</sup>. — Vf. hatte früher<sup>3)</sup> über die reduzierende Wirkung des *Bacillus lactis aërogenes* auf Äpfelsäure berichtet. Baginsky hat nachgewiesen, daß bei der Vergärung von Milchzucker durch diesen Bazillus Milchsäure in sehr geringer Menge entsteht und das Hauptprod. Essigsäure neben  $\text{CO}_2$ , H und  $\text{CH}_4$  ist. Bezüglich der Essigsäure konnte Vf. diesen Befund bestätigen, während er Milchsäure unter den Gärprod. des genannten Mikroben aus Milchzucker nicht finden konnte, dagegen erhebliche Mengen Bernsteinsäure. — Aus Glucose entsteht bei der Vergärung durch den Bac. lact. aërog. keine Bernsteinsäure, dagegen viel Essigsäure und inaktive Milchsäure. Sowohl die Vergärung des Milchzuckers, wie der Glucose geht bei Luftzutritt, aber auch bei O-Abwesenheit vor sich; was die Bildung der Säuren betrifft, ohne wesentliche Unterschiede. Mannit wird zu wenig flüchtigen Säuren und viel Bernsteinsäure vergoren, daneben entsteht A. in größerer Menge (aus 100 g Mannit 15 ccm A.). — Bei der Vergärung des Milchzuckers wird die Fl. durch die Bildung einer Gummiart schleimig. Der durch wiederholtes Lösen in wenig W. und Fälen mit A. als weißes, geschmackloses Pulver gewonnene Schleim red. Fehlingsche Lsg. erst beim Kochen mit verd. Säure. Zus.  $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5$ . Durch Oxydation mit  $\text{HNO}_3$  bildet sich Schleimsäure. Es liegt hier eine Substanz von der Zus. und den Eigenschaften eines *Galactans* vor. Der Bac. aërogenes erteilt auch Galactoselsg. die gleiche schleimige Beschaffenheit, nicht aber der Glucoselsg.

P. R.

H. A. Guess. Die Kleberbestandteile von Weizen und Mehl und ihre Beziehung zu den brotbildenden Eigenschaften<sup>4)</sup>. — Vf. bestimmte an einer großen Anzahl von Weizen- und Mehlsorten die im Kleber enthaltenen Stickstoffverb., namentlich des *Gliadins* und des *Glutenins*, in der Voraussetzung, daß diese hauptsächlich die bestimmenden Faktoren

<sup>1)</sup> Centralbl. f. Bakteriologie u. Parasitenk. 6, II, 676—682, 721—733, 753—763.

— <sup>2)</sup> Ber. 33, 2477—2479. — <sup>3)</sup> Ber. 32, 1915; vgl. JB. f. 1899, S. 2597. —

<sup>4)</sup> Amer. Chem. Soc. J. 22, 263—268.

für die brotbildenden Eigenschaften sind. Aus den in Tabellen niedergelegten Resultaten ergab sich, daß die elastischen Eigenschaften des Klebers um so besser waren, je höher die Verhältniszahl von Gliadin zu Glutenin gefunden wurde.

P. R.

A. Juckenack. Beitrag zur Kenntnis des „fadenziehenden Brotes“<sup>1)</sup>. — Das von Vf. untersuchte fadenziehende Brot bildete beim Auseinanderziehen der Krume weiße, seidenartig glänzende, spinnfädengleiche, zum Tl. mehrere Decimeter lange Fäden. Die Krume war vollständig mit kleinen, an Größe zunehmenden bräunlichen Pünktchen durchsetzt; die Fäden entstanden nur durch Ausziehen dieser bräunlichen, stark viscösen Stellen, die Bakterienkolonien darstellten. Es handelt sich um den *Bac. mesentericus fuscus* Flügge, der als Urheber der Krankheit angesehen werden muß. Auch aus dem Mehle, aus welchem das Brot gebacken worden war, konnte der Pilz gezüchtet werden. Dieser Pilz widersteht leicht, auch an der Peripherie der Krume, der Backofenhitze und erzeugt innerhalb 28 Stdn. bei Tagestemperatur die Brotkrankheit in ausgesprochenem Maße. Bei Graham-, Schrot- und ähnlichem porösen Brot findet man in der Krume neben den das Fadenziehen verursachenden Bakterien vielfach noch andere sehr verschiedene Bakterien und vor allem Schimmelpilzwucherungen, die alle, mit Ausnahme der Kartoffelbazillen, auf eine sekundäre Infektion durch die Luft zurückzuführen sein dürften. Gerade die Schimmelpilzwucherungen scheinen befähigt zu sein, wenige im Brot primär vorhandene fadenziehende Bazillen auszubreiten.

P. R.

A. Juckenack. Über die Untersuchung und Beurteilung der Teigwaren des Handels, mit Berücksichtigung des Nachweises der künstlichen Färbung und der qualitativen und quantitativen Bestimmung von Eisubstanz in Mehlgewaren<sup>2)</sup>. — Die nur aus Mehl und W. hergestellten Teigwaren werden als *Wassergewaren* bezeichnet, während man *Eierware* solche nennt, zu deren Darst. außerdem noch Eier verwendet werden. Da solche Eierware häufig künstlich gefärbt wird und der Farbstoff des Eigelbs, das *Lutein*, in Ä. l. ist, so kann man eine Färbung durch fremde Farbstoffe daran erkennen, daß man die feingemahlene Teigwaren (10 g) einmal mit Ä., in einer anderen Probe mit 70%igem A. kräftig schüttelt. Bleibt der Ä. ungefärbt oder schwach gefärbt und der A. deutlich gelb gefärbt, so liegt ein fremder Farbstoff vor. Sind A. und Ä. gefärbt, so erkennt man den fremden Farbstoff neben dem Lutein daran, daß die äth. Lsg. beim Schütteln mit wäss. salpetriger Säure nicht ganz entfärbt wird. Lutein ist übrigens vom Vf. auch im Weizengries und Weizenmehl nachgewiesen worden. Zum qualitativen Nachweise von Eigelb prüft Vf. auf *Cholesterin*, das etwa zu 3 Proz. in dem 64,43 Proz. betragenden Rohfette des Eidotters enthalten ist. Im Eidotter sind 9,35 Proz. *Lecithin* vorhanden, hiervon sind etwa 58 Proz. ätherl. und etwa 42 Proz. durch heißen A. abspaltbares, also an Vitellin gebundenes *Lecithin* anwesend. Vf. hat nun, um Eigelb in den Mehlgewaren quantitativ zu bestimmen, die fein gemahlene Ware in Soxhlet 10 bis 12 Std. mit A. bei 55 bis 60° extrahiert, das Extrakt mit alkoh. KOH verseift

<sup>1)</sup> Zeitschr. anal. Chem. 39, 73—81. — <sup>2)</sup> Zeitschr. Unters. Nahrungs- u. Genußm. 3, 1—17, 168, 329.

und nach dem Veraschen der wäss. Lsg.  $P_2O_5$  bestimmt. Zur richtigen Beurteilung einer Teigware ist jedoch eine mehr oder weniger vollständige Analyse erforderlich. Als Wassergehalt wurde bei Teigwaren im Durchschnitt 10,8 Proz. gefunden. Die Mineralbestandteile geben Aufschluß, ob ganze Eier oder nur Eigelb Verwendung fanden. Bei der Bestimmung der Gesamt- $P_2O_5$  ist ein Alkalizusatz zur Substanz nötig. Die N-Bestimmung ist gleichfalls für eine Beurteilung einer Teigware von Wichtigkeit. Tr.

Bein. Zur Untersuchung eihaltiger Teigwaren<sup>1)</sup>. — Vf. macht einige kurze Bemerkungen zu der Abhandlung von Juckenack<sup>2)</sup> über den gleichen Gegenstand und erinnert daran, daß die Benutzung des Cholesterin- und Proteingehalts eihaltiger Teigwaren zur Feststellung der verwendeten Eimenge von ihm zuerst beschrieben worden sei. Tr.

A. Flügge in Hannover. Verfahren zur Herstellung eines eiweiß- und stärkeemehlhaltigen Nahrungsmittels aus dem Samen der Roßkastanie. [D. R.-P. Nr. 114845]<sup>3)</sup>. — Die von der braunen Schale durch oberflächliche Röstung befreiten und hierauf gepulverten Kastanien werden so lange mit A. oder Ä. und A. behandelt, bis die abfließende Fl. nicht mehr bitter schmeckt. Das vom A. befreite, getrocknete Mehl stellt ein angenehm schmeckendes, billiges Nahrungsmittel dar. Aus der Extraktionsfl. kann durch Abdestillieren des Lösungsmittels das Bitterharz gewonnen werden. Oett.

### Enzyme, welche Tannin, Glucoside und Glyceride spalten.

A. Fernbach. Über Tannase<sup>4)</sup>. — Vf. gewann die Tannase (van Tieghem), ein Enzym, das das Tannin in Gallussäure überführt, aus dem *Aspergillus niger*, indem wäss. Auszüge davon im Vakuum bei niedriger Temperatur eingedampft und das Extrakt mit A. gefällt wurde. Man erhält so eine sehr aktive wäss. Lsg. der Tannase, die ihre Wirksamkeit behält, auch wenn sie durch eine Chamberland-Kerze filtriert wird. P. R.

Henri Pottevin. Die Tannase, das Tannin spaltende Enzym<sup>5)</sup>. — Unabhängig von A. Fernbach<sup>6)</sup> hat auch Vf. gefunden, daß die Tannase durch Maceration von *Aspergillus niger*-Kulturen gewinnbar ist. Die Tannase ist fällbar durch A.; sie ist bei neutraler oder saurer Rk. wirksam. Das Temperaturoptimum liegt etwa bei 67°. Die Tannase greift auch eine Anzahl durch Tannin hervorgerufener Niederschläge, sogenannte Tannate, an, so namentlich die Verb. von Tannin mit Gelatine. — Schiff hat für die Digallussäure folgende Formel aufgestellt:  $C_6H_2(OH)_3CO-O-(OH)_2C_6H_2CO_2H$ . Vf. hat untersucht, ob die Tannase auf ähnlich zusammengesetzte Verbb. wirke, und fand auch, daß Salicylsäurephenylester und Salicylsäuremethylester durch die Tannase gespalten werden. P. R.

<sup>1)</sup> Zeitschr. Unters. Nahrungs- u. Genußm. 3, 167—168, 328—329. —

<sup>2)</sup> Vgl. vorstehendes Referat. — <sup>3)</sup> Patentbl. 21, 1584. — <sup>4)</sup> Compt. rend. 131, 1214—1215. — <sup>5)</sup> Dasselbst, S. 1215—1217. — <sup>6)</sup> Dasselbst, S. 1214; vgl. vorstehendes Referat.

F. Jadin. Die Lokalisation des Myrosins und des Gummis bei der Gattung *Moringa*<sup>1)</sup>. — Fermentzellen, die das Ferment *Myrosin* enthalten, sind in verschiedenen Organen von *Moringa pterygosperma* nachweisbar. — Wird der Stamm der *Moringa pterygosperma* quer geschnitten, so beobachtet man in der Mitte des Markes einen das Gummisekernierenden Kanal. Solche Kanäle findet man nur in den Stämmen, zuweilen in den Blattstielen, nicht in den Blütenstengeln und in den Wurzeln. P. R.

Th. Bokorny. Zur Kenntnis des Myrosins<sup>2)</sup>. — Kürzlich wurde gezeigt<sup>3)</sup>, daß das *Myrosin*, ein aus myronsaurem Kalium Senföl abspaltendes Ferment, in vielen Cruciferen, dann in anderen Pflanzen, z. B. Leguminosen, Liliifloren, vorkommt. Die zugehörigen Glycoside sind meist noch unbekannt. Es gibt Cruciferen, die weder Myrosin, noch myronsaures Kalium enthalten; hingegen ist V. keine Crucifere vorgekommen, die myronsaures Kalium, aber kein Myrosin enthält. Um das Verhalten des Myrosins gegen verschiedene Protoplasmagifte, dann gegen höhere Temperaturgrade zu studieren, wurde Mehl vom weißen Senf verwendet. Eine 5%ige wäss. Lsg. von Formalin vermag das Ferment binnen 24 Stdn. völlig unwirksam zu machen; ebenso wirken 1%ige  $H_2SO_4$ -, 0,1%ige  $HgCl_2$ - und 0,1%ige  $AgNO_3$ -Lsg. Gegen Hydroxylamin ist das Myrosin unempfindlich. Gegen höhere Temperaturgrade verhält sich das Myrosin wie andere Fermente. P. R.

J. H. Kastle und A. L. Loevenhart. Über Lipase, das fettspaltende Enzym, und die Umkehrbarkeit seiner Wirkung<sup>4)</sup>. — Vff. fassen die Resultate ihrer Untersuchungen in folgendem Resümee zusammen. Man hat gefunden, daß Buttersäureäthylester durch *Lipase* leicht hydrolysiert wird. Mittels dieser Rk. kann man Lipase in einer Anzahl Organen und Geweben des tierischen Organismus nachweisen, besonders in der Leber, dem Magen und dem Dünndarm. Durch wiederholte Filtration bei gewöhnlichem Drucke läßt sich Lipase aus ihren Lsgg. vollständig entfernen. Lipase ist ein viel beständigeres Enzym, als man bisher annahm. Bei 40° werden Ester durch tierische Lipase hydrolysiert, bei 65 bis 70° wird das Enzym zerstört. Beim Studium des Verhaltens der Lipase gegen verschiedene Ester ergab sich, daß mit zunehmendem Mol.-Gew. der im Ester gebundenen Säuren die Stabilität dieser Ester, Lipase gegenüber, abnimmt. Die meisten Antiseptica wirken schädlich auf Lipase, besonders KFl, HFl und Säuren. Die Rk.-Geschwindigkeit ist bei der Hydrolyse der Ester nicht proportional der Estermenge und annähernd proportional der Enzymkonz. Die Rk. ist immer unvollständig, nahezu vollständig wird sie bei sehr konz. oder energisch wirkenden Lipaseauszügen und sehr geringer Estermenge. Der Geschwindigkeitskoeffizient, nach einer Gleichung für eine Rk. erster Ordnung berechnet, ist nicht konstant, zeigt ein regelmäßiges Fallen in dem Maße, wie die Rk. fortschreitet. Mittels Lipase haben Vff. eine Synthese von Buttersäureäthylester aus den Komponenten bewerkstelligt, ein Beweis, daß die Rk. auch umkehrbar ist. Tr.

<sup>1)</sup> Compt. rend. 130, 733—735. — <sup>2)</sup> Chemikerzeit. 24, 817, 832. —

<sup>3)</sup> Dasselbst, S. 771. — <sup>4)</sup> Amer. Chem. J. 24, 491—525.

## Oxydierende und reduzierende Enzyme.

B. Slowtsoff. Zur Kenntnis der pflanzlichen Oxydasen<sup>1)</sup>. — Zur Darst. von *Laccase* wurden einige kg Kartoffeln oder Kohl zu Brei zerquetscht, dieser mit 0,5 bis 1%iger Essigsäure versetzt und nach 24 Stdn. das Extrakt coliert und filtriert. Das klare Filtrat wird mit Ammoniumsulfat gesättigt, der Niederschlag in W. gelöst. Das Aussalzen und Auflösen wurde drei- bis viermal wiederholt. Die so gewonnene wäss. Lsg. wird gegen fließendes W. dialysiert, mit dem 4 bis 5fachen Vol. 95%ig. A. gefällt, der Niederschlag mit A. gewaschen, über  $H_2SO_4$  getrocknet. Die Auflsg. und Fällung wird noch einmal wiederholt. Die Ausbeute ist äußerst gering. Die Lsg. der *Laccase*-Präparate gibt intensive Biuret-, Xanthoprotein-, Millon-, Liebermannsche, Pettenkofer'sche, Adamkiewicz'sche, ebenso alle Alkaloid- und Fällungsreakk. Bei vollständiger Sättigung der Fermentlsg. mit  $MgSO_4$  fällt die *Laccase* nicht ganz aus,  $NaCl + Na_2SO_4$  fällen sie gar nicht; bei vollkommener Sättigung mit Ammoniumsulfat wird sie vollständig gefällt, ebenso von A. von 90 Proz. Die Analysen (12,8 Proz. N, 0,53 Proz. S) und Rkk. ergeben, daß die *Laccase* eine eiweißartige Substanz ist. Sie gehört zu den Albuminen, enthält wenig Asche, weder Mn noch P. Zur Bestimmung der Wirkung der *Laccase* diente das Röhmansche Reagens; die Menge des entstandenen Farbstoffes wurde kolorimetrisch gemessen. Die Menge dieses entsprach den Quadratwurzeln aus der Menge des Fermentes. Säuren (Salzsäure, Essigsäure, Ameisensäure, Milchsäure) bis 1 bis 1,5 Proz. hindern die Fermentwirkung nicht. Reine Präparate werden bei 50°, aschereichere erst bei 60 bis 70° zerstört. Schwach alkalische Rk. wirkt günstig. Pepsinsalzsäure (bei einem Säuregehalt von 0,15 bis 0,5 Proz.), wie kurze Einw. der Pankreasverdauung zerstören die *Laccase* nicht. P. R.

Martin Jacoby. Über das Aldehyde oxydierende Ferment der Leber und der Nebenniere<sup>2)</sup>. — Verf. berichtet über Versuche über das Aldehyde oxydierende Ferment der Leber. Das Ferment, die *Aldehydase*, ist in W. l., bülft seine oxydierende Wirkung durch geringe Mengen freier Säure und freies Alkali ein. Der Körper wird durch A., Tannin, Uranylacetat gefällt und kann nach der Fällung wieder in Lsg. gebracht werden; er ist mit Ammoniumsulfat (etwa bei 60%iger Sättigung) vollkommen aussalzbar und gibt nicht die für die Eiweißkörper charakteristischen Rkk. Die Rinde der Nebenniere oxydiert ebenfalls schon in kleinen Quantitäten Salicylaldehyd, das Nebennierenmark hingegen nur ganz geringfügig. P. R.

J. Sarthou. Über einige Eigenschaften der Schinoxydase<sup>3)</sup>. — Die Löslichkeit dieses Ferments in W. vermindert sich in dem Maße, wie es entwässert wird. Die wäss. Lsg. filtriert sehr langsam und ist neutral. Sie enthält Fe in organischer Bindung. Kohle oder  $BaSO_4$  entziehen den Lsgg. das Ferment nicht. In Ätzalkalien sowie Alkalicarbonaten ist es l., wird durch Säuren beim Neutralisieren wieder gefällt, vom Säureüberschuß aber wieder gelöst. Zusatz von Mineralsäuren zur wäss. Lsg. des Ferments vernichtet dessen oxydierende

<sup>1)</sup> Zeitschr. physiol. Chem. 31, 227—234. — <sup>2)</sup> Daselbst 30, 135—148. —

<sup>3)</sup> J. Pharm. Chim. [6] 12, 104—108.

Wirkungen, Zusatz von organischen Säuren vermindert sie. Nicht gefällt wird das Enzym aus wäss. Lsg. durch  $\text{HgCl}_2$ ,  $\text{AgNO}_3$ , Tannin,  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ ,  $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  und  $\text{MgSO}_4$  geben in einer schwach mit  $\text{H}_2\text{SO}_4$  angesäuerten Lsg. eine leichte flockige Fällung. Ä., Chlf. und Phenol verhindern die oxydierende Wirkung nicht. Durch Bleiessig wird das Ferment aus seiner Lsg. nicht vollkommen gefällt. Die Schinoxydase zeigt eine leichte Xanthoproteinsäurerk., aber keine Biuretrk., in ihren Eigenschaften nähert sie sich den Albuminoiden. Durch Erhitzen wird die wäss. Lsg. nicht koaguliert, die Verb. wird nur zum Tl. dissoziiert und wirkt nicht bloß, indem sie O aus der Luft entzieht, sondern auch Oxydantien zers.

Tr.

Sarthou. Über eine aus Schinus molle isolierte Oxydase, die Schinoxydase<sup>1)</sup>. — Aus den Einschnitten der Rinde von Schinus molle, einer in Algerien heimischen Terebinthacee, erhält man einen Milchsafte, der an der Luft sich verdickt und leicht bläut, dann bräunt. Diese Färbung ist die Folge einer Oxydation, die durch ein Ferment bedingt ist. Das Ferment wurde in der üblichen Weise durch Fällung der Emulsion mit 95%igem A. erhalten, ist l. in W., unl. in A., zeigt  $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ , Hydrochinon, Pyrogallussäure gegenüber eine stärkere oxydierende Wirkung als der ursprüngliche Saft. Erhitzt man die Emulsion oder eine Lsg., welche die isolierte Oxydase enthält, zum Sieden, so bleiben die genannten Rkk. aus. Bei der Reinigung des Ferments mit A. ist zu beachten, daß längeres Verweilen in A. das Ferment koaguliert und die oxydierenden Eigenschaften desselben abschwächt. Hierdurch erklären sich vielleicht die verschiedenen Angaben über die Eigenschaften isolierter Fermente, die nach dem einen fast inaktiv, nach dem anderen sehr aktiv sind. A. entwässert das Ferment und hebt seine Wirkungen auf, W. hydratisiert es wieder, und dann zeigt das Ferment die charakteristischen Rkk. Vf. schlägt für das Ferment den Namen „Schinoxydase“ vor.

Tr.

J. Sarthou. Über die Rolle, welche Eisen in der Schinoxydase spielt<sup>2)</sup>. — Nach Vf. spielt Fe in diesem Ferment dieselbe Rolle wie Mn in der Laccase von Bertrand. Fe als Ferrosalz besitzt in diesem Falle die Eigenschaft, an gewisse oxydable Körper O abzutreten, den es der Luft entnimmt. Fe besitzt in organischer Verb. mit C und H sehr wenig diese Eigenschaft, während es in organischer Verb. mit N und CN diese Eigenschaft in hohem Maße zeigt. Für ein und dieselbe Menge Fe schwanken gemäß der Verb.-Art dieses Fe die Mengen des übertragenden O. Die Oxydationserscheinungen schwanken für ein und dasselbe Salz, entsprechend der Menge des gebundenen Fe. Ferrosulfat, Ferroammoniumsulfat,  $\text{Fe}(\text{CN})_2$ ,  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  haben energische oxydierende Wirkungen zur Folge, während beim Tartrat, Lactat, Oxalat und Citrat die Wirkung gering ist.

Tr.

C. Gessard. Über Tyrosinase<sup>3)</sup>. — Die nach dem Verfahren von Bourquelot<sup>4)</sup> dargestellte Tyrosinase ist ziemlich beständig. Die vom Vf. benutzte glycerinhaltige Lsg. behielt ihre Aktivität monatelang. Vf.

<sup>1)</sup> J. Pharm. Chim. [6] 11, 482—488. — <sup>2)</sup> Daselbst, S. 583—589. —

<sup>3)</sup> Compt. rend. 130, 1327—1330. — <sup>4)</sup> Compt. rend. de la Société de Biologie 1897, S. 454.

schließt aus seinen Versuchen, daß die Tyrosinase das Tyrosin unter Bildung jener roten Farbe oxydiert, die auch bei der Oxydation mit einem chemischen Mittel (Millons Reagens) entsteht. Die Schwärzung und die Bildung eines schwarzen Niederschlages ist eine sekundäre Erscheinung, die von der Anwesenheit von Mineralsubstanzen in der Tyrosinaselsg. herrührt.

P. R.

J. Morgenroth. Zur Kenntnis der Labenzyme und ihrer Antikörper<sup>1)</sup>. — Nach Vf. schützt das *Antiab* nicht gegen *Cynarase* und die *Anticynarase* nicht gegen *Lab*. Die beiden Enzyme sind daher mit Sicherheit als verschieden konstituierte Körper anzusehen, insofern als sie differente, zwei spezifischen Antienzymen entsprechende haptophore Gruppen besitzen.

Tr.

Léon Meunier. Quantitative Bestimmung des Labferments im Magensaft<sup>2)</sup>. — Das vom Vf. beschriebene Verfahren beruht darauf, daß das *Labferment* des Magensaftes Milch in Ggw. von  $\text{CaCl}_2$  koaguliert. Die Zeit, in der diese Koagulation erfolgt, ist abhängig von der im Magensaft enthaltenen Labmenge. Wird Magensaft, dessen koagulierende Kraft der Milch gegenüber bekannt ist, als Einheit angenommen, so lassen sich andere Magensäfte hiermit leicht vergleichen und läßt sich ihr Labgehalt so einfach ermitteln. Hierzu ist aber eine Durchschnittsmilch nötig. Dieselbe bereitete Vf., indem er verschiedene Milchsorten mischte, die Mischung erhitzte, filtrierte, dann in Gläschen von 30 ccm verteilte und diese Gläser mit Füllung bei  $115^\circ$  10 Minuten im Autoklaven erhitzte.

Tr.

Ivar Bang. Über Parachymosin, ein neues Labferment<sup>3)</sup>. — Vf. nimmt die Existenz eines zweiten Labenzym, des *Parachymosins*, an, das sich von dem Chymosin in folgendem unterscheidet: Die Koagulationszeit einer Lablg. ist nach Hammarsten der Menge des Enzyms indirekt proportional; die Wirksamkeit einer Parachymosinlg. hingegen wird durch Verdünnen viel mehr als die einer Chymosinlg. geschwächt. Ggw. von Kalksalzen ist auf die Wirkung des Parachymosins von viel größerem Einfluß als auf die des Chymosins. KCl-Zusatz, dessen Menge auf Chymosin ohne Wirkung ist, setzt bei Parachymosin die Koagulationszeit bedeutend herab; größere Mengen  $\text{CaCl}_2$  beschleunigen die Koagulation auf Parachymosin viel mehr als beim Chymosin. Letzteres wird bei  $70^\circ$ , ersteres erst bei  $75^\circ$  zerstört in einer gegen Lacmoid neutralen Lsg. Eine Alkalimenge von 0,01 bis 0,02 Proz. zerstört das Parachymosin bei 24 stündiger Einw. Im Magensaft des Menschen und Schweines findet sich das Parachymosin, nicht das Chymosin; letzteres ist im Magensaft des Rindes vorhanden.

P. R.

### Proteolytische Enzyme.

E. Schütz und Huppert. Über einige quantitative Verhältnisse bei der Pepsinverdauung<sup>4)</sup>. — Bei Temperaturen zwischen  $33$  und  $55^\circ$

<sup>1)</sup> Centralbl. f. Bakteriöl. u. Parasitenk. I, 27, 721—724. — <sup>2)</sup> J. Pharm. Chim. [6] 12, 457—465. — <sup>3)</sup> Pflügers Arch. 79, 425—441; Ref. Chem. Centr. 71, I, 917. — <sup>4)</sup> Pflügers Arch. 80, 470—526; Ref. Chem. Centr. 71, II, 132.



nimmt die Bildung der sekundären Albumose, wie die Menge des verdauten Albumins stetig zu, die des Acidalbumins bis 40°, um dann zu sinken. — Bei Steigerung der Säurekonz. von 0,1 auf 0,2 Proz. nimmt die Menge der sekundären Albumose zu, sie bleibt bei 0,3 Proz. konstant und nimmt bei 0,5 Proz. ab. Bis zu 0,2 Proz. HCl entsprechen die Mengen der letzteren den Quadratwurzeln aus den Säurekonz. Bei höheren Konz. der Säure sind die Albumosenmengen kleiner, und zwar verhalten sich diese Größen zueinander wie die um 0,2 verminderten in Zehntelproz. ausgedrückten Konz. — Die Mengen der sekundären Albumose verhalten sich bis zu 16stündiger Versuchsdauer nahe wie die Quadratwurzeln aus den Zeiten; die Summe von Acidalbumin und primärer Albumose sind hingegen konstant. Die sekundären Albumosenmengen verhalten sich außerdem — solange noch Acidalbumin vorhanden ist — wie die Quadratwurzeln aus den verwendeten Pepsinmengen. — Sekundäre Albumose wird nur aus Acidalbumin, nicht direkt aus Albumin gebildet; ebenso die primären Albumosen. — Zur Bestimmung der relativen *Pepsinmenge* ist das Schützsche Verfahren<sup>1)</sup> das beste. Zur Bestimmung der sekundären Albumose wird das Verdauungsgemisch mit Ferriacetat ausgefällt und die optische Aktivität der Lsg. ermittelt. Die Einheit des Pepsins ist diejenige, die unter den von Schütz näher angegebenen Bedingungen 1 g sekundäre Albumose bildet. P. R.

Julius Schütz. Zur Kenntnis der quantitativen Pepsinwirkung<sup>2)</sup>. — Die Gültigkeit der „Schützschen Regel“, nach welcher die Mengen der in einer bestimmten Zeit gebildeten peptischen Verdauungsprodd. unter sonst gleichen Verhältnissen innerhalb bestimmter Grenzen den Quadratwurzeln aus den relativen *Pepsinmengen* gerade proportional sind, wird in dieser Arbeit neuerdings dargetan. Um die Menge der gebildeten Spaltprodd. des zur Untersuchung benutzten Hühnereiweißes festzustellen, wurde der auf die nicht mehr koagulablen Stoffe fallende Stickstoff nach Kjeldahl bestimmt. Bei sehr hohen Konz. der Pepsinlsg. bewirkt ein Zuwachs an Pepsingehalt nur ein verhältnismäßig geringes Zunehmen des in Lsg. übergehenden Stickstoffs. P. R.

Meinhard Pfaundler. Zur Kenntnis der Endprodukte der Pepsinverdauung<sup>3)</sup>. — Lange dauernde Verdauung von Serumalbumin und Fibrin mit *Pepsin* führte zur Bildung von Endprodd., die im Mol. mehr als einen Kohlenstoffkern — bei dem Prod. aus Serumalbumin zumindest den Leucin- und einen Diaminkern — enthalten. Diese Substanzen geben keine Biuretrk. und sind durch Phosphorwolframsäure nicht fällbar; sie stellen eine Stufe zwischen den einfachsten gebauten Peptonen und den Aminosäuren dar. Die nähere Charakterisierung dieser Körperklasse wird in Aussicht gestellt. Endprodd. vom Charakter der einfachen Aminosäuren konnten nicht aufgefunden werden. P. R.

Rich. v. Zeynek. Über das durch Pepsinsalzsäure aus Oxyhämoglobin entstehende Hämatin und Hämochromogen<sup>4)</sup>. — Lsgg. von *Oxyhämoglobinkristallen* wurden der Verdauung mit *Pepsinsalzsäure* unterworfen. Nach einiger Zeit setzt sich aus der Lsg. ein feiner brauner

<sup>1)</sup> Zeitschr. physiol. Chem. 9, 577; vgl. JB. f. 1885, S. 1991. — <sup>2)</sup> Zeitschr. physiol. Chem. 30, 1—14. — <sup>3)</sup> Daselbst, S. 90—100. — <sup>4)</sup> Daselbst, S. 128—134

Schlamm von *Hämatin* ab. Das so erhaltene Hämatin ist wl. in A., ll. in verd. Alkalien. Auf Zusatz von Hydrazinhydrat wird das Hämo-chromogenspektrum sehr schön erhalten. Um das Hämatin in Hämin überzuführen, wird der noch feuchte Schlamm in Aceton suspendiert und gewöhnliche HCl (für 1 g Hämatin etwa 0,06 bis 0,08 g HCl) zugesetzt. Die Hämatinkörner gehen rasch in Lsg., und nach kurzer Zeit beginnt die Ausscheidung von säulenförmigen Häminkristallen, die Dichroismus zeigen. Zus.: 60,93 bis 60,68 Proz. C, 5,35 bis 5,25 Proz. H, 11,27 bis 11,55 Proz. N, 8,57 bis 8,18 Proz. Fe, 4,88 bis 5,37 Proz. Cl; einer Formel  $C_{84}H_{34}N_5FeClO_4$  entsprechend. Die Kristalle sind sehr wl. in sd. Chlf., fast unl. in Ä., leichter l. in Essigsäureanhydrid, schwer l. in sd. A. — Jedoch gelang die typische Kristallisation nicht immer. Versuche, durch Trypsinverdauung Hämatin zu erhalten, verliefen ohne Resultat. — Durch Lösen der Häminkristalle mit verd. Lauge und Fällen der Lsg. mit verd.  $H_2SO_4$  erhält man einen voluminösen Häminniederschlag. Zus. der reinen Substanz: 62,24 Proz. C, 5,79 Proz. H, 11,28 Proz. N, 8,33 Proz. Fe, entsprechend der Formel  $C_{84}H_{35}N_5FeO_5$ . Das so dargestellte Hämatin ist unl. in A., wl. in Chlf., etwas mehr l. in A., besser l. in Essigsäureanhydrid und bedeutend mehr in Pyridin. Aus diesem Hämatin stellte Vf. das Hämochromogenammonium <sup>1)</sup> dar. Die Zus. des feucht roten, trocken braunroten Prod.: 62,39 bis 62,32 Proz. C, 5,4 bis 5,66 Proz. H, 13,29 Proz. N, 8,44 bis 8,87 Proz. Fe, entsprechend der Formel  $C_{84}H_{38}N_6FeO_4$  oder der Formel  $C_{88}H_{76}N_{12}Fe_2O_9$ . P. R.

G. und H. Frerichs. Über Pepsin <sup>2)</sup>. — Vf. haben eine Reihe Pepsinproben des Handels untersucht und hierbei gefunden, daß nur sehr wenige der Prüfungsvorschrift des D. A. B. entsprechen. Tr.

P. Macquaire. Über den Gebrauch des getrockneten und pulverisierten Fibrins für die Prüfung von Pepsin <sup>3)</sup>. — Vf. schlägt vor, zu solchen Versuchen gewaschenes und bei 40° getrocknetes Fibrin zu verwenden. Tr.

V. Harlay. Bemerkungen, die sich auf die Einwirkung der Wärme auf Papain beziehen <sup>4)</sup>. — Vf. zeigt durch seine Versuche, daß beim Erhitzen des *Papains* auf 100° dessen Verdauungstätigkeit nicht leidet. Auch bei Lsgg. dieses Enzyms trat keine Abschwächung im Verdauungsvermögen ein, wenn diese Lsgg. nicht über 75° erhitzt wurden, während bei 82° Vernichtung des Enzyms erfolgt. Tr.

V. Harlay. Reagiert Papain auf Pepsin und Pancreatin oder wird es durch diese Fermente zerstört <sup>5)</sup>? — Nach den Versuchen des Vfs. vernichten *Pancreatin* und *Papain* sich weder ganz noch teilweise, sondern sie ergänzen ihre Wirkungen. Pepsin reagiert kaum auf Papain. Letzteres zerstört in neutraler oder schwach saurer Fl. das Pepsin. Tr.

Ed. von Freudenreich. Über das in der Milch vorhandene unorganisierte Ferment, die sogenannte Galactase <sup>6)</sup>. — Vf. kann die Angaben von Babcock und Russell über die Ggw. eines unorganisierten Ferments in der Milch bestätigen. 20 bis 25 Proz. Ä. der Fettmilch

<sup>1)</sup> Zeitschr. physiol. Chem. 25, 494; vgl. JB. f. 1898, S. 2660. —

<sup>2)</sup> Apoth.-Zeig. 15, 512—513. — <sup>3)</sup> J. Pharm. Chim. [6] 12, 67—71. — <sup>4)</sup> Dasselbst [6] 11, 268—272. — <sup>5)</sup> Dasselbst, S. 466—469. — <sup>6)</sup> Landw. Jahrb. f. Schweiz 14, Heft 2; Milchzeit. 29, 245—247; Ref. Chem. Centr. 71, I, 1137.

und 10 bis 12 Proz. Ä. oder Chlf. zur Magermilch hinzugefügt, führt Sterilität der Milch herbei. Ohne Änderung der Rk. schied in der durch Ä. sterilen Milch beim Stehen das Casein flockig aus, wurde gelatinös, und auf der Oberfläche blieb ein gelbliches, durchscheinendes Serum. Milchproben von dieser Beschaffenheit untersuchte nun Vf. auf ihren Gehalt an l. gemachten Proteinstoffen. — Durch Formalin wird die Enzymwirkung geschwächt, ebenso durch Temperatur von 75°. Erwärmung von 30° schien deletär zu wirken. Das Enzym löst zwar das Casein, da aber die Zunahme des Amid-N stets unbedeutend war, besitzt es nur im geringen Maße die Fähigkeit, das Casein weiter zu spalten. Man kann wohl annehmen, daß die *Galactase*, infolge der Auflösung des Caseins, die Arbeit der eigentlichen die Reifung des Käses verursachenden Bakterien vorbereitet.

P. R.

S. M. Babcock und H. L. Russell. *Galactase*, das der Milch eigentümliche proteolytische Ferment, seine Eigenschaften und seine Wirkung auf die Proteide der Milch<sup>1)</sup>. — Die *Galactase* ist zwar mit anderen proteolytischen Enzymen tierischen und pflanzlichen Ursprungs verwandt, von den bisher beschriebenen aber verschieden. Das Ferment ist in der Milchsekretion der verschiedensten Arten von Säugetieren vorhanden und gehört zu der Klasse von Enzymen, deren am besten bekannter Repräsentant das Trypsin ist. Es wirkt kräftiger in neutralen oder schwach alkalischen Lsgg., obgleich es gegen saure Rk. weniger empfindlich ist als Trypsin. Die stärkste Wirkung besitzt es bei 37 bis 42°. In saurer Fl. ist die Wärmegrenze der Tätigkeit niedriger als in neutraler und alkalischer Lsg. Fügt man erwärmte Lsgg. von *Galactase* zu normaler Milch, so wird die Digestion durch 10 Minuten lange Erhitzung auf 70° verzögert und bei 76° sogar ganz verhindert. Bei der Gelatinprobe (Fermis Probe) trat selbst bei 65° keine Digestion ein. Das Ferment zers.  $H_2O_2$  schnell. Durch den Charakter seiner Zers.-Prodd. kann es in der Milch leicht von allen anderen tierischen und bakteriellen proteolytischen Fermenten unterschieden werden. Vom Trypsin unterscheidet es sich, daß es selbst in den frühesten Digestionsstadien  $NH_3$  bildet. *Galactase* ähnelt mehr den von verschiedenen peptonisierenden Bakterien stammenden Enzymen. Von *B. subtilis* und digerierenden Bakterien unterscheidet sich die *Galactase* durch die gleichförmige Verteilung des N in den verschiedenen Klassen von Digestionsprodd., wie Albumosen, Peptone, Amide und  $NH_3$ .

Tr.

Orla Jensen. Studien über die Enzyme im Käse. [Referat von C. Momsen]<sup>2)</sup>. — Die Ansicht von Duclaux, daß die Käseife durch Enzyme verursacht werde, fand in den Untersuchungen des Vfs. eine Bestätigung, indem er zeigte, daß jeder in W. zu einer feinen Emulsion verriebene Käse unter Formalinzusatz eine Selbstverdauung aufweist. Vermehrung des l. N war bei 35° schneller als bei Zimmertemperatur. Weiterhin richtete Vf. sein Augenmerk darauf, ob die *Galactase* der Milch in solchen Mengen in die frische Käsемasse übergeht, daß sie darin merkliche Umbildung des Caseins hervorrufen kann, und ob die natürlichen Bedingungen diese Wirkung ermöglichen. In

<sup>1)</sup> Centralbl. f. Bakter. u. Parasitenk. 6, II, 17—21, 45—50, 79—88. —

<sup>2)</sup> Milchzeit. 29, 612—613, 643—644; Ref. Chem. Centr. 71, II, 1029 u. 1127.

Jahresber. f. Chemie für 1900.

Übereinstimmung mit Freudenreich konnte auch Vf. zeigen, daß die Galactase mit Ä. bei 35° mehr als doppelt so schnell wirkt als bei Zimmertemperatur, während mit Formalin diese Beschleunigung bei 35° nicht auftritt. Dieser Unterschied zwischen Ä. und Formalin in der Wirkung der von Galactase hervorgebrachten Auflösung des Caseins bei 35° kann als Mittel zum Nachweis für die Anwesenheit der Galactase („Formalinätherprobe“) benutzt werden. — Direkt aus Magermilch hergestellte, nicht über 35° erwärmte Käsemasse enthält genug Galactase, um auf ähnliche Weise wie die Milch verändert zu werden. Je molkenreicher ein Käse ist, desto mehr Galactase enthält er von vornherein. — Weitere Versuche zeigten, daß 1. die Umbildung des Caseins während der Reifung der Backsteinkäse hauptsächlich auf einer von der Oberfläche ausgehenden „unechten“ Hefen- oder Bakteriengärung beruht, die jedenfalls in der ersten Zeit, von einer durch die ganze Käsemasse sich vollziehenden Pepsinverdauung unterstützt wird. 2. Die Umbildung des Caseins während der Reifung des Emmenthaler Käses beruht auf einer gleichmäßig durch die ganze Käsemasse vor sich gehenden sowohl „unechten“ als „echten“ Bakteriengärung, die wahrscheinlich in der ersten Zeit von der Galactase unterstützt wird. Unter „echter“ Gärung versteht Vf. eine solche, bei welcher der Abbauprozess ein tiefgehender ist und besonders dazu dient, Energie zu erzeugen. Hat hingegen der weniger eingreifende Abbauprozess hauptsächlich den Zweck, die vorliegenden Stoffe in eine leichter assimilierbare Form zu überführen, so ist die Gärung „unecht“ oder „vorbereitend“. P. R.

W. Windisch und B. Schellhorn. Über das eiweißspaltende Enzym der gekeimten Gerste<sup>1)</sup>. — Nach dem Verfahren von Fermi konnten Vf. im Malz ein proteolytisches Enzym nachweisen; sowohl durch Extraktion mit dest. W. wie mit verd. Essigsäure konnte ein auf Gelatine wirksamer Auszug erhalten werden. Die günstigeren Resultate bei der Extraktion mit verd. Essigsäure glauben Vf. auf die die Enzymwirkung fördernde Eigenschaft der Säure zurückführen zu können. Die Tatsache, daß die Verflüssigung der Gelatine in alkalischer Lsg. schneller als in saurer erfolgt, weist auf die tryptische Natur des Enzyms hin. Normalerweise ist das Enzym in der Gerste nur in geringen Spuren vorhanden; eine wesentliche Vermehrung tritt erst bei Beginn der Keimung auf und wächst im weiteren Verlauf stetig an. — Die im kalten Auszug von Malz befindlichen Albumine und Albumosen werden durch Selbstverdauung weitgehend abgebaut, was ebenfalls für die Existenz eines proteolytischen Enzyms von tryptischer Natur spricht. Versuche über die Verdauung der Albumine zeigten, daß die Abnahme der Albumine in schwach essigsaurer Lsg. 41 Proz., in schwach alkalischer Lsg. 17 Proz., ohne Zusatz etwa 25 Proz. betrug. Zusatz von Salzen stand dem Einfluß von Säuren nach. Werden die Stoffwechselprod. durch Dialyse weggeführt, so war ein stärkerer Verlust an Albuminen zu finden als bei Verwendung der Säure allein. — Eine weitgehende Isolierung des Enzyms erzielten Vf. durch Extraktion mit Glycerin, bei Vorbehandlung mit Essigsäure und Fällern mit A. Die mit dem Enzym angestellten

<sup>1)</sup> Wochenschr. Brauerei 17, 334—336, 409—413, 437—439, 449—452; Ref. Chem. Centr. 71, II, 489.

Versuche zeigen, daß es nicht imstande ist, unter den Bedingungen, unter denen bekannte tierische Enzyme Eiweiß auflösen, im unl. Zustande befindliches Eiweiß aufzulösen. Das Malzenzym gibt nur dann die Biuretrk., wenn es sich in Berührung mit Eiweißkörpern oder eiweißartigen Substanzen animalischer Herkunft befindet. Nur durch die Einw. auf in gelöstem Zustande vorhandene Eiweißsubstanzen ist die spaltende Kraft des Enzyms zu erkennen. — Im weiteren Verfolg der Verhältnisse ergab sich, daß auch Pepsin, Trypsin, Papayotin, Bromelin unter gewissen Bedingungen nicht fähig sind, Malzeiweiß zu lösen; die beiden letzteren pflanzlichen Enzyme konnten koaguliertes Malz- und Gersteneiweiß überhaupt nicht in Lag. bringen. — Proteolytische Enzyme sind in einer Reihe von gekeimten Samen nachweisbar; es ist wahrscheinlich, daß sich solche stets bei der Keimung bilden. Bei niedriger Temperatur ist der Abbau des gelösten Eiweiß durch das Enzym weitergehend, aber langsamer als bei höherer Temperatur. Zusatz von organischen Säuren wirkt fördernd auf den Abbau. P. R.

Fr. Weis. Über das proteolytische und ein eiweißkoagulierendes Enzym in keimender Gerste [Malz]<sup>1)</sup>. — Das proteolytische Enzym (Peptase) aus *Grünmalz* bewirkt eine ziemlich tief gehende Zers. der Eiweißstoffe. Vergleichende Versuche, die Vf. über die Einw. des Pepsins sowohl auf Glutin als auf Casein in milchsaurer und salzsaurer Lag. von verschiedener Stärke anstellte, gaben das Resultat, daß durch Malzenzym mehr durch Gerbsäure nicht fällbarer N gebildet wurde als durch Pepsin. Das Temperaturoptimum liegt bei 47 bis 48°, die obere Grenze der Wirksamkeit bei 70°. Gegen Antiseptica ist die *Peptase* sehr empfindlich; organische wie unorganische Säuren üben bei einer geringen Konz. ( $\frac{1}{2}$  Prom.  $H_2SO_4$ , 2 bis 4 Prom. Milch- oder Essigsäure) einen günstigen Einfluß aus. Wahrscheinlich verhält sich das Enzym verschiedenen Eiweißstoffen gegenüber verschieden. — Auch im *Darrmalzauszug* ist eine Enzymwirkung nachweisbar, indem dabei sowohl eine Selbstpeptonisierung wie auch eine Umbildung des Weizenglutins eintritt. Das Kochen zerstört das Enzym; geringer Gehalt an Milchsäure hat einen stark beschleunigenden Einfluß auf die Wirkung. Die Peptase wirkt auch während des Brauprozesses und ist in hohem Grade für den Gehalt des Bieres an N-haltigen Bestandteilen bestimmend. — Außer den proteolytischen hat Vf. auch ein eiweißkoagulierendes Enzym (Lab) im Malz nachgewiesen. P. R.

A. Fernbach und L. Hubert. Über das proteolytische Enzym des Malzes<sup>2)</sup>. — Die Ggw. eines proteolytischen Enzyms im *Malz* ist bereits seit langem vermutet, sie ist jedoch nie sicher nachgewiesen worden. — Vf. haben das Vorhandensein eines proteolytischen Enzyms sichergestellt, da sie zeigten, daß in der Kälte dargestellte wäss. Malzauszüge bei Temperaturen bis 70° Eiweiß verdauen und diese Fähigkeit durch Erhitzen verlieren. Das Temperaturoptimum für die Wirksamkeit des Enzyms liegt bei 60°; es wird beim Dörren des Malzes nicht zerstört. Die Zers. des Eiweißes scheint bis zur Bildung von Aminosäuren zu gehen; die Natur der Verdauungsprodd. ist verschieden je nach der jeweiligen Temperatur. Bei 40° werden in der Rk.-Fl. keine durch

<sup>1)</sup> Zeitschr. physiol. Chem. 31, 79—97. — <sup>2)</sup> Compt. rend. 130, 1783—1785.

Phosphorwolframsäure fällbaren Prodd. gefunden. Bei 60° beträgt der Amino-N nur 50 bis 60 Proz. des l. N, bei 70° kaum 40 Proz. Es besteht also eine Analogie in der Wirksamkeit der Maltase und dieses proteolytischen Enzyms, indem dem Pepton die Dextrine, den Aminosäuren die Maltose entsprechen. P. R.

V. Harlay. Das proteolytische Ferment der keimenden Samen<sup>1)</sup>. — Im Anschluß an frühere Untersuchungen des Vf.<sup>2)</sup> nimmt Vf. an, daß die proteolytischen Enzyme der Pflanzen, die, wie das tierische Pepsin, ein grün werdendes Chromogen bilden, bei gewissen ausgewachsenen Phanerogamen vorkommen, während Fermente, wie das animalische Trypsin, die reichlich Tyrosin erzeugen, in gewissen rasch wachsenden Pflanzen, so bei den Pilzen, zu finden sind. Dem entsprechend konnte man erwarten, daß proteolytische Fermente der keimenden Samen dem Trypsin analog sind und Tyrosinase produzieren. Dies ist nach Untersuchungen des Vfs. bei keimenden Linsen auch der Fall. Fernbach und Hubert<sup>3)</sup> kamen zu demselben Resultat bei der Gerste. Wahrscheinlich verhalten sich alle keimenden Samen so. Für die Johannisbrotsamen konnte dies vom Vf. experimentell bestätigt werden, wie auch weiterhin bei diesen und bei den Linsensamen die Abwesenheit jenes Ferments, das das grün werdende Chromogen erzeugt. Die proteolytischen Enzyme der keimenden Samen scheinen also denen der Pilze analog zu sein. P. R.

A. Fernbach und L. Hubert. Über den Einfluß der Phosphate und einiger anderer organischer Stoffe auf das proteolytische Enzym des Malzes<sup>4)</sup>. — In einer früheren Arbeit wurde gezeigt, daß die primären Alkaliphosphate die Wirkung der Amylase des Malzes fördern, die sekundären sie hingegen hemmen. Dieselben Verhältnisse liegen auch für die Wirksamkeit des proteolytischen Enzyms vor. Wird zu einem Malzauszug, der auf Phenolphthalein sauer, auf Methylorange alkalisch reagiert, so viel Phosphorsäure hinzugefügt, daß die Rk. auf Methylorange unverändert blieb, so wird die proteolytische Wirksamkeit des Enzyms bedeutend (bis aufs 5fache) gesteigert. Weiterer Zusatz von Phosphorsäure setzt die Wirksamkeit herab. — Diese Tatsachen spielen eine wichtige Rolle bei der Isolierung und Reinigung der Enzyme. Die verschiedene Wirksamkeit der aus ihren Lsgg. durch A. gefällten Enzympräparate gewinnt dadurch eine Erklärung, denn diese wird von der Art der mitgefällten Salze beeinflusst. — In derselben Weise fördert Zusatz von Calciumchlorid die Wirksamkeit des proteolytischen Enzyms, wenn sekundäre Phosphate zugegen sind, da dabei primäre entstehen; bei Abwesenheit jener wirkt Calciumchlorid hingegen hemmend. P. R.

Martin Hahn und Ludwig Geret. Über das Hefeendotrypsin<sup>5)</sup>. — Die reichlichen Mengen koagulierbaren Eiweißes, die im frischen, nach Buchner dargestellten Hefepreßsaft vorhanden sind, verschwinden auch beim Aufbewahren des Saftes im Eisschrank, nach drei Wochen. Das Gerinnsel, das bei der Digestion des Saftes bei 37° schon nach

<sup>1)</sup> Compt. rend. 131, 623—626. — <sup>2)</sup> J. Pharm. Chim. [6] 9, 468; vgl. JB. f. 1899, S. 2594. — <sup>3)</sup> Compt. rend. 130, 1783; vgl. vorstehendes Referat. — <sup>4)</sup> Compt. rend. 131, 293—295. — <sup>5)</sup> Industr.-Bl. 40, 117—172; Ref. Chem. Centr. 71, II, 641.

2 Stdn. auftritt, löst sich allmählich bis auf einen kleinen Rest, in dem sich Tyrosin nachweisen läßt, auf; in der Fl. ist Leucin vorhanden. — Im ersten Stadium der Selbstverdauung ist die Menge der durch Phosphorwolframsäure fällbaren Substanzen zunehmend, sie sinkt nachher und steigt nach 2 Wochen wieder auf die frühere Höhe. — Phosphor wird bei der Autodigestion bereits nach wenigen Stunden fast vollständig als Phosphorsäure abgespalten. Albumosen werden nur in geringer Masse, echtes Pepton wird überhaupt nicht gebildet. Hefepreßsaft verdaut außerdem zugefügtes Pepton, zugefügte Albumosen, Fibrin, Eieralbumin, Casein, Glutencasein, Legumin. Temperaturoptimum liegt bei 40 bis 45°; bei 60° wird das Enzym abgetötet. Neutralsalze wirken begünstigend, Glycerin, Rohrzucker, A. von 10 bis 20 Proz. hemmend, während Antiseptica (Chlf., Thymol, Toluol, Salicylsäure) nicht hemmend wirken. — Neutrale und alkalische Lsgg. wirken hemmend auf die Proteolyse, am günstigsten ist schwach saure Rk. (etwa 0,2 Proz. HCl oder Essigsäure). Vermutlich ist das proteolytische Enzym als Zymogen in den Hefezellen vorhanden. — Das proteolytische Enzym der Hefe ist ein *Endoenzym*, d. h. es wirkt intracellulär.

P. R.

G. Malfitano. Über die Protease des *Aspergillus niger*<sup>1)</sup>. — In dem alkoh. Niederschlage des wäss. Auszuges von den Mycelien des *Aspergillus niger* ist eine *Protease* von den Eigenschaften einer pflanzlichen proteolytischen Diastase enthalten. Sie wirkt auf Gelatine, Nucleoalbumine, Globuline, Albuminate ein, nicht auf Albumin. Ist nicht imstande, koaguliertes Eiweiß zu lösen. — Beste Wirksamkeit in einer gegen Methylorange neutralen Lsg.

P. R.

## Tier- und Pflanzenchemie.

Franz Hofmeister und Otto von Fürth in Straßburg i. Elsaß. Darstellung der Eisenverbindung der blutdrucksteigernden Substanz der Nebennieren. [D. R.-P. Nr. 113 811]<sup>2)</sup>. — Die durch Reduktion haltbar gemachte blutdrucksteigernde *Nebennierensubstanz* wird in Form der Eisenverb. isoliert. Die mit Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-Lsg. genau neutralisierte salzsaure oder schwefelsaure Lsg. zeigt die örtliche gefäßverengende und blutdrucksteigernde Wirkung der Nebennierenauszüge in hohem Maße. Oett.

Otto von Fürth. Zur Kenntnis der brenzkatechinähnlichen Substanz der Nebennieren. II. Mitteilung<sup>3)</sup>. — Das von Abel in der Nebenniere aufgefundenene *Epinephrin*<sup>4)</sup> ist durchaus verschieden von dem vom Vf. studierten brenzkatechinähnlichen Bestandteile der Nebenniere, dem *Suprarenin*<sup>5)</sup>, und dieses letztere ist als der ausschließliche Träger der blutdrucksteigernden Wirkung der Nebennierenextrakte anzusehen.

P. R.

Josef Perino in Zehlendorf bei Berlin. Verfahren zur Herstellung eines Nährexttraktes aus Pflanzen. [D. R.-P. Nr. 110 146]<sup>6)</sup>. — Die zerkleinerten Pflanzenteile werden mit in W. aufgelöst oder auf-

<sup>1)</sup> Ann. Inst. Pasteur 14, 420—447; Ref. Chem. Centr. 71, II, 391. —

<sup>2)</sup> Patentbl. 21, 1191. — <sup>3)</sup> Zeitschr. physiol. Chem. 29, 105—123. — <sup>4)</sup> Dasselbst 26, 15. — <sup>5)</sup> Dasselbst 28, 318; vgl. JB. f. 1898, S. 2722. — <sup>6)</sup> Patentbl. 21, 747.



geschlämmten Carbonaten des Na, Ca oder Fe im luftverd. Raume durch einige Zeit nicht über 60° digeriert. Die filtrierte klare Lsg. wird bis zur Extraktstärke eingedampft. Odt.

A. Rössing. Über Fischkonserven<sup>1)</sup>. — Zur Untersuchung kamen eine größere Anzahl Blechdosen mit konserviertem Stockfisch und mit Languste. Beim Öffnen der Büchse zeigte sich der Inhalt von meist blasser, hier und da schwärzlicher Farbe, stark alkalisch. Die Innenwandung der Dose war angegriffen, mit einem weißlichen, krustenartigen Belag behaftet, in welchem Phosphorsäure, Sn und etwas Fe nachweisbar waren. — Die Versuche ergaben, daß bei phosphorsäurehaltigem oder ammoniakalischem Doseninhalt eine allmähliche Auflsg. des Zinns stattfindet, die lediglich von der Zeit der Aufbewahrung und der Konz., nicht aber von der sonstigen Beschaffenheit des Inhalts abhängt. Die Menge des in den Inhalt übergegangenen Sn und Fe betrug bis 0,153 g Sn O<sub>2</sub> und 0,204 g Eisenphosphat. Der Gehalt des gesamten Doseninhalts einer Stockfischkonserve an NH<sub>3</sub> (bzw. Aminbasen) betrug im Durchschnitt 0,065 Proz. Die Untersuchung der Asche von Stockfisch (I), wie die eines Büchsenhummern (II) ergab in Proz.:

	SO <sub>2</sub>	ZnO	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>		CaO	MgO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O	Cl	CO <sub>2</sub>
			l. in W.	unl. in W.								
I. Spur	0,095	12,943	2,800	0,662	1,411	0,598	0,235	25,704	29,315	31,805	1,065	
II. —	0,028	0,991	16,101	11,140	4,631	—	0,865	11,298	26,036	36,486	0,216	

Eine Gefahr für die Gesundheit infolge abgelösten und in den Inhalt übergegangenen Zinns liegt kaum vor, da das Metall in wasserunl. Zustande vorhanden ist und vom Magensaft wohl nur in Spuren gelöst werden dürfte. Um den Konserven ein frisches Aussehen zu bewahren, ist beim Konservieren größte Sauberkeit und Schnelligkeit, wie hinreichende Sterilisation unerlässlich. Eine genügende Flüssigkeitsmenge scheint von großer Bedeutung zu sein. — Das bereits früher vom Vf. über Gemüse Gesagte<sup>2)</sup>, daß dieselben schon bei kurzer Aufbewahrung vor der Verarbeitung zu Konserven eine Zers. ihrer Eiweißstoffe erleiden, wodurch sie mindestens die Veranlassung zu starker Färbung der Dosen geben, gilt in noch höherem Maße von Fischen, insbesondere in heißen Klimaten. P. R.

<sup>1)</sup> Zeitschr. anal. Chem. 39, 147—152. — <sup>2)</sup> Daselbst 35, 38.

## Autorenregister.

---

- Abegg, R. Die chemischen Vorgänge in der Photographie. 6 Vorträge von Dr. R. Luther 57; über die Dissoziationswärme der Violursäure und die des Wassers 132; Berichtigung 132.
- Abegg, R. u. W. Herz. Die analytische Trennung und Erkennung der Säuren 142; Berichtigungen zu dem systematischen Analyseangang der Anionen 142.
- Abegg, R. u. Cl. Immerwahr. Notiz über das elektrochemische Verhalten des Fluorsilbers und des Fluors 499.
- Abel, Rudolf u. Paul Buttenberg. Einwirkung von Schimmelpilzen auf Arsen und seine Verbindungen. Nachweis auf biologischem Wege 258.
- Abelous, E. u. E. Gérard. Umwandlung von Nitrobenzol in Anilin durch ein reduzierendes und hydrierendes Ferment im Organismus 998.
- Aberson, J. H. s. van Dam 940.
- Abt, A. Thermoelektrische Kraft einiger Metalloxyde und Metallsulfide in Verbindung miteinander und mit einfachen Metallen bei 100° Temperaturunterschied der Berührungstellen 91; einfaches Verfahren zur Bestimmung des neutralen Punktes von Thermo-elementen 91.
- Acker, Charles Ernest. Herstellung von möglichst wasserfreiem Alkalihydrat aus Alkaliblei- und -zinnlegierungen mittels Dampf 358.
- Ackermann, Eug. Zur quantitativen Bestimmung des Ozons der Ozonisier- und Ozonisierapparate großer Dimensionen 193.
- Ackroyd, William. Zusammenstellung komplexer Gleichungen 205.
- Acree, S. F. s. Bailey 1505.
- Adametz, L. Reift der Hartkäse gleichmäßig durch die ganze Masse oder von außen nach innen? 746.
- Adams, Frank D. u. John D. Nicolson. Eine experimentelle Untersuchung über die Umformung von Marmor 391.
- Adams, Walter O. s. Gill 747.
- Adie, Richard Haliburton u. Kendall Colin Browning. Wirkung von Schwefelsäure auf Kaliumferrocyanid 305.
- Adie, Richard Haliburton u. Thomas Barlow Wood. Neue Methode zur Bestimmung von Kalium 375.
- Adrian u. A. Trillat. Über den Farbstoff des Fingerhuts 1363.
- Adriani, J. H. Erstarrungs- und Umwandlungserscheinungen optischer Antipoden 49; über die Natur der inaktiven Sorbose 814.
- Afanassiew. Einwirkung von Uran und Thorium enthaltenden Mineralien auf die photographische Platte 66.
- Ahrens, C. u. P. Hett. Zur Perchloratbestimmung im Chilisalpeter 364.
- Ahrens, Felix B. Zufällige Verunreinigungen von Calciumcarbid 285; ein Beitrag zur zellfreien Gärung 1713.
- Aigner, F. s. Herzig 1116.
- Akkumulatoren-Werke System Pollak. Sammlerelektroden aus Eisen 114.
- Aktiengesellschaft für Anilinfabrikation in Berlin. Verstärken photographischer Silberbilder mit Doppelsalzen des Mercurirhodanids 60; Verfahren zur Erzeugung photographischer Bilder mittels Chromaten 63; über die schädliche Einwirkung von Schwefelsäuredimethylester auf die Atmungsorgane 615; Verfahren zur Darstellung von Schwefelsäuredimethylester 615; Verfahren zur Darstellung von Alphoxylacetamiden 881; Verfahren zur Darstellung von symmetrischem Dinitrochlorbenzol 976; Explosion eines Anilinreduktionsapparates 998; Darstellung von Leukobasen der Triphenylmethanreihe 1128; Darstellung von Acetamidoestern aro-

- matischer Carbonsäuren 1165; Darstellung von p-Dimethylamidobenzaldehyd-o-sulfosäure 1234; Darstellung eines braunen, direkt färbenden Farbstoffs für Baumwolle 1560; Darstellung eines braunen, direkt färbenden Farbstoffs 1561, 1562; Darstellung blauer, direkt färbender Farbstoffe 1563; Darstellung eines schwarzen Baumwollfarbstoffs 1568; Darstellung eines schwarzen, direkt färbenden Baumwollfarbstoffs 1571; Darstellung eines schwarzen Baumwollfarbstoffs 1572; Darstellung von Naphthophenazoniumverbindungen 1578; Darstellung schwarzer Disazofarbstoffe unter Verwendung von Amidophenyl- $\beta$ -naphthylaminsulfosäuren 1630; Darstellung beizenfärbender Azofarbstoffe aus Pikraminsäure 1631; Darstellung beizenziehender sekundärer Disazofarbstoffe 1631; Darstellung beizenfärbender primärer Disazofarbstoffe aus  $\alpha$ ,  $\alpha$ -Amidonaphtol- $\alpha_2$ -sulfosäure 1633.
- Aktiengesellschaft für Teer- und Erdölindustrie. Verfahren zur Gewinnung eines hochprozentigen Anthracens aus Rohanthracen 954; Verfahren zur Gewinnung von Benzoesäure aus dem Steinkohlenteer 1136.
- Aktiengesellschaft für Trebertrocknung. Verfahren zur Reinigung von rohem Holzessig 630.
- Aktiengesellschaft für Zuckerindustrie vorm. Wilhelm Grillo und Max Schröder. Verfahren zur trockenen Reinigung bzw. Wiederbelebung von Kontaktsubstanzen 219.
- Akunoff, Iwan. Zur Thermodynamik der Chlorknallgaskette 207.
- Akunoff, J. s. Lunge 947.
- Albanese, Manfredi. Über die Wirkung des 7- und 3-Methylxanthins 902.
- Albert, R. Einfacher Versuch zur Veranschaulichung der Zymasewirkung 1713.
- Albert, R. u. Ed. Buchner. Hefepreßsaft und Fällungsmittel 1710, 1711.
- Albitzky, Alexius. Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf einige Fettsäuren 624; über Chlorstearinsäure 638; zur Kenntnis von den Isomerieverhältnissen der Öl-, Elaidin-, Eruca- und Brassidinsäure 645; Oxydation einiger höherer ungesättigter Fettsäuren durch Schwefelsäure und Ammoniumpersulfat 646.
- Albitzky, Alexius s. Emeljanoff 646.
- Alexander, Hans. Fortschritte auf dem Gebiete der Gasometrie bzw. Gasmessung und Gasanalyse 147.
- Alexander, Heinrich. Verfahren zur Herstellung einer konservierend wirkenden Anstrichmasse für Schiffböden 763.
- Alexatt, P. Kristallform des Strontiumformiats 628.
- Allen, Alfred H. Der Arsennachweis 256.
- Allen, E. T. Notizen über die Hydroxyde des Aluminiums 400.
- Allen, E. T. u. V. H. Gottschalk. Neue Methode zur Aluminiumbestimmung 399.
- Allen, E. T. u. H. F. Rogers. Einwirkung von alkalischen Hydroxyden auf Aluminium 400.
- Allen, L. u. D. Holde. Verfahren zur Gewinnung der Rückstände von Fett und dergleichen aus Entfärbungspulvern 725.
- Allen, Richard William. Der Maximaldruck des Naphtalindampfes 952; Naphtalindampf im Steinkohlengas 952; der Maximaldruck des Campherdampfes 1308.
- Allgemeine Elektrizitätsgesellschaft. Herstellung elektrischer Widerstände oder Heizkörper zum Anregen von Leuchtkörpern aus Leitern zweiter Klasse 166.
- Allison, J. R. s. Perkin 1393.
- Almy, J. E. Über die Funkenpotentiale in festen und flüssigen Dielektrici 78.
- Aloy, J. Neue Darstellungsweisen einiger Uranoxyde 456.
- Altschul, Julius. Tanocol und einige neuere Tanninpräparate 1384; Verfahren zur Darstellung eines gegen die Magenverdauung resistenten Leimtannats 1384.
- Alvisi, U. s. Giorgis 325.
- Amagat, E. H. Über die Gesetze der spezifischen Wärmen von Flüssigkeiten 11; über die beiden Kurven für die Dichten der flüssigen Kohlensäure und ihres gesättigten Dampfes 298.
- Amann, Jules. Studium der numerischen Beziehung zwischen der Dichte und dem Gewicht von festen Stoffen in Lösung von Urin 884; ein neues Urometer zur klinischen Bestimmung des Harnstoffs 889; klinische Untersuchung und Bestimmung von Eiweiß im Harn 897; Fortschaffung des Indicans durch Transpiration 1391.
- Ambühl, G. Neuer Apparat zur Ätherdestillation 603.
- Amend, Otto Paul. Neuerung im Beizen tierischer Gespinnstfasern 1370.

- American Graphophone Company. Verfahren zur Herstellung einer Phonographenmasse 638.
- Amiradzibi, S. s. Gulewitsch 1683.
- Anthor, Carl. Über zwei trügerische Reaktionen. Reaktion auf Formaldehyd 750.
- Anderlini, F. s. Nasini 243.
- Anderssen, Justus. Zur Kenntnis der Verbreitung des Rohrzuckers in den Pflanzen 819.
- André, G. Einwirkung von schwefeliger Säure und Schwefelwasserstoff auf Pyridin 1521.
- Andreassch, Rudolf. Über Methylviolursäure und Methylidilursäure 897.
- Andrews, Launcelot W. Neue volumetrische Methode für die Bestimmung von Silber 497.
- Andrlik, K. Über die Citronensäure im Saturationsschlamm 714.
- Andrlik, K. u. V. Stanek. Über die Bestimmung der Oxalsäure im Diffusionsaß und die Bedeutung derselben für den Zuckerfabrikbetrieb 666.
- Angeli, Angelo. Über die Nitroketone und Orthonitroderivate 1241; über die Tetrazole 1664.
- Angeli, Angelo u. Francesco Angelico. Über eine Reaktion der Nitrosoderivate 966; über die  $\beta$ -Nitroindole 1458.
- Angelico, Francesco s. Angeli 966, 1458.
- Angelico, Francesco u. G. Montalbano. Über die Dioxime des Camphers 1309.
- Ansel, Otto s. Pechmann 1030, 1489.
- Antony, U. u. E. di Nola. Über die Methode von Berthier zur Bestimmung des Wärmeerzeugungsvermögens der festen Brennstoffe 40.
- Antony, U. u. A. Lucchesi. Studium des Rutheniums und seiner Verbindungen. III. Mitteilung 511; IV. Einige Schwefelverbindungen des Rutheniums 512.
- Apitzsch, H. Einwirkung von Nitrosacylaminen auf primäre Basen 1022.
- Archbutt, L. Bestimmung des Sauerstoffs im Kupfer durch Glühen in Wasserstoff 479.
- Arend, K. v. s. Michaelis 247.
- Armstrong, E. Frankland. Über 9-Äthylharnsäure 906.
- Armstrong, H. E. Phenylacetylchloramin und analoge Verbindungen 1024.
- Arnaud, A. u. A. Verneuil. Über ein neues Verfahren zur Extraktion von Kautschuk aus den Rinden verschiedener Pflanzen, insbesondere denen von *Landolphia* 1342.
- Arndt, K. s. Knorre 234.
- Arnold, V. Nachweis und Vorkommen der Acetessigsäure im pathologischen Harn 888; über das neutrale Hämatinspektrum 1701.
- Aronstein, L. u. S. H. Meihuizen. Über das Molekulargewicht des Schwefels nach der Siedemethode 213.
- Arragon, Charles s. Kreis 831.
- Aschan, Ossian. Über Camphan 562.
- Ascoli, Alberto. Über den Phosphor der Nucleinstoffe 1692; über ein neues Spaltungsprodukt des Hefenucleins 1693.
- Ashworth, F. s. French 184.
- Aso, K. Chemische Zusammensetzung der Sporen von *Aspergillus Oryzae* 1679.
- Aspinall, Frank Boulton u. Edouard Christopher Ekstromer. Verfahren zur Gewinnung aus Edelmetallen aus Erzen 503.
- Aston, Bernard Cracroft s. Easterfield 1397.
- Aston, E. s. Guye 636.
- Aston, W. G. s. Hewitt 1619.
- Astre, Ch. s. Ville 1485.
- Astruc, A. Acidimetrie der mehrbasischen organischen Säuren 145; über die Acidimetrie 146; über die Alkalimetrie und die Acidimetrie in der volumetrischen Analyse 146.
- Astruc, A. s. Imbert 145.
- Astruc, A. u. H. Murco. Acidimetrie der Aldehyde und Ketone 531; über einige Kakodylverbindungen 1666.
- Athanasescu, B. s. Pictet 1428.
- Atkinson, G. A. S. s. Perman 210.
- Aubel, Edm. von. Über die spezifischen Wärmen von Legierungen 352.
- Auerbach, F. Elastizität und Härte von kristallisierter, amorpher und wasserhaltiger Kieselsäure 315; über die Härte der Metalle 350.
- Aufrecht. Über neue Eiweißpräparate 1702; zur Wertbestimmung der Blutpräparate 1702.
- Auger, V. Über eine neue Art der Darstellung von Nitromethan 576; über das Oxyd des Diphenylmethanols 1128.
- Austin, Martha. Konstitution des Ammoniummagnesiumarseniats der Analyse 262; Zusammensetzung des Ammoniummagnesiumarseniats der Analyse 386.
- Autenrieth, W. Zur Kenntnis des Indicators Luteol 147; die chemischen Synthesen im Tierkörper 527.

- Autenrieth, W. u. P. Rudolf. Die „Phosphorylierung“ aromatischer Basen 997; über die Einwirkung von Phosphorsulfchlorid auf aromatische Amine bei Gegenwart von Alkali 998.
- Auwers, K. Über kryoskopische Beobachtungen 15; über eine Atomwanderung 1087; über die Konstitution der Oxyazokörper 1617.
- Auzenat, E. Über die Geschwindigkeit, mit der sich das Gleichgewicht in Thermometern herstellt 37; Bestimmung der Jodsäure in Natriumnitrat 373.
- Aweng, Eugen. Die wasserlöslichen wirksamen Glycoside aus Frangula, Sagrada und Rhabarber 1385.
- Babcock, S. M. u. H. L. Russell. Galactase, das der Milch eigentümliche proteolytische Ferment, seine Eigenschaften und seine Wirkung auf die Proteide der Milch 1729.
- Bach, A. Über höhere Wasserstoffsuperoxyde 202, 203.
- Backhaus, Opdenhoff u. Co. Verfahren zur Gewinnung wasserlöslicher Caseinverbindungen mittels citronensäurer Salze 1689.
- Badel, E. s. Imbert 886.
- Badische Anilin- u. Sodafabrik. Darstellung von Salzen der hydro-schweifigen Säure in fester Form 214; Darstellung von Schwefelsäureanhydrid 218; Darstellung eines neuen Oxydationsmittels aus Persulfosäure 222; Verfahren zur Darstellung von Nitroso- und Nitroverbindungen aus primären aromatischen Monaminen 966; Darstellung substantiver Baumwollfarbstoffe mittels Nitro-m-phenylendiaminsulfosäure 1054; Darstellung schwarzer substantiver Baumwollfarbstoffe 1098; Darstellung der  $\alpha, \alpha'$ -Amidonaphtol- $\alpha$ -monosulfosäure 1103; Darstellung von Anthranilsäure aus o-Nitrotoluol 1146; Darstellung von Phenylglycin-o-carbonsäure 1149; Darstellung eines blauen Farbstoffs der Naphtalinreihe 1284; Darstellung eines grünen Farbstoffs der Naphtalinreihe 1285; Darstellung einer Sulfosäure des Naphtazarins 1285; Darstellung des bei der Naphtazarindarstellung entstehenden Zwischenproduktes 1285, 1286; Darstellung blauer beizenfärbender Farbstoffe aus Dinitroanthrachinon 1289; Darstellung von Halogenderivaten aus Monoamidoanthrachinonmonosulfosäuren 1289; Darstellung von Farbstoffen der Anthracenreihe 1291; Darstellung halogensubstituierter Diamidoanthrachinone 1292; Darstellung von chromgebeizte Wolle blauviolett bis violettbraun färbenden Nitrodiamidoanthrachinonsulfosäuren 1293; Darstellung von wasserlöslichen, gelblich roten bis rotvioletten Farbstoffen der Anthracenreihe 1294; Verfahren zur Überführung von Dialphyldiamidoanthrachinonen in Halogenderivate 1294; Darstellung von Farbstoffen der Anthracenreihe 1294; Darstellung von Farbstoffen aus halogensubstituierten Dialphyldiamidoderivaten des Anthrachinons 1294; Darstellung von Halogenderivaten der Dialphyldiamidoanthrachinone 1295; Darstellung von Sulfosäuren von Anthracenfarbstoffen 1295; Darstellung von Nitroderivaten der Dialphyldiamidoanthrachinone 1295; Darstellung von Oxyanthrachinonsulfosäuren 1295; Neueurung beim Entbasten von Rohseide in Baumwoll-Seidegeweben 1369; Verfahren zum Beizen von Baumwolle und anderen Pflanzenfasern mittels Chrombisulfits 1370; Darstellung von Isatinen der Benzol- und Naphtalinreihe 1464; Darstellung von Indigo 1465; Herstellung von Indigofärbungen auf vegetabilischer Faser 1468; Darstellung von einfachen und gemischten Indigorotfarbstoffen 1469; Erzeugung echter Druck- und Färbetöne mit Hilfe von Indigo 1469; Darstellung eines braunen Baumwollfarbstoffs 1562; Darstellung eines grünschwärzen Baumwollfarbstoffs 1566; Darstellung schwarzer substantiver Baumwollfarbstoffe 1570; Darstellung violette-schwarzer, substantiver Baumwollfarbstoffe 1572; Darstellung schwarzer substantiver Baumwollfarbstoffe 1573; Darstellung eines schwarzen Farbstoffs aus  $\alpha, \alpha'$ -Dinitro-naphtalin 1574; Darstellung roter Farblacke mittels des durch  $\beta$ -Naphthylamin- $\alpha$ -sulfosäure und  $\beta$ -Naphtol erhaltenen Azofarbstoffen 1627; Darstellung von substantiven Farbstoffen mittels Nitro-m-phenylendiamin bzw. Nitro-m-toluyldiamin 1628; Darstellung von orangefarbenen substantiven Disazofarbstoffen mitt. Nitro-m-phenylendiamin oder Nitro-m-toluyldiamin 1628; Darstellung schwarzer primärer Disazofarbstoffe aus  $\alpha, \alpha'$ -Amidonaphtolsulfosäure 1631; Darstellung schwarzer Dis- bzw. Trisazofarbstoffe aus  $\alpha, \alpha'$ -Amidonaphtol- $\alpha$ -sulfosäure 1632.

- Baetz, Julius. Verfahren zur Herstellung von Kopalharztinkturen 1354; Verfahren, Leder, insbesondere minderwertiges Leder, kernig und wasserdicht zu machen 1383.
- Baeyer, Adolf. Systematik und Nomenklatur bicyklischer Kohlenwasserstoffe 528.
- Baeyer, Adolf u. Victor Villiger. Einwirkung des Permanganats auf Wasserstoffsuperoxyd und auf die Carosche Säure 200; über die Nomenclatur der Superoxyde und die Superoxyde der Aldehyde 528; über Diäthylperoxyd 604; Einwirkung des Caroschen Reagens auf Ketone 780, 781; Benzoylwasserstoffsuperoxyd und die Oxydation des Benzaldehyds an der Luft 1137.
- Bailey, J. R. u. S. F. Acree. Über 3-Oxy-5-alkyltriazol-1-propionsäuren 1505.
- Baker, H. Brereton. Dampfdichte von trockenem Mercurchlorid 489.
- Baker, J. L. u. Th. H. Pope. Mannogalactan und Lävulomannan, zwei neue Polysaccharide 815.
- Bakker, G. Theorie der Kapillarschicht zwischen den homogenen Phasen der Flüssigkeit und des Dampfes 10.
- Bakunin, Marussia. Über die Bildung der Indone in Beziehung zu den Stereoisomerieverhältnissen und über eine neue Darstellungsmethode der Indone, Anhydride und Äther 1162; über die Oxyphenylzimsäure 1185.
- Balachowsky, Dmitry. Elektrolytische Bestimmung des Wismuts 266; elektrolytische Bestimmung des Cadmiums 464.
- Balbiano, L. u. D. Trasciatti. Ein neues Derivat des Glycocolls 871.
- Baldy, F. Zur Untersuchung von Aluminium und Zink nach Lösung in Salzsäure 399.
- Baly, E. C. C. Destillation von flüssiger Luft und die Zusammensetzung der gasförmigen und flüssigen Phase. I. Teil. Bei konstantem Druck 128.
- Bamberger, Eugen. Notiz über das Carosche Reagens 143; Einwirkung wässeriger Natronlauge auf Nitrosobenzol 966; Einwirkung von Formaldehyd auf  $\beta$ -Arylhydroxylamine 983; über den Mechanismus der Umlagerung von Arylhydroxylaminen in Amidophenole 983; Oxydation wässriger Arylhydroxylaminlösungen durch den Luftsauerstoff 985; Berichtigung 986; Oxydation des Benzaloxims 1229; Mechanismus der Umlagerung von Arylhydroxylaminen in Amidophenole 1268; über die Beziehung zwischen Azoxy- und Diazobenzol 1614; über die Umlagerung von Azoxybenzol 1615; Einwirkung von Diazobenzol auf Phenol und die Synthese des o-Oxyazobenzols 1618; Einwirkung von Nitrobenzol auf aromatische Hydrazine 1641.
- Bamberger, Eugen u. Fredr. Brady. Einwirkung der Alkalien auf Arylhydroxylamine 988; über 2,4-Dimethylphenylhydroxylamin und über 2,4-Dimethylchinol 988.
- Bamberger, Eugen u. G. Djerdjian. Über den Pyrrolaldehyd 1450.
- Bamberger, Eugen u. Adolf Hill. Direkte Oxydation von Jodarylen 962.
- Bamberger, Eug. u. Jens Müller. Zur Kenntnis der Nitrosamine methylierter Nitraniline 1007; über eine neue Bildungsweise der Isodiazotate 1015.
- Bamberger, Eug. u. Adolf Rising. Über Mesitylhydroxylamin und Nitrosomesitylen 989; über Mesitylchinol 1268.
- Bamberger, Eug. u. Ernst Rüst. Isodiazotierung von Arylaminen 1599.
- Bamberger, Eug. u. Bogdan Szolayski. Einwirkung von Luft und Wasser auf  $\beta$ -Benzylhydroxylamin 987.
- Bamberger, Eugen u. Fred. Tschirner. Einwirkung von Diazomethan auf  $\beta$ -Arylhydroxylamine 985; zur Oxydation des Anilins 999.
- Bamberger, Eug., Otto Schmidt u. Herbert Levinstein. Einwirkung von Diazobenzol auf Nitromethan 1608.
- Bamberger, Max u. Emil Vischner. Zur Kenntnis der Überwallungsharze 1346.
- Bamberger, Max u. Anton Landsiedl. Erythrit in Trentepohlia Jolithus 592.
- Bancroft, Wilder D. Isohydrische Lösungen 134; Reaktionsgeschwindigkeit und Gleichgewicht 134.
- Bandrowski, E. Einwirkung konzentrierter Salpetersäure auf Brombenzol 974; Einwirkung von Bromnitrobenzolen auf p-Phenylendiamin 1056.
- Bang, Ivar. Bemerkungen über das Nucleohiston 1689; über Parachymosin, ein neues Labferment 1726.
- Bangé, G. Über einige Doppelcarbonate des Chromoxyduls. Chromoxydydul 446.

- Barbet, Emile. Verfahren zur Herstellung aromatischen Brantweins aus vergorenen Würzen 601.
- Barbier, Ph. Über das Citral und seine isomeren Formen 775.
- Barche, Gregoire s. Kehrman 1553.
- Bardet, G. Therapeutische Wirkung der sauren Salze der Glycerinphosphorsäure 617.
- Barnes, Bayard s. Wheeler 1657.
- Barnes, Howard Turner. Über die Wärmekapazität des Wassers zwischen Gefrier- und Siedepunkt sowie die Bestimmung des mechanischen Wärmeäquivalents in elektrischen Einheiten 40; über das Westonelement als ein Übergangselement und als Normale der elektromotorischen Kraft mit einer Bestimmung des Verhältnisses seiner elektromotorischen Kraft zu der des Clarkelementes 110; zugeschmolzene Form der Clarkzelle 111; Erwiderung auf eine Bemerkung von E. Cohen in einer Abhandlung über die Theorie der Umwandlungselemente der dritten Art 463; Umwandlung von Hepta- und Hexahydrat des Zinksulfats in der Clarkzelle 463.
- Barnes, James. Über die Erniedrigung des Gefrierpunktes durch Gemische von Elektrolyten 19; über die Erniedrigung des Gefrierpunktes in Lösungen, die Salzsäure und Schwefelsäure enthalten 20; über das Verhältnis der Viskosität von Mischungen verschiedener Salzlösungen in ihrem Ionisationszustande 20; Berechnung der Leitfähigkeit wässriger Lösungen, die Salzsäure und Schwefelsäure enthalten 84, 221; Leitfähigkeit, spezifisches Gewicht und Oberflächenspannung wässriger Lösungen von Kaliumchlorid und Kaliumsulfid 376.
- Barnstein, F. Über eine Modifikation des von Ritthausen vorgeschlagenen Verfahrens zur Eiweißbestimmung 1677.
- Barral, E. Über ein allgemeines Verfahren zur Herstellung der gemischten Kohlensäureäther der Phenole und der Alkohole und über einige dieser Äther 1066.
- Barral, Et. u. L. Jambon. Darstellung des Pentachlorphenols 1077.
- Barth, Georg. Chemische Studien über die Bitterstoffe des Hopfens 1403.
- Barthe, L. Über die Ammoniumerdalkaliphosphate 394.
- Barthel, Chr. Einige Versuche über die Bildung von Essigsäure in Milch durch Milchsäurebakterien 732.
- Barthel, G. Schmelz- und Muffelöfen mit selbsttätigem Petroleumgebläseapparat 157.
- Bartolotti, Pietro. Derivate des Benzophenons 1256, 1257.
- Bartsch, F. s. Stoermer 1447.
- Bartsch, W. s. Auwers 16.
- Barus, C. Eine Methode zur Untersuchung der Diffusion von Luft durch Wasser und eine barometrische Methode 9; heißes Wasser und weiches Glas in ihren thermodynamischen Beziehungen 29; über die Bewegung, welche ein als Index dienender untergetauchter Quecksilberfaden im Laufe der Zeit erfährt 30.
- Bary, Paul. Fluoreszenz gewisser Metallverbindungen unter dem Einflusse von Röntgen- und Becquerelstrahlen 52.
- Baschieri, A. Verhalten des Acetylens gegen einige Oxydationsmittel 558.
- Basler Chemische Fabrik. Darstellung von gelbroten basischen Farbstoffen der Phtaleinreihe 1198, 1199.
- Basse u. Selve. Verfahren zur Herstellung einer stark zinkhaltigen, schmied-, walz- und preßbaren Aluminiumlegierung 397.
- Battelli, A. u. A. Stefanini. Kryoskopische und ebullioskopische Untersuchungen 17.
- Baucher, F. Bestimmung des Stickstoffs besonders in Nitrocellulosen 534.
- Baud, E. Einwirkung von wasserfreiem Aluminiumchlorid auf Acetylen 291.
- Baudran, P. Über die Bruchweinsteine 699.
- Bauer, P. s. Busch 1048.
- Bauer, Wilhelm s. Pechmann 1595.
- Baumert, G. Über das J. Keilsche Verfahren zur gleichzeitigen Gewinnung von Stärke und Kleberteig für Bäckereizwecke 828.
- Baumert, G. u. H. Bode. Zur Bestimmung des wahren Stärkegehaltes der Kartoffel 830.
- Baur, E. s. Muthmann 51, 337.
- Baur-Thurgau, A. Über Derivate des Butylxylols 1003.
- Baxter, Gregory Paul s. Richards 405.
- Bayley, Thomas. Beziehung zwischen Siedepunkt und Schmelzpunkt der Kohlenwasserstoffe 536.
- Bazarewski, S. v. s. Leichmann 746.
- Bazlen, M. s. Bernthsen 215.
- Beatty, L. O. s. Kastle 246.
- Beatty, W. A. s. Kastle 490.
- Beck, C. Über Bestimmungsmethoden der Cellulose 841; Erwiderung auf die Bemerkung von Dr. G. Lebbin 842.



- Beckenkamp, J. Die Kristallformen der Cholsäure 697; kristallographische Untersuchung einiger organischer Substanzen 932.
- Becker, Hermann. Vorrichtung zur elektrolytischen Abscheidung von Metallen, die leichter sind als ihre Elektrolyte 347.
- Beckers, Wilhelm. Verfahren zur Gewinnung von Milchsäure aus Abwässern 650.
- Beckmann, Ernst. Spektrallampen 177.
- Beckurts, Hermann. Verfahren zur Herstellung einer haltbaren Schicht von Bleisuperoxyd auf Sammlerelektroden 113.
- Beckurts, H. Zum Nachweise von Blausäure und giftigen Cyaniden bei Anwesenheit von Ferrocyanverbindungen in der toxikologisch-chemischen Analyse 907; über den Alkaloidgehalt javanischer Granatrinde 1428.
- Beckurts, H. s. Frerichs 881, 1027.
- Becquerel, Henri. Über Uranstrahlung 65; zum Studium der Radiumstrahlung 68; Durchlässigkeit des Aluminiums für Radiumstrahlen 69; Notiz über den Durchgang der Radiumstrahlung durch Körper 69; Ablenkung der Radiumstrahlung in einem elektrischen Felde 70; Dispersion der Radiumstrahlung in einem magnetischen Felde 70.
- Beddies, Alfred. Verfahren zum Reinigen und Bleichen von Torf für die Papierfabrikation 847.
- Beddow, Fred. s. Ruhemann 1068; 1178.
- Beermann, H. Kritische Studien über die neueren quantitativen Bestimmungsmethoden der Borsäure mit Einschluß der Turmalinsäure 271.
- Béhal, A. Über die gemischten Anhydride fetter und aromatischer Säuren 624; über die gemischten Anhydride der Ameisensäure 628; Verfahren zur Darstellung von Estern und Amidn der Ameisensäure 629; Darstellung der gemischten Anhydride der Ameisensäure mit anderen aliphatischen Säuren 630.
- Behn, H. s. Michaelis 1475.
- Behn, U. Über die spezifische Wärme der Metalle, des Graphits und einiger Legierungen bei tiefen Temperaturen 28; Dichte der Kohlensäure im festen und flüssigen Zustande 298; die Sublimationswärme der Kohlensäure und die Verdampfungswärme der Luft 298.
- Behrend, R. u. Ferd. C. Meyer. Einwirkung von Phenylisocyanat auf Aminocrotonsäureester 1034.
- Behrend, Robert, Ferd. C. Meyer u. Yngve Buchholz. Zur Kenntnis des  $\beta$ -Aminocrotonsäureesters 871.
- Behrend, Robert u. Hermann Schreiber. Über Bromaminocrotonsäureester 872.
- Behrendsen, O. Verhalten des Radiums bei tiefer Temperatur 69.
- Behrens, H. Über die mikrochemische Unterscheidung der Kohlenwasserstoffe des Steinkohlenteers 942.
- Behrens, J. Vorkommen des Vanillins in der Vanille 1237.
- Behring, Emil u. W. G. Ruppel. Herstellung einer hochgiftigen und immunisierenden Substanz aus Tuberkelbazillen bzw. Tuberkelbazillenkulturen 1690.
- Beiersdorf u. Co. Herstellung quecksilberhaltiger Gewebe, Papiere u. dergl. 726.
- Beijerinck, M. W. Über die Wirkung des Benzylsenföles auf das Wachstum des Kahmpilzes 1036; über Chinonbildung durch Streptothrix chromogena und Lebensweise dieses Mikroben 1271.
- Bein. Zur Untersuchung einhaltiger Teigwaren 1722.
- Bein, Willy. Gasabzugseinrichtung für elektrolytische Apparate mit wesentlich horizontal angeordneten Elektroden 169.
- Bell, E. Wightman. Britisch-Guianacopaivabalsam 1354; Copaivabalsam 1354.
- Bellier, J. Ein neuer Weinfarbstoff und der Nachweis von Orseille, Cochenille, Phytolacca und des Farbstoffs der roten Rübe im Wein 600; eine einfache und schnelle Methode zur Bestimmung der Jodzahl von Fetten 720; Nachweis und Bestimmung des Dulcins in Nahrungsmitteln 1074.
- Bellmas, B. Verfahren zur Aufschließung von Stärke 831.
- Belloc, G. Thermoelektrizität der Stähle 406.
- Bellocq, A. Ermittlung des Kupfers 475; Bestimmung der Harnsäure 891.
- Bellocq. Normales Harneisweiß 897.
- Bellucci, J. s. Miolati 514, 515.
- Bemberg, J. P., Baumwollindustrie-Gesellschaft. Mercerisieren vegetabilischer Fasern in gespanntem Zustande bei einer Temperatur unter 0° 1372.
- Bender, C. Brechungsexponenten normaler Salzlösungen (III. Abhandlung) 44.

- Bendix. Gärung schwer vergärbare Zuckerarten 798.
- Bendix, Ernst und Julius Wohlgemuth. Reindarstellung des Glycogens 833.
- Bénech, Élophé. Einwirkung des Phenylisocyanats und des Phenylisothiocyanats auf die zweibasischen Säuren 627.
- Benedicks, C. Zur Kenntniss des Gadoliniums 345.
- Benedict, Francis Gano. Die Ammoniakdestillation bei der Stickstoffbestimmung 228; Elementaranalyse stickstoffhaltiger organischer Substanzen 534; Absorptionsapparat für die organische Elementaranalyse 534.
- Beneké, George. Verfahren zur Herstellung eines Kohlenstoffträgers zum Gebrauch in der Fabrikation von Sprengstoffen 1347.
- Bennet, J. Cora s. Constan 272.
- Benoit, E. Hydrogasometer und Urometer 147.
- Benrath, A. s. Stollé 1652.
- Bentley, William B. Einwirkung von Salpetersäure auf Vanillin 1238.
- Berg, A. Einwirkung von Jodiden und Jodwasserstoffsäure auf schweflige Säure 216.
- Bergell, Peter. Darstellung des Leucithins 617.
- Bergell, P. u. F. Blumenthal. Isolierung der Pentose und Methylpentose 805.
- Bergmann, J. Zum Abmessen von Mengen einer wässrigen Flüssigkeit mittelst Meßkolben und Meßcylinder 151.
- Berlemont u. Jouard. Neue Form einer Quecksilberluftpumpe, welche es ermöglicht, sehr schnell das höchste Vakuum zu erreichen 156.
- Berliner Holz-Comptoir. Pyridinhaltiges Desinfektions- und Konservierungsmittel 1521.
- Bernegau, Ludwig. Verfahren zum Aufschließen von Kolanüssen 902.
- Bernstein, Julius. Chemotropische Bewegung eines Quecksilbertropfens. Zur Theorie der amöboiden Bewegung 486.
- Bernthsen, A. u. M. Bazlen. Zur Kenntniss der hydroschweifigen Säure 215.
- Bertarelli, E. Verfälschung des gebrannten Kaffees mittels Zusatz von Wasser und Borax 903.
- Berthelot. Reaktionen des Argons und des Stickstoffs mit den Quecksilberalkylverbindungen 55; über das Argon und seine Verbindungen 55; Verbindung des Schwefelkohlenstoffs mit Wasserstoff und Stickstoff unter dem Einfluß dunkler elektrischer Entladungen 55; über Verbindungen des Stickstoffs mit Sauerstoff 55; über die chemische Wirkung des Lichtes. Vergleiche mit den Wirkungen der dunklen elektrischen Entladungen 55; über die Bedingungen, unter denen dunkle elektrische Entladungen chemische Wirkung ausüben können 55; Unterscheidung zwischen physikalischer und chemischer Übersättigung an Gasen 125; Einwirkung des elektrischen Fluidums auf Schwefelperfluorid 214; Verbindungen des Stickstoffs mit Sauerstoff 237; Untersuchungen über das Entstehen von Salpetersäure bei Verbrennungen. I. Kohlenstoff. II. Schwefel. III. Metalle. IV. Wasserstoff 240; Reaktionen des Argons und Stickstoffs mit quecksilberhaltigen Radikalen 243; über das Argon und seine Verbindungen 243; über die Reaktion zwischen Sauerstoff und Kohlenoxyd in Gegenwart von Alkalien 293; Verbindung des Schwefelkohlenstoffs mit Wasserstoff und Stickstoff unter dem Einfluß des Lichtes 302; Einwirkung der Alkalisulfide auf Kaliumferrocyanid 366; über zusammengesetzte Metallradikale des Quecksilbers 496; über die Anfänge der chemischen Verbindung. Vereinigung des Silbers mit Sauerstoff 498; Wasserstoff und Silber 498; Kohlenoxyd und Silber 503; über ägyptisches Gold 508; über die Verbrennungs- und Bildungswärmen der Jodverbindungen 521; Untersuchungen über die Isomerie der Sulfocyanverbindungen 522; Bemerkungen über die Zersetzung der Salpetersäureester und des Nitroglycerins durch Alkalien und über die relative Beständigkeit der Sprengstoffe 614; Absorption von freiem Sauerstoff durch den normalen Harn 885; Bemerkungen über die Acidität des Harns 885; Untersuchungen über die Harnsäurereihe 900.
- Berthelot u. Delépine. Metallderivate des Acetylens 291; Acetylen-silber-silberjodid 291; über das ammoniakalische Silbernitrat und über das Silberammonium 503; Verbrennungswärme leichtflüchtiger Flüssigkeiten 522.
- Berthelot u. Le Chatelier. Schnelligkeit der Explosion von Acetylen 290.
- Berthelot, Daniel. Über das kleinste Volumen der Flüssigkeiten 6; über

- das Gesetz der korrespondierenden Zustände 6; Assoziation der Moleküle bei Flüssigkeiten 11.
- Berthelot, M. Langsame Einwirkung von Bromwasserstoffgas auf Glas 211; Explosion von Kaliumchlorat 377.
- Berti, P. s. Bruni 21, 239, 969.
- Bertiaux, L. s. Hollard 257.
- Bertozzi, V. s. Mazzara 1169.
- Bertram, J. u. J. Helle. Über Isofenchylalkohol 585.
- Bertrand, Gabriel. Oxydation des Erythrits durch Sorbosebakterium, Bildung eines neuen Zuckers, der Erythrulose 804; Wasserstoffanlagerung an Erythrulose und Bereitung eines neuen Erythrits, d-Erythrit 804; Oxydation des Erythrits durch Sorbosebakterium, Bildung zweier neuer Zucker, der d-Erythrulose und des d-Erythrits 805; Vorkommen von Mannocellulose im Holzgewebe der Gymnospermen 844.
- Besana, Carlo. Die Fabrikation des Caseins zum technischen Gebrauch 1688.
- Besemfelder, E. Verfahren zum Aufschließen schwer bzw. unlöslicher Verbindungen durch Erhitzen derselben mit Ammoniumsalzen in geschlossenen Gefäßen 142.
- Besson. Die niederen Oxyde des Phosphors 248.
- Besthorn, E. u. E. Garben. Über die Einwirkung von Acetondicarbonsäureester auf Anilin 1031; Einwirkung von Acetondicarbonsäureester auf Metaphenylendiamin 1541.
- Béthisy, Lucien Louis. Verfahren zur Herstellung einer unentzündlichen Celluloidmasse 850.
- Betteridge, F. H. s. Auwers 15.
- Betti, Mario. Über die Addition von Aldehydammoniakbasen an Naphtole 1098; allgemeine Kondensationsreaktion zwischen  $\beta$ -Naphtol, Aldehyd und Ammoniak 1099; instabile Isomere der Azoderivate des  $\beta$ -Naphtols 1621.
- Bevan, E. J. s. Gross 806; s. Cross 1063, 1441.
- Bewad, J. J. Reaktion von Salpetrigsäureestern und Nitroparaffinen mit Zinkalkylen 607.
- Bey, S. Zur physiologischen Chemie der Pentosen und Methylpentosen 807.
- Beythien, Adolf s. Bohrisch 730.
- Beythien, Adolf, Paul Bohrisch u. Joseph Deiter. Beiträge zur chemischen Untersuchung des Tees 904.
- Bianchi, A. Bestimmung der Zuckerarten bei Gegenwart von Dextrin 811.
- Biedermann, K. s. Jannasch 476.
- Biehringer, Joachim. Über den p-Nitro- $\alpha$ -methylzimtaldehyd 1235.
- Bienenthal, A. Einwirkung des Glycerin- $\alpha$ -chlorhydrins auf einige tertiäre Aminbasen 587.
- Bienstock. Untersuchungen über Fäulnis 1680.
- Biginelli, P. Zusammensetzung und chemische Konstitution des arsenhaltigen Gases von Tapeten 259.
- Billmann, Einar. Darstellung des Natriumkobaltnitrits und seine Anwendung zum Nachweis von Kalium 373; Einwirkung von Allylalkohol und Äthylen auf Mercurisalze 552; Einwirkung von Allylalkohol auf Kaliumplatochlorid 584; Darstellung der Acrylsäure aus Allylalkohol 638; über die wasserfreie Acrylsäure 638.
- Billmann, Einar u. Alfred Wöhle. Darstellungsmethoden der Acrylsäure 638.
- Bijl, H. C. s. Bruyn 776.
- Billmann, Adolf s. Rabe 697.
- Billows, E. Kristallform des Methyläthyl- $\alpha$ -propionylthetinchloroplatinats 765.
- Biltz, Heinrich. Oxydation mit Luftsauerstoff 191.
- Biltz, Heinrich u. Erich Kedesdy. Nitrotriiodäthylen und Dinitrodiiodäthylen 578.
- Binder, Otto. Gasanalytisches, besonders in bezug auf den Bergwerksbetrieb 148.
- Bindewald, H. s. Michaelis 1487.
- Binz, A. s. Preuss 1146.
- Binz, A. u. F. Rung. Wirkungsweise des Alkalis in der Indigoküpe 1468.
- Birk, Alfred. Schlackencement 330.
- Biron, E. W. Einwirkung von Jodäthyl auf Silbernitrat 574; Verseifung von Salpetersäureäthylester durch Wasser 604.
- Bischof, Gustav. Apparat zur Reduktion von Bleiglätte zu Bleisuboxyd 471.
- Bischoff, C. A. Studien über Verkettungen. XLII. Phenoxypropionsäuren und Derivate 1073; XLIII.  $\alpha$ -Phenoxybuttersäure, isobuttersäure und -isovaleriansäure und deren Ester 1074; LI. Derivate von gechlorten und gebromten Phenolen und Übersicht der quantitativen Umsetzungen von Natriumverbindungen einwertiger Phenole mit  $\alpha$ -Bromfettsäureäthylestern 1076; L. Die drei Natriumnitrophenolate 1080; XLIV. Die drei Natriumkresolate und  $\alpha$ -Bromfettsäureester 1086; XLV. Natriumxylenolate und  $\alpha$ -Bromfettsäureester

- 1087; XLVI. Carvacrol-, Thymol-, Pseudocumenolatrium und  $\alpha$ -Bromfettsäureester 1089; XLVII. Natriumnaphtolate und  $\alpha$ -Bromfettsäureester 1100; LII. Derivate des Brenzkatechins 1104; XLVIII. Guajacolderivate 1108; LIII. Derivate des Resorcins und Orcins 1109; LIV. Derivate des Hydrochinons 1110; XLIX. Derivate der drei Oxybenzoesäureäthylester 1202.
- Bistrzycki, A. Die Oxydation des Hydrazobenzols in alkoholisch-alkalischer Lösung durch den Luftsauerstoff 1615.
- Bittner, Karl s. Wegscheider 1192.
- Bizzell, J. A. s. Fraps 1678.
- Blacher, C. Über Rösthölz 631.
- Black, Otis Fisher s. Torrey 772.
- Blackmann, W. L. s. Orten 212.
- Blagden, J. W. s. Hantzsch 1608.
- Blair, A. A. Bestimmung von Kohlenstoff in Ferrochrom 276.
- Blaise, E. E. Über die  $\alpha\beta$ -Dimethylglutolactonsäuren 676; über die  $\alpha\alpha\beta$ -Trimethyl- $\beta$ -oxyadipinsäure 691.
- Blaise, E. E. u. G. Blanc. Über das Camphenylon 793.
- Blake, R. F. s. Lette 301.
- Blanc, G. Über die campholytische Säure und Isolauronsäure 648; Konstitution der Isolauronsäure 663; die Konstitution der Camphersäure u. die Wanderungen, welche sich in ihrem Molekül vollziehen 688; Einwirkung des Aluminiumchlorids auf Camphersäureanhydrid 689; über einige Amine, die den Campherkerneln enthalten 858.
- Blanc, G. s. Blaise 793; s. Haller 643, 711, 1203.
- Blanchard, A. A. s. Noyes 180.
- Blanksma, J. J. Eine allgemeine Methode, Sulfoderivate mit Hilfe von Disulfiden zu erhalten 979.
- Blattner, N. u. J. Brasseur. Methode zur Bestimmung von Chlorid, Chlorat und Perchlorat nebeneinander 209; zur Bestimmung des Perchlorats in den Alkalinitraten 364.
- Bleier, Otto u. Leopold Kohn. Allgemein verwendbares Verfahren der Dampfdichtebestimmung unter beliebigem Drucke 141; Molekulargröße und Dampfdichte des Schwefels 213.
- Bloch, M. u. St. von Kostanecki. Über das  $\beta$ -Methylchromon 1514; über das  $\beta$ -Methyl-3-oxypheno- $\gamma$ -pyron ( $\beta$ -Methyl-3-oxychromon) 1515.
- Blount, Bertram. Bestimmung von Kohlenstoff und Schwefel im Stahl 413.
- Bloxam, W. Popplewell. Hydrosulfide, Sulfide und Polysulfide von Kalium und Natrium 366.
- Blum, L. Vorkommen von Vanadium im luxemburgischen Hochofenbetriebe 273; direkte Bestimmung des Kalkes neben Eisenoxyd und Tonerde 387; über den Nährwert der Heteroalbumose des Fibrins und der Protoalbumosen des Caseins 1681.
- Blumenberg, Henry. Erregerflüssigkeit für galvanische Batterien 112.
- Blumenfeld, S. u. H. Seidel. Über die flüchtigen Fettsäuren einiger Pflanzenfette 720.
- Blumenthal, Ferdinand. Zur Methode der Hippursäurebestimmung 889.
- Blumenthal, F. s. Bergell 805.
- Blumstein, J. u. St. v. Kostanecki. Über das 2,3'-Dioxyflavon 1516.
- Blyth, Vincent L. s. Gray 29.
- Bocchi, O. Einwirkung von Bromoform und Chloroform auf einige Pyrole 1448.
- Bock, Johannes. Über die Wirkung des Coffeins und des Theobromins auf das Herz 902.
- Bode, Adolf s. Willstätter 1413.
- Bode, H. s. Baumert 830.
- Bodländer, G. Über die Löslichkeit der Erdalkalcarbonate in kohlenensäurehaltigem Wasser 390; über feste Lösungen 1098.
- Bodroux, F. Über zwei Polysulfide des Bleis und des Kupfers 473; Reaktion auf nassem Wege, welche erlaubt, direkt Mercuri- und Mercurojodid in kristallisiertem Zustande zu erhalten 493; über ein Chlorosulfid des Quecksilbers 495; Umwandlung der Essigsäureester des Phenols, p-Kresols und Thymols in die Benzoesäureester 1137.
- Boehm, Carl s. Pauly 1450.
- Böhm, L. K. Zur Geschichte des Calciumcarbids 282.
- Böhm, R. s. Muthmann 393.
- Böhringer, C. F. u. Söhne. Verfahren zur Darstellung von Chlorparaxanthin aus 1,7-Dimethylharnsäure 901; Verfahren zur Darstellung sauerstoffärmerer Basen aus alkylierten Xanthenen durch elektrolytische Reduktion in saurer Lösung 901; Verfahren zur Darstellung von Derivaten des (3')-Hydroxycoffeins 903; Verfahren zur Darstellung von Monoformaldehydverbindungen alkylierter Harnsäuren 905; Verfahren zur Darstellung alkylierter Oxymethylenharnsäuren 905; Darstellung von Kondensationsprodukten aus Alloxan und Phenolen 1068; Darstellung von Aminophenyltartronsäuren 1202; Darstellung von Oxyphenyltartronsäuren

- 1208; Darstellung aromatischer Amidoaldehyde 1233; Darstellung von reinen Albumosen aus Pflanzeneiweiß 1681.
- Boeris, G. Kristallographische Untersuchung einiger neuer organischer Verbindungen 932; Kristallform des Tolans 954.
- Boerner, Kurt. Die isomeren Formylphenylessigester 1179.
- Boes, J. s. Stoermer 1443.
- Boeseken, J. Zur Kenntnis der Reaktion von Friedel-Crafts 1240.
- Böttcher, O. Ersatz der Wasserbäder und Sandbäder durch Asbestluftbäder 159; Stickstoffbestimmung im Salpeter 378.
- Böttger, Wilhelm. Bestimmung des Mangans als Pyrophosphat 431.
- Böttger, W. s. Kerp 487.
- Böttinger, Carl. Zur Kenntnis der Glycolsäure und Glyoxylsäure 653; zum Nachweis von Aldehyd in Gärungssäure 768.
- Bogert, Marston Taylor u. August Henry Gotthelf. Die direkte Synthese von Ketodihydrochinazolin aus Orthoaminosäuren 1576.
- Bohm, C. G. Verfahren zur Vorbereitung des Maischgutes in Brauereien durch Waschen, Weichen und Naßschroten in kontinuierlichem Betriebe 602.
- Bohr, Christian. Die Löslichkeit der Kohlensäure in Alkohol zwischen  $-67^{\circ}$  und  $+45^{\circ}$ . In- und Evasionskoeffizient bei  $0^{\circ}$  297.
- Bohrisch, Paul s. Beythien 904.
- Bohrisch, Paul u. Adolf Beythien. Über den Schmutzgehalt der Milch 730.
- Bokorny, Th. Vorkommen von Albumin, Albumose und Pepton in den vegetativen Pflanzenteilen 1673; Empfindlichkeit der Enzyme; Bemerkungen über die Beziehungen derselben zum Protoplasma 1709; zur Kenntnis des Myosins 1723.
- Bolm, Fr. Über die Atomgewichtstabelle 4; einfacher Thermoregulator 161; Bemerkungen zur Weinanalyse 594.
- Bombardini, Guiseppe s. Tarugi 13.
- Bone, William A. u. Charles H. G. Sprankling. Über die alkylsubstituierten Bernsteinsäuren. II. Teil. *s*-Dipropyl-, *s*-Diisopropyl- und  $\alpha\alpha'$ -Propylisopropylbernsteinsäure 682; III. Teil. Dissoziationskonstanten 683.
- Bonnefoi, J. Verbindungen von Lithiumbromid mit Ammoniakgas 370.
- Boorsma, S. E. Curangin, das Glucosid von *Curanga amara* Juss 1388.
- Boot, Johannes C. Neuerung beim Entfärben von Zuckerlösungen durch Zink und schweflige Säuren 824.
- Bordas, F. Betrachtungen bezüglich der Erstarrung des Wassers 194.
- Borgmann, J. Lumineszenz verdünnter Gase um metallische Drähte, die mit einem Pol eines Ruhmkorffschen Apparates in Verbindung stehen 52.
- Bornemann, G. Die Entwicklung der Fettindustrie im 19. Jahrhundert 717.
- Bornträger, Arthur. Kontrolle der Normallaugen und -säuren 145.
- Bornträger, Hugo. Nachweis von Borsäure in Boraten 270; zur Analyse des Torfes 277; Analyse von Molybdänlegierungen 447; rasche Wolframprobe, sowie Analyse von Wolframernzen und Wolframrückständen 454; zur Analyse des Phosphorkupfers 485; einfache Analyse des Wollfettes 724; Beitrag zur chemischen Analyse der Guttapercha 1345; einfache und rasche Bestimmung der Humussäure 1378.
- Borsche, Walther. Einwirkung von Diazobenzolchlorid auf alkalische Nitrosophenollösungen 1078; Zusammensetzung der isopurpursäuren Salze 1081; Konstitution der Metapurpursäure 1081; zur Kenntnis des Benzolazosalicylaldehyds 1621.
- Bose, Emil. Untersuchungen über die elektromotorische Wirksamkeit der elementaren Gase 100; über Gaskonzentrationsketten mit und ohne Niveauunterschied und eine neue Art von Gravitationselementen 101; eine praktische Form von Normalelementen und Normalelektroden 111.
- Bose, E. s. Nernst 43.
- Bose, J. Ch. Empfindlichkeit (electric touch) von Substanzen gegen elektrische Strahlungen und über die molekularen Änderungen, die sie durch elektrische Wellen erleiden 78.
- Bosse, Carl. Über den Stellungsnachweis im Monomethyläther des Dimethylphloroglucins 1118.
- Bottomley, J. H. Frank u. W. H. Perkin jr. Kondensation von Formaldehyd mit Malonester und Synthese der Pentamethylen-1,2,4-tricarbon-säure 711.
- Bouchard, Ch. u. A. Desgrez. Über die Umwandlung von Fett in Glycogen im Organismus 832.
- Boudouard, O. Einfluß des Druckes bei chemischen Gleichgewichtsercheinungen 130; zahlenmäßige Gesetze der chemischen Gewichte 130.

- Bougault, J. Oxydation des Anethols und analoger Körper (Isosafrol, Isoapiol, Isomethyleugenol usw.), die eine Propenylseitenkette enthalten 1093; über die bei der Oxydation des Anethols entstehende Methoxyhydratropensäure. Identität der Phloretinsäure und der p-Hydrocumarsäure 1175; Synthese der p-Methoxyhydratropensäure 1176; Einwirkung von Jod und gelbem Quecksilberoxyd auf Styrol und Safrol 1234; Oxydation des Anethols und analoger Körper (Isosafrol, Isoapiol usw.), welche eine Propenylgruppe enthalten 1239; Einwirkung von Jod auf Antipyrin 1486; über Jodantipyrin 1486; über einige Verbindungen des Jodantipyrins mit Mercurisalzen 1486.
- Bouilliant, Alfred Marie Paul. Verfahren, pflanzliche Fasern zu degumieren und ihnen ein glänzendes, seidenartiges Aussehen zu geben 845.
- Boult, Alfred Julius. Gewinnung von Metallen aus Erzen, Rückständen usw. 460.
- Bouma, Jac. Über die bei der Behandlung des Harnindicans mit Ferri-chloridsalzsäure auftretenden rot-braunen Farbstoffe 895.
- Bourcet, P. s. Gley 1895.
- Bouret, Arthur u. Fernand Verbièse. Verfahren von Entschälen vegetabilischer Fasern 845.
- Bourgerel, G. L. Verbrennung des Acetylens in einer mit Sauerstoff angereicherten Luft 289.
- Bourgoin, Gustave Eugène s. Lavollay 825.
- Bouriez, A. Klinisches Urometer mit direkter Ablesung 889.
- Bourquelot, Em. und A. Hérissé. Die Reservekohlehydrate des Samens von Luzerne und Foenum graecum 817; über die löslichen Fermente, die während der Keimung der Samen mit Harneiweiß entstehen 818; über die gleichzeitige Anwesenheit der Saccharose und Gentianose in der frischen Enzianwurzel 819; Darstellung des Gentiopikrins, des Glucosids der frischen Enzianwurzel 1390; über die Individualität der Seminase, des löslichen Ferments, das von den Samen der Leguminosen mit Harneiweiß während der Keimung ausgeschieden wird 1719; Vorkommen von Seminose in den ruhenden Samen mit Harneiweiß 1719.
- Bourquelot, Em. und J. Laurent. Über die Natur der Kohlehydrate der Ignatiusbohne und von Nuxvomica 816; Zusammensetzung des Eiweißes der Sankt Ignatiusbohne und der Nuxvomica 816.
- Bouty, E. Die dielektrische Kohäsion der Gase 75; die dielektrische Kohäsion von Gasen und Dämpfen 76.
- Bouveault, L. Über das Äthylloxalsäureanhydrid 670; Synthese von Derivaten des Cyklopentans mit Hilfe von Adipinsäureäthylester. II. Vollständige Synthese des Phorons der Camphersäure 792; Verfahren zur Synthese des höheren Homologen des Acetessigesters und Acetylacetons 795; Rhodinol und Citronellol 1305; Umwandlung von Rhodinal in Menthon 1306; Einwirkung rauchender Salpetersäure auf Camphen 1322.
- Bouveault, L. und A. Wahl. Konstitution der Nitroderivate des Dimethylacrylsäureäthylesters; Nitroessigsäureäthylester 640; über die direkte Nitrierung in der Fettsäurereihe 640; Einwirkung der Reduktionsmittel auf die beiden isomeren Nitrodimethylacrylsäureester 641.
- Boy-Ensens, J. Schwankungen im Fettgehalt der Milch und Fettgehaltsbestimmungen der Milch einzelner Kühe 733.
- Brackel, Frhr. v. Umwandlung von salpetriger Säure in Hydrazin 231.
- Bradbury, Robert Hart. Racemie 50.
- Bradley, Charles S. Neue Siliciumverbindungen, im elektrischen Ofen dargestellt 313.
- Bradley, Charles Schenk u. Charles Borrowes Jacobs. Verfahren zur gleichzeitigen Darstellung von Baryumoxyd und Baryumsulfid im elektrischen Ofen 394.
- Brady, Fredr. s. Bamberger 983, 988.
- Braeutigam, Walter. Nachweis und Bildung von Vanillin in den Kartoffelschalen 1238; über das Tiliadin, einen Bestandteil der Lindenrinde 1379.
- Bran, F. s. Haber 190.
- Braren, Wilhelm u. Eduard Buchner. Über Pseudophenyllessigsäure 1153; Synthese einer gesättigten bicyklischen Dicarbonsäure 1188.
- Brasseur, J. s. Blattner 209, 364.
- Braun, F. W. Verbindungstück für Gummischläuche 176.
- Braun, Leonh. Absorption von Stickstoff und von Wasserstoff in wässrigen Lösungen verschieden dissoziierter Stoffe 125.
- Braun, J. v. Einwirkung von Bromcyan auf tertiäre Amine 854; Einwirkung von Bromcyan auf primäre Amine 1012; Berichtigung 1013; eine

- neue bequeme Darstellung aromatischer Sulfoharnstoffe 1044; Darstellung einiger phenylierter Guanidine aus Diphenylcyanamid 1050; Kondensation von Methylhexanon mit  $\alpha$ -Brompropionsäure- und  $\alpha$ -Bromisobuttersäureester 1246; die Einwirkung von Bromcyan auf tertiäre Amine 1536.
- Braun, J. v. und F. Stechels. Zur Kenntnis des Allylacetons 788.
- Brauner, B. Zur Chemie der seltenen Erden: Über die Stellung der seltenen Erden im periodischen System 387.
- Braunstein, Al. Harnstoffbestimmung im Harn 889.
- Brearley, Harry. Notiz über die Bestimmung des Kohlenstoffs in Metalllegierungen durch direkte Verbrennung 356.
- Brearley, Harry a. Ibbotson 314, 413, 414, 415, 438, 453.
- Bredig, G. (nach gemeinschaftlichen Versuchen mit O. Hahn). Das Ampèremanometer 165; über kolloidales Cadmium 464.
- Bredig, G. u. A. Coehn. Über kolloidale Lösungen. Bemerkung zu den Abhandlungen der Herren Stoeckl, Vanino und Stark 34.
- Bredt, J. Untersuchungen über die Konstitution des Camphers und seiner Derivate 1307.
- Bredt, J. u. H. Hof. Über Chloryl- und Bromylphthalimid und deren Umwandlung in Isatossäureanhydrid und Acetylanthranil 1147.
- Breitenstein, Albert. Über Kryofin 1097.
- Bremer, H. Prüfung der Margarine und Butter auf Sesamöl 744; Fleischextrakt und Fleischpepton 1683; Verfahren zur Darstellung löslicher Eiweißpräparate aus Fleisch, Fleischmehl oder eiweißreichen Pflanzenstoffen 1703.
- Brévans, J. de. Nachweis von Saccharin in Nahrungsmitteln 1151.
- Brewer, C. E. s. Orndorff 1218.
- Brieger. Zur Kenntnis des Wesens der Ehrlichschen Diazoreaktion 894; weitere Untersuchungen über Pfeilgifte 1397.
- Briggs, J. F. s. Cross 1441.
- Brighetti, Oelso. Zusammensetzung von Apios tuberosa 1378.
- Brizard, L. Reduktion der Nitrosoverbindungen von Ruthenium und Osmium 512.
- Brochet, André. Nebenreaktionen bei der Elektrolyse 114; über die gasometrische Methode von Oettel 118; Nebenreaktionen bei der Elektrolyse 118; Elektrolyse konzentrierter Lösungen von Hypochloriten 208; Elektrolyse des Kaliumchlorids 376; elektrolitische Bildung von Kaliumchlorat 376; Unmöglichkeit der primären Bildung von Kaliumchlorat auf elektrolitischem Wege 377.
- Bronnert, Emil. Anwendung der Cellulose zur Fabrikation künstlicher Seide 843; Verfahren zur Herstellung von in Ammoniak löslicher Kupferhydroxydcellulose 843.
- Brown, Horace T. Eine neue Untersuchung über die Diffusion von Gasen und Flüssigkeiten 9.
- Browning, Kendall Colin. Ferrocyanwasserstoffsäure 304.
- Browning, Kendall Colin s. Adie 305.
- Browning, Philip E. Bestimmung des Thalliums als saures und als neutrales Sulfat 379.
- Browning, Philip E. u. John B. Hartwell. Über die qualitative Trennung von Nickel und Kobalt durch Einwirkung von Ammoniumhydroxyd auf die Ferricyanide 424.
- Brueder u. Co. Verfahren zur Herstellung eines Ersatzes für Leim aus Stärke 831.
- Brühl, J. W. Notiz über Wasserstoff-superoxyd 200; Antwort an Herrn Hantzsch 523; über tautomere Umwandlungen in Lösungen 928.
- Brüning, Ed. s. Tschirch 1351.
- Bruhn, Bruno. Über Harzsäuren, Harzessenz und Harzöl 1346.
- Brunck, O. Die quantitative Bestimmung des Ozons 192, 193.
- Bruner, Ludwig. Hydrolyse der Salzlösungen 183; Beiträge zur chemischen Dynamik. Dynamische Beobachtungen über die Bromierung des Benzols 960.
- Bruner, L. u. St. Tolloczko. Auflösungs geschwindigkeit fester Körper 137; über die Geschwindigkeit der Esterbildung aus Benzoylchlorid und aliphatischen Alkoholen 1187.
- Bruni, Giuseppe. Feste Lösungen und isomorphe Mischungen 82; über feste Lösungen in Mischungen dreier Substanzen 32; über die Erkennung racemischer Verbindungen 50; gegenseitige Löslichkeit von Flüssigkeiten 126.
- Bruni, G. und P. Berti. Über das kryoskopische Verhalten der Nitroderivate in Ameisensäurer Lösung 21; über das Verhalten des Stickstoffdioxids als Lösungsmittel 21; Eigenschaften von Stickstoffdioxid als



- Lösungsmittel 239; über das Verhalten der in Ameisensäure gelösten Nitroderivate 969.
- Bruni, G. und F. Gorni. Über die Erscheinungen des physikalischen Gleichgewichtes in isomorphen Mischungen 31; feste Lösungen und isomorphe Mischungen von gesättigten und ungesättigten Verbindungen mit offener Kette 31, 32; über feste Lösungen in Mischungen dreier Substanzen 32.
- Bruni, G. u. N. Pappadà. Über die Natur und die Eigenschaften der kolloidalen Lösungen 33.
- Brunner, O. s. Elbs 580.
- Brushoff, L. Geschwindigkeit der Bildung der Olefine aus den aliphatischen Jodüren 549.
- Brussow, S. Versuch der Untersuchung der Geschwindigkeit der Bildung der Olefine 548.
- Bruyn, O. A. Lobry de. Über die Größe der Teilchen in kolloidalen oder Pseudolösungen 33; der physikalische Zustand von wasserunlöslichen Substanzen, welche sich in einem Medium von Gelatine bilden 36.
- Bruyn, C. A. Lobry de s. van Ekenstein 799.
- Bruyn, C. A. Lobry de u. H. C. Bijl. Über das Isodialdan (Tetraldan) von Wurtz 776.
- Bruyn, C. A. Lobry de und W. Alberda van Ekenstein. d- und l-Sorbose ( $\psi$ -Tagatose) und ihre Konfiguration 813.
- Bruyn, B. R. de. Zur Kenntnis der Gleichgewichte mit zwei flüssigen Phasen in Systemen von einem Alkalisalz, Wasser und Alkohol 129.
- Bruyn, B. R. de s. Holleman 976.
- Bryant, G. Ein einfaches und tragbares Vakuummeter 157.
- Brykner, Wacław s. Wagner 1321.
- Buchböck, Gustav. Einfluß des Mediums auf die Reaktionsgeschwindigkeit 135.
- Bucher, John E. Einwirkung von Jodäthyl auf Weinsäureester und Natriumäthylat 704.
- Bucherer, A. H. Zur Theorie der Thermoelektrizität der Elektrolyte 92.
- Buchholz, Yngve s. Behrend 871.
- Buchner, Eduard. Zymase aus getöteter Hefe 1711; Bemerkungen zu der Arbeit von A. Macfadyen, G. H. Morris und S. Rowland „Über ausgepresstes Hefezellplasma“ (Buchners Zymase) 1712.
- Buchner, Ed. s. Albert 1710, 1711; s. Braren 1153, 1188.
- Buchner, Georg. Verfahren zum Imprägnieren von Holz u. dgl. 847.
- Buchner, Hans und Max Gruber. Verfahren zur Gewinnung von Hefe-eiweiß mittels Äthers behufs Verwendung als Nährmittel 1704.
- Buck, D. M. s. Mabery 540.
- Buckow, W. s. Pschorr 1093, 1113.
- Buddéus, Wilhelm. Neue Methode zur Bestimmung von Gold und Silber in Pyriten 506.
- Bueb, J. Verfahren zur Gewinnung von Cyanprodukten aus Gasen der trockenen Destillation 303.
- Büchner, L. Darstellung von Alkaliphosphaten aus den sauren Kalkphosphatlauge der Leimfabrikation 249.
- Bühler, F. A. Die Holzdestillation der Neuzeit 630; zur Kenntnis der Fabrikation der Essigsäure und des Acetons, sowie von Briquets aus Holzkohlen 630.
- Bülow, Karl. Oxalsäurebestimmung in sauren Rübenblättern 666; über die Basizitätsdifferenz der beiden Amidogruppen substituierter Diamine. I. m-Toluyldiamin 1056; zur Kenntnis der Phenylmethylpyrazoldicarbon-säure 1480; zur Kenntnis fettaromatischer Azo- und Diazokombinationen des Paraphenylendiamins 1613; Beitrag zur Bestimmung der resorbierbaren Eiweißstoffe in Futtermitteln 1678.
- Bülow, Karl u. Alfred Schlesinger. Darstellung von Pyrazolderivaten aus Azokombinationen des Diacetylnsteinsäureesters 1481.
- Büttner, W. Extraktionsapparat 162.
- Buisson, H. Über eine Veränderung metallischer Oberflächen unter dem Einfluß des Lichtes 54.
- Bull, Henrik. Einwirkung von Natriumalkoholat auf Fette 721.
- Bullier, L. M. Prioritätsansprüche bezüglich der von Geelmuyden beschriebenen reduzierenden Wirkung des Calciumcarbid 285.
- Bullheimer, Friedrich. Bestimmung von Wolfram in Erzen 454.
- Bullheimer, Fr. u. E. Seitz. Über Kupferoxydalkalitrarate und Fehlingsche Lösung 702.
- Bunte, H. Verbrennungsvorgänge bei Gasen 278.
- Buntrock. Erklärung 1635.
- Burgess, C. F. Reinigen von Metalloberflächen auf elektrolytischem Wege 121.
- Burgess, H. E. s. Chapman 1328.

- Burgess, Herbert E. Neue Farbreaktion für Citral und gewisse andere aromatische Verbindungen 773.
- Burian, Richard u. Heinrich Schur. Über die Stellung der Purinkörper im menschlichen Stoffwechsel. I. Über die endogenen und exogenen Harnpurine des Menschen 901.
- Burkard, E. s. Pechmann 1473, 1474, 1475.
- Burow, Robert. Der Lecithingehalt der Milch und seine Abhängigkeit vom relativen Hirngewicht des Säuglings 727.
- Burrell, B. A. Eine verbesserte Tür für Laboratoriumsgasöfen 158.
- Burstyn, Walter. Brenneraufsatz zum Erhitzen tief hängender Gefäße 159.
- Burton, George Dexter. Verfahren zum schnellen Enthaaren von Häuten und Fellen mittels für diesen Zweck bekannter Chemikalien bei gleichzeitiger Anwendung des elektrischen Stromes 1382; Verfahren zum Gerben und Färben von Häuten und Fellen unter Benutzung des elektrischen Stromes 1383.
- Busch, M. u. P. Bauer. Produkte der Einwirkung von Hydrazin auf Thioharnstoffe 1048.
- Busch, M. u. C. Heinrichs. Umwandlung von Tetrazin- in Triazolderivate 1596.
- Busch, M. u. E. Lingenbrink. Über Hydrazone der Dithiokohlensäureester 1661.
- Busch, M. u. Bruno Weiss. Über as-Dibenzylhydrazine 1649.
- Busnikow, W. J. Absorption der Wasserdämpfe durch bestimmte chemische Verbindungen und die Verteilung des absorbierten Wassers zwischen zwei Massen gleich- und verschiedenartiger Verbindungen 194.
- Busse, Walter. Bildung des Vanillins in der Vanillefrucht 1237.
- Buttenberg, Paul s. Abel 258.
- Byers, H. G. s. Morse 434.
- Byram, William Ascroft s. Woods 281.
- Cailletet, L., Colardeau u. Rivière. Über die Tensionen gesättigten Quecksilberdampfes 486.
- Cajola, A. u. A. Cappellini. Verseifung in organischen Lösungsmitteln 136.
- Callenberg, Emil. Verfahren zur Darstellung von Sprengstoffen 614.
- Callendar, H. L. Über thermodynamische Eigenschaften von Gasen und Dämpfen, abgeleitet von einer modifizierten Form der Joule-Thomson'schen Gleichung mit besonderer Berücksichtigung der Eigenschaften des Dampfes 7.
- Calvert, H. T. Die Dielektrizitätskonstante des Wasserstoffsuperoxyds 199.
- Cameron, Frank K. Bestimmung von Alkalicarbonaten in Gegenwart von Bicarbonaten 369.
- Cameron, F. K. s. Emery 1072; s. Krug 1072.
- Camichel, Charles. Bemerkungen zu der Arbeit von Lemoult. Beziehungen zwischen chemischer Konstitution der Triphenylmethanfarbstoffe und den Absorptionsspektren ihrer wässrigen Lösungen 1130.
- Camichel u. Swyngedauw. Über Ströme, die vollständig in Elektrolyten verlaufen 114.
- Campbell, E. D. Thermochemie von Eisen und Stahl 406; Darstellung von xanthogensaurem Kalium für Nickelbestimmungen 762.
- Campbell, George F. s. Osborne 1686, 1687, 1691.
- Campetti, A. Potentialdifferenz zwischen einem festen Salz und einer Lösung desselben 97.
- Candussio, G. Über ein neues Reagens auf Phenolverbindungen 1063.
- Cappellini, A. s. Cajola 136.
- Carcano, Luigi. Das Verhalten der Ehrlich'schen Diazoreaktion gegenüber einigen im vergangenen Jahr in die Therapie eingeführten Morphinderivaten 1430.
- Carette, H. Das Methylnonylketon 791; über einige Derivate des Methylnonylketons 1231.
- Carhart, H. S. u. K. E. Guthe. Absolute Bestimmung der elektromotorischen Kraft des Clarkelementes 111.
- Charles, P. Blei und Trinkwasser 197.
- Carlson, Birger. Elektrische Öfen, mit Rücksicht auf die Darstellung von Calciumcarbid 169.
- Carnot u. Goutal. Chemische Konstitution des Stahles. Einfluß des Härtens auf den Verbindungszustand der anderen Elemente außer Kohlenstoff 408.
- Caro, N. Vorschriften für Untersuchung von Calciumcarbid 286.
- Caro, Nikodem s. Frank 307.
- Carpentieri, F. Über die Bestimmung der Trockensubstanz der Weine mit einigen densimetrischen Methoden 596; Nachweis des Zusatzes freier Schwefelsäure zum Wein 598.

- Carrara, G. u. M. G. Levi. Die Elektrostriktion der Ionen in organischen Lösungsmitteln 89.
- Carrara, G. u. G. B. Vespignani. Ableitung der Stärke einiger Metallhydroxyde aus der Hydrolyse der Salze 133.
- Carter, W. u. W. Trevor Lawrence. Die Hydroxyphenoxy- und Phenylendioxyessigsäuren 1191; Derivate des  $\alpha$ -Methyl- $\beta$ -phenylcyclohexylglutarsäureäthylesters 1208.
- Cassanella, Emanuele. Verfahren zur Herstellung eines Lackes 756.
- Cassella, Leopold u. Co. Verfahren zur Darstellung von o-Chlor-p-nitranilin 1001; Darstellung einer Nitroamidonaphtolsulfosäure 1103; Darstellung von  $\alpha$ , $\alpha$ -Diamido- $\beta$ , $\beta$ -dioxynaphtalin 1112; Darstellung des  $\beta$ , $\beta$ - $\alpha$ -Trioxynaphtalins 1120; Verfahren zur Darstellung von roten Farbstoffen der Phtaleinreihe 1197; Verfahren zum Abziehen der Farbe von Textilstoffen, welche mit künstlichen oder natürlichen organischen Farbstoffen gefärbt sind 1369; Verfahren zur Herstellung von zweifarbigen Creponeffekten auf wollener Stückware 1371; Darstellung von Indoxylsäureester und seinen Analogen aus den entsprechenden alkylierten Amidomalonsäureestern 1463; Darstellung von braunen, schwefelhaltigen Farbstoffen aus Polynitroderivaten der Oxydialphylamine 1561; Darstellung brauner Baumwollfarbstoffe 1562; Verfahren zur Erzeugung dunkelblauer Färbungen aus dem Farbstoff des Patentes 1564; Verfahren zur Darstellung von Azoderivaten des Orthochlor-p-nitranilins 1625; Darstellung von Azofarbstoffen mit Hilfe des Orthochlorparanitranilins 1626; Darstellung eines schwarzen substantiven Baumwollfarbstoffs 1628, 1629; Darstellung von Trisazofarbstoffen unter Anwendung der  $\gamma$ -Amidonaphtolsulfosäure 1632; Erzeugung schwarzer bis dunkelgrüner Färbungen auf Wolle mit Hilfe von Azofarbstoffen, welche sich von  $\beta$ , $\beta$ -Diazonaphtolsulfosäure ableiten 1632; Darstellung von Polyazofarbstoffen mit Amidonaphtolsulfosäuren 1632; Darstellung von Azofarbstoffen aus Nitro- $\beta$ -diazonaphtol- $\beta$ -sulfosäure 1633; Darstellung primärer Disazofarbstoffe aus  $\alpha$ , $\alpha$ -Amidonaphtol- $\beta$ , $\beta$ -disulfosäure 1633; Darstellung substantiver Trisazofarbstoffe mittelst Dichloranilinen 1634; Darstellung beizenfärbender Azofarbstoffe aus  $\beta$ , $\beta$ , $\alpha$ -Trioxynaphtalin 1636.
- Oastendyck, C. s. Friedheim 450.
- Cathelineau u. Hausser. Studien über das Cadelöl 1829.
- Caubet, F. Verflüssigung von Gasgemischen 22; Verflüssigung von Gasgemischen. Methylchlorid u. Schwefeldioxyd 22; Verflüssigung von Gasgemischen. Die Isothermen eines Gemisches 22; Verflüssigung von Gasgemischen aus Kohlendioxyd und Schwefeldioxyd 22.
- Causse, H. Anwesenheit von Eisenoxydsulfocarbonat im Rhonewasser 762; über die Auffindung, Bestimmung und die Veränderung des Cystins in den Schmutzwässern 875; über verunreinigte Brunnenwässer aus Guillotiére und Brotteaux in Lyon 875; Reaktion zwischen p-diazobenzolsulfonsaurem Natrium und Eisencystinat, das in Schmutzwässern enthalten ist 876; über die Gegenwart von Cystin und Tyrosin in Schmutzwässern 876; Gegenwart von Tyrosin in verunreinigten Brunnen 1176.
- Cavalier, J. u. E. Prost. Über einige Phosphorsäureester 616.
- Caven, R. M. Die Reaktionen von Magnesium, Zink und Eisen mit Lösungen von Cuprisulfat 484.
- Cazeneuve, P. Über das Diphenylcarbazon als ein sehr empfindliches Reagens auf einige Metallverbindungen 356, 1653; Untersuchungen über das symmetrische Diphenylcarbazon. Organo-metallische Verbindungen des Diphenylcarbazon 1654.
- Cazeneuve, P. und Moreau. Darstellung von Carbaziden und Einwirkung von Hydrazinen auf Kohlen säurephenylester 1653.
- Cazeneuve, P. u. P. Sisley. Über die Färbeeigenschaften des Diphenylcarbazon 1656.
- Cellarius, Richard u. Karl Lehmann. Vorrichtung zur Absorption von Gasen, vorzugsweise von Salzsäuregas, durch Flüssigkeiten 206.
- Censi, J. Einwirkung des Chloressigsäuremethylethers auf die tertiären Basen 1012.
- Chabrie, C. u. E. Rengade. Stellung des Indiums in der Klassifikation der Elemente 466.
- Chain, M. s. Marckwald 1651.
- Chambers, Victor J. s. Jones 389.
- Chambers, Victor J. u. Joseph C. W. Frazer. Über ein Minimum in der molekularen Gefrierpunktniedrig-

- gung des Wassers, hervorgebracht durch gewisse Säuren und Salze 13.
- Chapelle, Ph. Neue Methode zur Bestimmung reduzierenden Zuckers unter Anwendung einer Centrifuge 802.
- Chapman, Alfred C. Eine neue Farbenreaktion zur Unterscheidung zwischen isomeren Allyl- und Propenylphenolen 1064; Santalensäure 1341.
- Chapman, Alfred C. u. H. E. Burgess. Über einen verbesserten Absorptionsapparat zum Gebrauche bei der Analyse der ätherischen Öle 1328.
- Chapman, Edgar M. s. Lapworth 662, 1310.
- Charabot, Eugène. Einfluß einer wirklichen Vegetation auf die Bildung von Thujol und Thujon 1319; über die Wanderungen und Veränderungen der Terpenverbindungen in der Pfefferminze 1327; Entwicklung der Terpenverbindungen in der Geraniumpflanze 1331; Veränderung des Lavendelöles während der Entwicklung der Pflanze 1331; Bildung der Terpenverbindungen in den Pflanzen 1332; über die Veränderungen und Wanderungen der Linaloolverbindungen in den Pflanzen 1332.
- Charitschkóff, K. Zur Frage der Verfälschung von Firnissen 1347.
- Charon, E. und O. Paix-Séailles. Über das Glycolmonojodhydrin 583; über ein Zersetzungsprodukt eines Glycerindijodhydrins 584.
- Charrin, A. und A. Guillemonat. Das Leberglycogen während der Schwangerschaft 832.
- Chattaway, F. D. Zusammensetzung des Stickstoffjodids 236.
- Chattaway, F. D. u. K. J. P. Orton. Darstellung und Eigenschaften des sogenannten Stickstoffjodids 236; Bildung und Konstitution des Jodstickstoffs 237; Einwirkung von Licht auf Jodstickstoff. Einwirkung der alkalischen Hydroxyde, des Wassers und Wasserstoffsuperoxyds auf Stickstoffjodid 237; Notizen über einige Anilide und Aniline 1020; substituierte Stickstoffchloride und ihre Beziehung zur Substitution von Halogen in Aniliden und Anilinen 1021; substituierte Stickstoffchloride und -bromide, die sich vom o- und p-Acetyluid ableiten 1027; orthosubstituierte Stickstoffchloride und -bromide und der Eintritt von Halogen in die Orthostellung bei der Umlagerung der Stickstoffchloride 1023.
- Chattaway, F. D., K. J. P. Orton u. E. C. T. Evans. Über substituierte Stickstoffchloride und -bromide, die sich vom o-, m- und p-Nitroacetanilid herleiten 1025.
- Chattaway, F. D., K. J. P. Orton u. W. H. Hurtle. Die Stickstoffchloride, die sich von m-Chloracetanilid ableiten, und ihre Umsetzungen 1023.
- Chattaway, F. D. u. H. P. Stevens. Einwirkung von Säuren auf Stickstoffjodid. Einwirkung reduzierender Agenzien auf Jodstickstoff 238.
- Chavastelon, H. Trennung der seltenen Erden 338; Bildungsweise der Verbindungen  $C_2H_2(Cu_2Cl_2)_2$ ,  $KCl$  und  $C_2H_2[(Cu_2Cl_2)_2KCl]_2$  483; Einwirkung von Acetylen auf in einer Lösung von Chlorkalium aufgelöstes Cuprochlorid 483; über die kristallisierten Verbindungen des Acetylens mit Cuprochlorid und Chlorkalium 483.
- Chemische Fabrik vorm. Goldenberg, Geromont u. Co. Verfahren zur Herstellung von Dynamit 614.
- Chemische Fabrik Helfenberg A.-G. vorm. Eugen Dietrich. Verfahren zur Herstellung brausender fetter Öle 748.
- Chemische Fabrik von Heyden. Darstellung von Farbstoffen aus Amidooxycarbonsäuren und deren Substitutionsprodukten 1279; Darstellung von Farbstoffen aus  $\beta$ -Naphthochinon und Derivaten desselben 1280; Verfahren zur Darstellung von chlorhaltigen Derivaten der Basen der Pyridinreihe 1521.
- Chemische Fabrik Marienhütte. Verfahren zur Aufschließung von zink- und baryumbhaltigen Bleischlacken 487.
- Chemische Fabrik Rhenania. Darstellung hochprozentiger Salpetersäure 239.
- Chemische Fabrik vorm. Sandoz. Verfahren zur Darstellung von Saccharin 1151; Darstellung von Oxy- und Sulfoxyindophenolthiosulfosäuren 1279; Darstellung von Triazofarbstoffen aus Amidonaphtholsulfosäuren 1634; Darstellung substantiver brauner Polyzofarbstoffe 1634.
- Chenal, Ferron, Douillet u. Co. Verfahren zur Nutzbarmachung der beim Erhitzen von Chlornatrium mit natürlichen komplexen, alkalihaltigen Silikaten, behufs Gewinnung von Chlor oder Salzsäure sich ergebenden Rückstände 205.
- Chéneau, Octave. Allgemeiner Gang zur Untersuchung der Kautschukwaren 1342.

- Chevallier, H. Die permanenten Änderungen von Metalldrähten und ihre Widerstandsänderung 78, 79.
- Chialiva, Luigi u. Jules Dupont. Verfahren zur Herstellung eines Fixatifs 1689.
- Chikashigé, M. s. Kuhara 141, 1465.
- Chilesotti, A. Über das Brechungsvermögen einiger Kohlenwasserstoffe mit kondensierten Benzolkernen 942.
- Chlopin, G. W. Zwei Apparate zur Bestimmung des Sauerstoffs in Gasgemengen vermittelt der Titrimethode 189; die organischen Basen des russischen Erdöls 1520.
- Chodat, R. Studien über Fermente 1708.
- Chree, C. Untersuchungen über Platinthermometrie am Kew-Observatorium 38.
- Christensen, Joseph C. Siedepunkte von Mischungen von Chloral und Wasser 770.
- Christensen, Odin T. Untersuchungen über Manganverbindungen 433.
- Christomanos, A. C. Die vermeintliche Umwandlung von Phosphor in Arsen 245.
- Chroustchoff, Paul. Kryoskopische Untersuchungen 19.
- Ciamician, Giacomo u. P. Silber. Chemische Lichtwirkungen 55.
- Claassen, H. Formel zur Berechnung der Zusammensetzung von Sirupen in verschiedenen Sättigungszuständen bei verschiedenen Temperaturen 822.
- Claisen, L. u. E. Haase. Über die Acetylierung des Acetessigesters 659; Umlagerung der O-Acylderivate des Acetessigesters in die isomeren O-Acylderivate 660.
- Clark, John. Trennung von Wismut und Blei 266; Analyse von Kupfer usw. 477.
- Clarke, F. W. Siebenter Jahresbericht des Atomgewichtskomitees. Im Jahre 1899 veröffentlichte Resultate 4.
- Classen, Alexander. Verfahren zur Überführung der Holzfaser in Dextrose 809.
- Claude, Georges. Extraktion von Sauerstoff aus der Luft durch Lösung bei niedriger Temperatur 188; Verflüssigung von Luft durch Expansion mit Erzeugung äußerer Arbeit 189.
- Clauser, Robert. Verwendbarkeit des Bromsubstitutionsvermögens der Kreosole zu deren quantitativen Bestimmung 1085.
- Clemen, J. s. Walther 1460.
- Clemm, Hans s. Curtius 860.
- Glennell, J. E. Bestimmung von Kupfer in Cyanidlösungen 479.
- Cloez, Ch. Über die Nitrierung der Disubstitutionsprodukte des Benzols 935.
- Clymer, William R. s. Mabery 534.
- Cochius, F. Neue praktische Exsiccatoren mit großer Trockenwirkung und verbesserter Deckelkonstruktion 162.
- Coehn, Alfred. Über Ammoniumamalgam 488.
- Coehn, A. s. Bredig 34.
- Coen, Edoardo. Bisphenyläthylentetrahydropryncarbonensäure und ihre Derivate 1511.
- Coffetti, G. Über die Stärke einiger organischer Säuren ohne Carboxylgruppe 939.
- Cohen, Ernst. Zur Thermodynamik der Normalelemente 95; Theorie der Umwandlungselemente dritter Art 96; die Metastabilität des Weston-Cadmiumelementes und dessen Unbrauchbarkeit als Normalelement 110; elektromotorische Kraft des Weston-elementes. Bemerkung zu einer Arbeit des Herrn W. Marek 110; Umwandlungserscheinungen beim Zinn 331; physikalisch-chemische Studien am Zinn 331, 332.
- Cohen, J. B. u. C. E. Whiteley. Versuche, optisch-aktive Substanzen aus optisch inaktiven zu erzeugen 926.
- Cohn, Georg. Die Physiologie und Pharmakologie der Coffeingruppe 902; Notiz über das Tetramethyldiamidodiphenylmethan und ähnliche Substanzen 1127; Verfahren zur Darstellung von Salolen 1165; zur Kenntnis des Salols 1168; zur Kenntnis des Leukomethylenblaus 1557; Verfahren zur Darstellung von Acylderivaten der Leukothioninfarbstoffe 1557.
- Cohn, Paul. Über oo-Dichlorbenzidin 1058.
- Cohn, Paul u. Armin Fischer. Über Chlor-m-phenyldiamin 1052; Darstellung von Diphenylmethanderivaten aus p- und o-Aminobenzylanilin, sowie deren Homologen 1059.
- Cohn, Paul u. Siegfried Tausa. Über Acetessigsäuremethylester 659.
- Cohn, Robert s. Rosenheim 308.
- Cohn, Rudolf. Bildung von Basen aus Eiweiß 1679.
- Cohnheim, O. u. H. Krieger. Verhalten der Eiweißkörper zu Alkaloidreagenzien, zugleich eine Bestimmung der gebundenen Salzsäure 1676.
- Cojazzi, F. Über die Energie einiger Oxyulfonsäuren 763.

- Colardeau s. Cailletet 486.
- Colby, Albert Ladd. Einfluß des Kupfers auf die Beschaffenheit des Stahles 412.
- Collet, A. Einige Jodderivate des Methylphenylketons 1251.
- Collie, J. N. Dehydracetsäure 1509.
- Collie, J. N. u. B. D. Steele. Dimethyldiacetylaceton, Tetramethylpyron und Orcinolderivate des Diacetylacetons 1510; Perjodide von substituierten Oxoniumderivaten 1510.
- Collin, W. Verfahren zum Marmorieren von Leder unter Benutzung von Ätzeserven und Teerfarbstoffen 1383.
- Collins, Edwards s. Richards 480.
- Colman, James s. Gabriel 1188, 1303, 1546, 1547.
- Colman, H. G. u. J. F. Smith. Bestimmung des Naphtalins im Steinkohlengase 951.
- Colson, Albert. Zur Kenntnis der verdünnten Gase 186; volumetrische Bestimmung des Wasserstoffs und die chemischen Tensionen 187.
- Combret, Raymond. Gerbverfahren unter gleichzeitiger Anwendung von Formaldehyd und Säure 1382.
- Compagnie Electro-Metallurgique des Procédés Gin et Leleux. Behandlung von Kupfer, Nickel, Kobalt, Blei- und Silbererzen im elektrischen Ofen 347.
- Condelli, S. s. Ulpiani 523.
- Coninck, Oechsner de. Zersetzung von Metallchloriden 353; über die organischen Lösungen des Eisenchlorids 418; Untersuchung des Urannitrats 456; Löslichkeit des Kupferchlorürs in den organischen Lösungsmitteln 482; Stabilität von Saccharoselösungen 819; Betrachtungen über die Isomerie in der aromatischen Reihe 922; über einige Reaktionen substituierter Aniline 1007; über die Allotropie des Benzophenons 1255.
- Coninck, Oechsner de u. Derrien. Über ein neues Derivat des Benzophenons 1256.
- Coninck, Oechsner de u. Servant. Über den spezifischen Unterschied zwischen Ketonen und Aldehyden vom experimentellen Standpunkt aus 531.
- Conrad, Erich u. Edmund von Montescizky. Verfahren zur Darstellung von Farbstoffen aus Diazverbindungen und Zuckerarten 1610; Verfahren zur Darstellung von Zwischenprodukten, welche bei der Farbstoffbildung aus aromatischen Diazo-
- körpern und Zuckerarten bei Gegenwart von Alkali auftreten 1610.
- Conrad, M. Über eine neue Synthese der  $\alpha\alpha$ -Dimethylglutaconsäure 686; über Oxaldialkylacetessigester 712.
- Conroy, James T. Prüfung des Acetons 786.
- Constam, E. J. u. J. Cora Bennet. Notiz zur Konstitution der Hyperborate 272.
- Cook, A. N. u. H. W. Hillyer. Derivate des Phenyläthers 1075.
- Cooper, Herman C. Stereoisomere und racemische Verbindungen 50.
- Copony, H. s. Skraup 1421.
- Coppet, L. C. de. Über die Temperatur des Maximums der Dichte wässriger Lösungen von Ammoniumchlorid und von Lithiumbromid und -jodid 370.
- Cordier, V. von. Einwirkung von Chlor auf metallisches Silber im Licht und im Dunkeln 499.
- Cormack, William. Bestimmung von Furfuraldehyd 1441.
- Cormack, William s. Walker 87, 646.
- Cormimboeuf, H. Gehaltsbestimmung von Wasserstoffsuperoxyd 202.
- Corning, Gardner, Corning, Edward u. Briquette Coal Company. Verfahren zur Herstellung von künstlichem Brennstoff 273.
- Cotton, S. Oxydation von Urin. Die Phenole und Indican 895.
- Cottrell, F. G. Über die Löslichkeit von Mangansulfat 437.
- Couette, M. Die osmotische Theorie von Ketten 93.
- Counciler, C. Cellulosebestimmungen 841.
- Couquet, H. C. s. Pozzi-Escot 340.
- Couquet, H. C. u. M. E. Pozzi-Escot. Eine neue mikrochemische Reaktion des Palladiums 509.
- Cousin, H. Einwirkung von Salpetersäure auf Tribromguajakol 1106; Einwirkung von Salpetersäure auf Trichlorguajakol 1106.
- Cownley, A. J. s. Paul 1418.
- Cowper-Coles, Sherard. Elektrolytische Abscheidung des Chroms 438.
- Cramer, E. Schädlichkeit der Ringofengase für die umgebende Reaktion 331.
- Cramer, E. s. Seger 324, 326.
- Crampton, C. A. Die Brown-Taylor-Richardsche Methode zur mikroskopischen Untersuchung von Butter 739.
- Crampton, C. A. u. F. D. Simons. Nachweis fremder Farbstoffe in Spirituosen 601.

- Crane, F. D. Zur Kenntnis des Tellurs 225.
- Craveri, Juan. Paste zur Herstellung von Reibflächen für Zündhölzer 310.
- Crépieux, Pierre s. Reverdin 975, 1006, 1027, 1357, 1612.
- Crivelli, O. u. St. von Kostanecki. Über das  $\beta$ -Methyl-2-oxychromon 1514.
- Crofts, J. M. s. Morrell 798.
- Crookes, William. Radioaktivität des Urans 64.
- Cross, C. F. s. Luck 848.
- Cross, C. F., E. J. Bevan u. J. F. Briggs. Einwirkung des Caroschen Reagens auf Furfural 1441.
- Cross, C. F., E. J. Bevan u. Th. Heiberg. Einwirkung von Wasserstoffsuperoxyd auf ungesättigte Kohlenwasserstoffe 1063.
- Cross, Charles Frederik u. John Steward-Remington. Verfahren zur Gewinnung von Stärke und Zuckersubstanzen aus den Früchten der Roßkastanie 829.
- Crossley, Arthur William. Reaktion zwischen Mesityloxyd und Natrium-methylmalonat 1111.
- Crossley, Arthur William u. Harry Rondel Le Sneur. Konstitutionsbestimmung der Fettsäuren 677.
- Crotogino, F. s. Küster 107, 211.
- Crotogino, F. Studien über Oxydationspotentiale 108.
- Culmann, Charles. Verfahren der Reinigung des Geruches von Tranen 726.
- Cuniasse, L. Analyse von Meeralgen 212.
- Curie, Frau. Atomgewicht des radiumhaltigen Baryums 393.
- Curie, P. Bemerkungen zu einer neuen Note von G. Le Bon 70.
- Curie, P. u. M. P. Curie. Über die elektrische Ladung der ablenkbaren Radiumstrahlen 70.
- Curtius, R. S. Einwirkung von salpetriger Säure auf Anilidomalonsäure-äthylester 1031.
- Curtius, Th. Darstellung von aromatischen Aldehyden aus den zugehörigen Säuren mittels Hydrazin 1220; zur Reduktion der aromatischen Aldehyde. Synthese der Benzylhydrazine,  $\text{RCH}_2\text{NH.NH}$ , 1641; Einwirkung von salpetriger Säure auf Benzylhydrazine 1647.
- Curtius, Theodor u. Hans Clemm. Synthese des 1,3-Diaminopropan und 1,6-Diaminohexans aus Glutarsäure bzw. Korksäure 860.
- Curtius, Th. u. A. Darapsky. Neue Untersuchungen über den Stickstoffwasserstoff,  $\text{N}_2\text{H}$  232.
- Curtius, Th. u. A. Hesse. Synthese des 1,2,3-Triaminopropan aus Tricarbaldehyd 863.
- Curtius, Th. u. A. Lublin. Über Nitrobenzaldehyd 1648.
- Curtius, Th. u. Wilhelm Steller. Synthese des 1,8-Diaminooctans aus dem Azid der Sebocinsäure 862.
- Cushman, Allerton S. Einige isomere Halogenverbindungen des Thalliums und die Konstitution von Doppelsalzen 383.
- Czajkowski, J., St. v. Kostanecki u. J. Tambor. Synthese des 1,3,4'-Trioxylavons (Apigenins) 1517.
- Czerny, Hans. Über Fenchon 1314.
- Czudnochowski, Biegón von. Färbung von Flußspat durch Kathodenstrahlen 71.
- Dabrowski, M. u. E. Kaczmarkiewicz. Verfahren zum Reinigen von Rüßdiffusionsaß durch natürlichen kohlensäuren Kalk neben Kalkmilch 825.
- Dahl u. Comp. Verfahren zur Darstellung zweier Derivate des Diphenylamins 1014; Darstellung eines schwarzen, schwefelhaltigen Baumwollfarbstoffs 1567; Verfahren zur Darstellung eines schwarzen Schwefelfarbstoffs 1573.
- Dains, F. B. Einwirkung saurer Reagenzien auf substituierte Harnstoffe 1045.
- Dakin, H. D. Bestimmung von Mangan und Kobalt als Phosphat 432; Bestimmung des Zinks als Phosphat 461.
- Danneel, H. Chemische Kinetik und freie Energie der Reaktion  $2\text{HJ} + 2\text{Ag} \rightleftharpoons 2\text{AgJ} + \text{H}_2$  499.
- Darapsky, A. s. Curtius 232.
- Darier, Georges s. Terriasse 1550.
- Darmstädter, Friedrich. Verfahren zur Oxydation organischer Substanzen mit Chromsäure im elektrolytischen Bade 529.
- Davidson, C. Zur Bestimmung des Salpetersäurestickstoffs nach der Methode von Schlösing 241.
- Davis, G. D. Gewinnung von Glycerin aus Seifenunterlagen 588.
- Davis, William A. Ätherifikation von Abkömmlingen des  $\beta$ -Naphtols 1100.
- Dawson, H. M. s. Smithells 77.
- Dawson, H. M. u. J. McCrae. Die Natur der Metallammoniakverbindungen 353.



- Dawson, H. M. u. P. Williams. Bestimmung von Umwandlungstemperaturen 128.
- Day, Arthur L. s. Holborn 38, 509.
- Dean, G. Das Atomgewicht des Stickstoffs 227.
- Debierne, A. Über künstliches radioaktives Baryum 63; über ein neues radioaktives Element: Actinium 67.
- Deborde, Julius. Verfahren zur Herstellung eines gummi- oder kautschukartigen Stoffs 1342.
- Decker, Hermann. Über einige Ammoniumverbindungen: zur Theorie der sogenannten Ammoniumalkoholate 938; über einige Ammoniumverbindungen. Zur Formel des Cotarins 1424; zur Konstitution der Pyridone, Chinolone und ähnlicher Basen 1525; über einige Ammoniumverbindungen. Nitrierung von Chinolinalkylumsalzen 1539; über das Leuchten des N-Äthyl- $\alpha$ -chinolons 1541.
- Defacqz, Ed. Über Wolframdiphosphid 456.
- de Forcand. Über Dihydroxylate 202.
- Degener, Paul. Verfahren zur Entfernung von Chlor oder Chlorkalk aus Abwässern 208.
- Degrange, Emile s. Duparc 142.
- Dehnelt, Einwirkung von Brom auf  $\beta$ -Picolin 1524; über  $\alpha'$ -Phenyl- $\alpha$ -Stilbazol und  $\alpha'$ -Phenyl- $\alpha$ -Oxystilbazol 1533.
- Deichler, Christian. Verfahren zur Herstellung von Farbstoffen durch Kondensation von Anthrachinon und Anthrachinonderivaten mit Resorcin 1288; Verfahren zur Darstellung von Additionsprodukten von Anthrachinon, Phenanthrenchinon, sowie deren Derivaten mit Phenolen 1288.
- Deiter, Joseph s. Beythien 904.
- Delacre, Maurice. Untersuchungen über die schrittweise Synthese der Benzolkette 1261; Beitrag zur Benzolsynthese durch Einwirkung von Zinkäthyl auf Acetophenon 1262.
- Delage, Marcel. Über die Pyrogallolschwefelsäuren 1114.
- Delange, Raymond. Über Eugenol, Safrol und Propylbrenzkatechin 1107.
- Delange, R. s. Moureu 791, 792, 1255.
- Delépine s. Berthelot 291, 503, 522.
- Delépine, Marcel. Über die Reduktion des Wolframsäureanhydrids mit Zink. Darstellung von reinem Wolfram 452; Acetale einwertiger Alkohole 586; Acetale mehrwertiger Alkohole 593.
- Delfino, V. u. M. Miranda. Verfahren zur Bestimmung der Essigsäure 631.
- Delle, Ed. Nachweis von Stärkezucker im Wein 597; quantitative Bestimmung des Saccharins in Getränken 1152.
- Delluc, G. s. Roman 580, 896.
- Demarcay, Eug. Über das Spektrum des Radiums 68; einige neue Spektren der seltenen Erden 339; neue Methode zur Fraktionierung einiger seltener Erden 339; über das Samarium 398; über das Gadolinium 394; über die unbekannten Erden im rohen Samariumoxyd 394; Vorkommen von Vanadin, Molybdän und Chrom in den Pflanzen 438.
- Demichel. Zur Titration des Wasserstoffsuperoxyds 202; Bestimmung der Dichte mit der Mohrschen Wage 140; die Genauigkeit aräometrischer Ablesungen und die Berechnung der Dichte von Bierstammwürzen 602.
- Demmer, Fritz. Einwirkung von Hydrazinhydrat auf Methyläthylacrolein 773.
- Denigès, G. Über die freiwillige Bildung von kristallisiertem Manganoxalat bei der Oxydation von Citronensäure mit Permanganat 870; Oxydation von Citronensäure und Äpfelsäure mit Kaliumpermanganat 713; neue Farbreaktion des Tyrosins 1176.
- Denk, A. s. Kehrman 1582.
- Deplace, J. Der kupferhaltige Pyrit. Seine Anwendung in der Industrie 475.
- Derby, J. H. s. Jackson 419.
- Derôme, Juvénal. Einwirkung von Chlorcyan auf Acetondicarbonsäureester 693.
- Derrien, E. Löslichkeit des Benzophenons 1255.
- Derrien s. Coninck 1256.
- Desgrez, A. s. Bouchard 832.
- Deussen, Ernst. Zur Kenntnis des westindischen Sandelholzöles 1340.
- Deutsche Gold- u. Silberscheidanstalt. Schmelz- und Muffelöfen mit selbsttätigem Petroleumgebläseapparat 157; Verfahren zur Herstellung nahezu sodafreien Cyanatriums 303.
- Deutsche Magnesiumgesellschaft. Verfahren zur Erhöhung der Bearbeitungsfähigkeit des Aluminiums 396; Aluminium-Magnesiumlegierung 397.
- Deutsche Vidal-Farbstoffaktiengesellschaft. Darstellung substantiver Farbstoffe für Baumwolle 1559;

- Darstellung eines blauschwarzen substantiven Farbstoffs 1569; Darstellung substantiver schwarzer Farbstoffe 1569; Darstellung schwarzer, direkt färbender Baumwollfarbstoffe 1573; Darstellung eines schwarzen substantiven Baumwollfarbstoffs 1578; Darstellung eines direkten blauen Baumwollfarbstoffs 1586.
- Dewar. Flüssiger Wasserstoff. (Vortrag vor der Royal Institution am 20. Jan. 1899) 186.
- Didier, Gaston s. Granger 426.
- Dieckmann, W. Über die Acetessigesterkondensation und ihre Umkehrung 658; über die Nitrosierungsprodukte cyclischer  $\beta$ -Ketoncarbon säureester (Bisnitroso- $\beta$ -ketoncarbon säureester und  $\alpha$ -Oximidodicarbon säuren) 660; Verhalten von Phenylcyanat gegen Acetessigester 1035.
- Dieckmann, W. u. A. Groenvelt. Über Nitrosierungsprodukte und Konstitution des durch Kondensation von  $\beta$ -Methyladipinsäureester entstehenden Methyl- $\beta$ -ketomethylencarbon säureesters 661.
- Dienert, F. Gärung der Galactose und die Anpassung der Hefe an diese Zuckerart 809.
- Diergart, Paul. Etymologische Untersuchungen über diejenigen Namen der chemischen Elemente, welche ihren internationalen und nationalen Siegeln zugrunde liegen, mit besonderer Berücksichtigung ihrer deutschen Benennungen 1.
- Dieterich, Eugen. Zur Darstellung des Liquor Ferri oxydati dialysati 417.
- Dieterich, Karl. Über Oleum Cacao 753; zur Untersuchung von Wachs 761; zur Analyse der Harze 1345.
- Dieterich-Helfenberg, Karl. Die Wertbestimmung der Harze im Lichte der neueren Chemie und des Deutschen Arzneibuches IV 1345.
- Diether, Joseph u. Maximilian Merz. Verfahren zur Trennung des Goldes von Arsen, Antimon, Tellur bei der Verarbeitung goldhaltiger Erze 504.
- Dietze, F. Über die Prüfung des Perubalsams und des Wismutsubgallats nach dem Entwurfe zum D. A. B. IV 1354.
- Dillner, Göran. Über die Bewegung der Atome eines Moleküls der ponderablen Materie nach dem Newtonschen Gesetz 2.
- Dilthey, Walther. Über Rosindon-, i-Rosindon- und Naphtindonchloride 1584.
- Dinglinger, Paul. Über einige Derivate des p-Amidobenzophenons 1258.
- di Nola, E. s. Antony 40.
- Ditte, A. Über die Kristallisation des Goldes 504.
- Ditthorn, Fritz s. Schulz 1679.
- Ditz, Hugo. Über Ölsäuren purum und purissimum (frei von Linolsäure) des Handels 644; zur Bestimmung des Metakresols in Kresolgemischen 1086.
- Divers, Edward u. Tamemasa Haga. Kaliumnitritohydroxamidossulfate und die Nichtexistenz der Dihydroxylaminderivate 234; Zersetzung von Hydroxyamidossulfaten durch Kupfersulfat 235; Reaktion zwischen Sulfiten und Nitriten 235; Identifikation und Konstitution von Fremys „sulfazotierten Salzen des Kaliums“ 235.
- Divers, Edward u. Masatzka Ogawa. Über die Produkte, die beim Erhitzen von Ammoniumsulfat, -thiosulfat und -trithionat entstehen 216; Ammoniumamidossulfat 234.
- Divine, R. E. Verfahren zur Bestimmung von Kohlendioxyd in Carbonaten 302; Methode zur Bestimmung von freiem Alkali in Seifen 757.
- Dixon, A. E. Einwirkung der Urethane auf primäre Benzamide 1040.
- Djerdjian, G. s. Bamberger 1450.
- Dobbie, James J. s. Gray 324; s. Hartley 523, 926, 1035, 1211, 1228.
- Dobbie, James J., Alex Lander u. Photios G. Paliatsea. Die Alkaloide von Corydalis cava. Die Überführung des Corybulbins in Corydalin 1423.
- Dobell, John Lasky. Galvanische Batterie mit Lösungselektrode aus Kohle 112.
- Dobrosserdow, D. Über die angebliche Zersetzung des Heptahydrats des Nickelsulfats durch Lichtwirkung 425; das Trihydrat des sauren Cadmiumjodids 465; über das Monohydrat des Doppelsalzes von Lithium- und Quecksilberjodid 494; über das Hexahydrat des Doppelsalzes von Manganjodür und Quecksilberjodid 495.
- Dodd, F. Robertson s. Smetham 1346.
- Doebner, O. Synthese der Sorbinsäure 646; zur Kenntnis der Glyoxylsäure 654; Synthese der Phtaliddicarbonsäure und Phtalidtricarbonsäure, ein Übergang aus der Fettreihe zur Benzolreihe 1217.
- Döhler, E. Molybdänbestimmung im Eisen 447.

- Döllner, G. Darstellung von Metallen oder Legierungen 348.
- Döring, Theodor. Nachweis kleiner Mengen von Gold in Erzen 507.
- Dörner, F. s. Emich 179.
- Dohme, A. R. L. Die Geschichte der Konstitution der Alkaloide 1404.
- Dohrn, M. s. Auwers 16.
- Dolezalek, F. Über den Temperaturkoeffizienten des Bleiakкумуляtors 471; Nachtrag zu meiner Arbeit: Beiträge zur Theorie des Bleiakкумуляtors 472.
- Dolezalek, F. s. Nernst 472.
- Dommer, Fernand. Verfahren zur Erzeugung photographischer Bilder mit beizenziehenden Farbstoffen 62.
- Donath, Ed. Zur chemischen Bewertung des Mörtelsandes 326.
- Doolittle, R. E. s. Hess 739.
- Doolittle, R. E. u. W. H. Hess. Obstweinessig, seine festen Bestandteile und seine Asche 632.
- Dootson, F. W. Kondensation des Acetondicarbonsäuredimethylesters. Konstitution der Orcinricarbonsäure-ester 1217.
- Dootson, F. W. s. Sell 1523, 1524.
- Dorenfeldt, L. J. Verfahren zur Vernichtung der Sulfitzellstoffablaugen 848; Verfahren zur Verbrennung der Zellstoffablaugen 848.
- Dormeyer, Carl. Verfahren zur Gewinnung der Eiweißstoffe aus Hefe 1704.
- Dorn, E. Über Radiumstrahlen 68.
- Douillet u. Co. Verfahren zur Gewinnung von Borsäure 269.
- Dowzard, Edwin. Eine kombinierte Saug- und Druckpumpe 156; Verbesserter Exsiccator und Rührstab 162.
- Dralle, Chr. Die Zusammensetzung unserer Flaschengläser 321; über die Färbungen, welche Eisen- und Manganverbindungen dem Glase erteilen 322.
- Drboglau, A. Synthese des Trichlor-methylstyrylcarbinols und seine Umwandlung bei der Einwirkung einer 5proz. wässerigen Lösung von KOH 1125.
- Dreaper, William Porter und Harry Kneebone Tompkins. Verfahren zur Herstellung von Gewebefasern aus Cellulose, welche als Ersatz für Seide dienen sollen 845.
- Dreher, C. Verfahren zur Herstellung einer unverseiften Harz enthaltenden, als Papierleim zu verwendenden Harzseife 759; Verfahren zur Erzeugung echter gelber bis brauner Färbungen auf Leder mittels Titansalzen 1385; Verfahren zur Darstellung schwefelhaltiger Farbstoffe 1559.
- Dreyfus, Camille s. Fichter 627.
- Dreyfus, W. E. s. Hilger 838.
- Droop-Richmond s. Richmond 734.
- Drossbach, G. P. Vorrichtung zum Ausglühen größerer Substanzmengen im Laboratorium 158; über das Cerium 341.
- Drost, P. Nitroderivate von o-Dinitrosotoluol und o-Dinitrosoxytol 967.
- Drude, P. Zur Elektronentheorie der Metalle 74.
- Drugmann, Julien u. William Ramsay. Spezifische Gewichte der Halogene bei ihren Siedepunkten und von Sauerstoff und Stickstoff 204.
- Duane, W. u. Ch. A. Lory. Ein elektrischer Thermostat 161.
- Du Bois, H. und O. Liebknecht. Molekulare Suszeptibilität der Salze seltener Erden 31.
- Du Bois, H. u. H. Rubens. Panzer-galvanometer 165.
- Duclaux, E. Unsere gegenwärtige Kenntnis von der Physiologie der Hefe 1714.
- Ducru, O. Bestimmung des Arsens als arsensaures Ammoniummagnesium 256; neue Methode zur Arsenbestimmung 256; über die ammoniakalischen Nickelarseniate 426; über die ammoniakalischen Arseniate von Kobalt 429.
- Duden, P. Über eine zur Demonstration geeignete Erscheinung des chemischen Gleichgewichtes 179; über die Benzolsulfamide primärer Basen und die Benutzung der Hinsbergschen Reaktion zu Konstitutionsbestimmungen 937; über synthetische Basen der Terpen- und Camphergruppe. 2. Abhandl. Über Pyrrolverbindungen der Camphergruppe von P. Duden u. W. Treff 1456.
- Duden, P. u. A. E. Macintyre. Über das Vinylamin der Camphergruppe 859; über das Camphenamin und den  $\beta$ -Isocampher 1313.
- Dünkelsbühler, Julius. Über Hydrinden 1092.
- Dünnenberger, E. s. Hartwich 1386.
- Dufan, Em. Kristallisiertes Monocalciumaluminat 401; einheitliche Methoden zum Nachweis und zur Bestimmung des Zuckers im Harn 892.
- Duff, W. A. s. Morgan 168.
- Dufour, A. Über ein Quarzthermometer für hohe Temperaturen 38;

- Widerstandsvermögen geschmolzener Kieselsäure gegen starke Temperaturveränderungen 315.
- Duhem, P. Bemerkungen über eine Abhandlung des Herrn J. v. Zawidzki. Über die Dampfdrucke binärer Flüssigkeitsgemische 24; über die Abgabe und Aufnahme von Wasserdampf 34; die dauernden Änderungen und die Thermodynamik. VI. Das Härten, Anlassen und Schmieden der Metalle 349; VII. Annäherungsmethoden, nach welchen man ein System untersuchen kann, welches von zwei Variablen mit Hysteresis abhängt 350.
- Dumas, L. Über die allotropen Umwandlungen von Legierungen von Eisen und Nickel 411.
- Dumesnil, Ernest. Berichtigung betreffs der Mitteilung über den qualitativen Nachweis von Baryum, Strontium und Calcium 392; Qualitativer Nachweis von Baryum, Strontium und Calcium. Einwirkung von Chlorammonium auf Strontiumchromat 392.
- Dumesnil, E. s. Villier 228.
- Dunbar. Über die Natur und Anwendbarkeit der biologischen Abwasserreinigungsverfahren, insbesondere des Oxydationsverfahrens 199.
- Dunbar u. J. Kister. Versuche zur Reinigung von Milch 729.
- Dunlop, James S. s. Gray 29.
- Dunstan, Wyndham B. u. Ernest Goulding. Einwirkung von Alkalien auf die Nitroverbindungen der Fettreihe 578.
- Dunstan, Wyndham B. und F. A. Henry. Natur und Ursprung des Giftes von *Lotus arabicus* 1392.
- Dunstan, Wyndham B. u. Harold M. Read. Beitrag zur Kenntnis der Aconitalkaloide. XV. Über Japacotin und die Alkaloide des japanischen Aconits 1407.
- Duparc, Louis, Emil Degrange u. Alfred Monnier. Lehrbuch der qualitativen Analyse 142.
- Dupont, Jules s. Chialiva 1689.
- Durand, Huguenin u. Co. Darstellung von Leukoderivaten der Gallocyanine 1554.
- Durand, Alfred Gabriel Jean Louis. Gerbverfahren für poröse Häute, insbesondere für Hasenfelle 1382.
- Durieu. Notiz über ein neues Verfahren zur acidimetrischen Bestimmung der Essige 831.
- Dustin, Guy K. s. Wheeler 1036.
- Dutoit, Paul u. Louis Friederich. Über die Oberflächenspannung der Flüssigkeiten 10; über die Oberflächenspannung einiger organischer Flüssigkeiten 520.
- Duyk. Perezol, ein neuer Indikator für die Alkalimetrie 147.
- Dziewonski, Carl. Ergebnisse der Untersuchung einiger galizischer Erdöle 541.
- Easterfield, Thomas Hill u. Bernard Cracroft Aston. Über Tutu 1397.
- Eberhard. Verstärkung durch Rhodanquecksilber 60.
- Ebert, Hermann u. Berthold Hoffmann. Versuche mit flüssiger Luft 90; Phosphoreszenz des Phosphor-pentoxids 249.
- Eckardt, Moritz. Bestimmung der Volumänderung von Rubidium beim Schmelzen 379.
- Eckardt, Moritz u. Edmund Graefe. Zur Kenntnis des physikalischen Verhaltens des Cäsiums 379.
- Eckerlein, P. Adalbert. Wärmeleitungsfähigkeit der Gase und ihre Abhängigkeit von der Temperatur bei tiefen Temperaturen 8.
- Eckhard, Fritz s. Reverdin 1076.
- Eckles, C. H. Zur Fettbestimmung in der Sahne 736.
- Eckstein, Ernst. Verfahren zur Erhöhung der Leuchtkraft von Brennölen 543.
- Edeleanu, L. u. G. A. Filiti. Beiträge zur Kenntnis der rumänischen Erdöle 541.
- Eder, J. M. Über sensitometrische Untersuchungen 59; Kupfer-tonbad für Bromalbilder und Diapositive 62.
- Edgerly, D. W. s. Norris 225.
- Edinger, Albert. Über geschwefelte Abkömmlinge aromatischer Amine 1548.
- Edinger, A. u. P. Goldberg. Über die Bromierung fettaromatischer Kohlenwasserstoffe 956; über die Jodierung fettaromatischer Kohlenwasserstoffe 956.
- Edinger, Albert u. A. Schumacher. Über jodiertes Chinolin, Isochinolin und o-Toluchinolin 1539.
- Edlefsen, G. Zum Nachweis des Phenetidins im Harn 894.
- Efrém, Oskar s. Klaudy 219.
- Egeling, C. Guldensteden. Das Nesslersche Reagens 143.
- Egidi, U. s. Montemartini 267, 268.

- Ehrenfeld, R. s. Habermann 1866.
- Eibner, A. u. Frz. Peltzer. Über neue stereomere sogenannte Schiff-sche Basen 1002.
- Eibner, A. und Georg Purucker. Überführung von Anilverbindungen des Isovaleraldehyds in die entsprechenden alkylsubstituierten A. W. Hoffmannschen Äthylenbasen 1490.
- Eibner, A. u. Fr. A. Senf. Über eine Anlagerungsreaktion bei Nitrilen 1863.
- Eichelbaum, Georg. Überführung von Fleischfaser in Albumosen durch Kochen mit Calciumbislösung oder wässriger schwefliger Säure 1682.
- Eichengrün, A. Über Epicarpin 1103; Resaldol, ein neues Darmantisepticum 1110.
- Eichhorn, Otto. Über eine neue Modifikation der Hüblschen Methode zur Bestimmung der Säure- und Verseifungszahlen von Wachs 761.
- Eichwede, Heinrich s. Thiele 1077, 1088.
- Einhorn, Alfred. Verfahren zur Darstellung von Glycocolamidocarbon-säureestern 870; Verfahren zur Darstellung von Glycocolderivaten aromatischer Amido- und Amidooxycarbon-säuren 1148; über neue Arzneimittel 1170, 1173.
- Eisemann, s. Zühl 847.
- Ekstromer, Edouard Christopher s. Aspinall 503.
- Elbs, K. Über die Verfolgung elektrolytischer Reduktionsprozesse durch Messung des an der Kathode unbenutzt entweichenden Wasserstoffs 119; Elektrolyse eisenhaltiger verdünnter Schwefelsäure 221, 404; Verhalten der Mangansalze an der Anode 435; zur Kenntnis der elektrochemischen Reduktion aromatischer Mononitrokörper in schwach alkalischer Lösung 969.
- Elbs, K. u. O. Brunner. Untersuchungen über die elektrolytische Oxydation fester Alkohole 580.
- Elbs, K. u. F. Fischer. Zur Kenntnis des Plumbisulfats 473; Bemerkungen zu der Abhandlung des Hrn. O. Dony-Hénault: Über die Synthese der organischen Substanzen auf elektrischem Wege 578.
- Elfstrand, M. Beobachtungen über die Wirkung einiger aliphatischer Kohlenwasserstoffe, verglichen mit derjenigen des Äthers und über das Verhalten der Vagusnervigkeit während der Narkose 536.
- Ellinger, Alexander. Die Konstitution des Ornithins und des Lysins. Zugleich ein Beitrag zur Eiweißfäulnis 874.
- Elliot, Walter J. Einwirkung von Chloroform und Ätzkali auf o-Amidobenzoësäure 1146.
- Ellis, C. Sordes. Laboratoriumsbürettenstativ 171.
- Elschner, C. Der Rückgang der wasserlöslichen Phosphorsäure in Superphosphaten 251; Verwertung der Fluorgase der Superphosphatfabrikation 251.
- Emeljanoff, Michael und Alexius Albitzky. Über Elaidinsäureanhydrid 646.
- Emery, J. A. u. F. K. Cameron. Gefrierpunktskurve für Wasser, welches Salzsäure und Phenol enthält 1072.
- Emich, F. Über explosive Gasgemenge. III. Mitteilung. Über die Entzündlichkeit von dünnen Schichten explosiver Gasgemenge 137.
- Emich, F. u. F. Dörner. Versuchsversuch zum Gesetz der multiplen Proportionen 179.
- Emmerich, W. s. Wohl 780.
- Emmerling, A. Studien über die Eiweißbildung in der Pflanze 1871.
- Emmerling, O. Über Spaltpilzgärungen 1720.
- Endemann, H. Was ist Parianit? 546.
- Engels, Otto. Über Anlagerung von Formaldehyd an  $\alpha$ -Lutidin und Spaltung des  $\alpha$ -Lupetidins in seine optischen Isomeren 1527.
- Engler, A. Antidiazonaphthalinsalze und Naphtylnitrosamin 1601.
- Engler, A. u. A. Hantzsch. Diazoniumhydrate und Diazohydrate 1600.
- Engler, C. Über Aktivierung des Sauerstoffs. (IV. Mitteilung. Die Autoxydation des Terpentinsöls und einiger anderer ungesättigter Verbindungen) 190; über Aktivierung des Sauerstoffs (V. Mitteilung. C. Engler u. J. Weissberg. Die Vorgänge bei der Autoxydation) 191; über Aktivierung des Sauerstoffs. (VI. Mitteilung. Demonstration der Bildung des Wasserstoffsuperoxyds und anderer Superoxyde als Produkte direkter Oxydation) 191; zur Geschichte der Bildung des Erdöls 538.
- Englisch, Eugen. Kritische Bemerkung zur Theorie des latenten Bildes 57; über den zeitlichen Verlauf der durch das Licht verursachten Veränderung der Bromsilbergelatine 58.

- Englisch, E. s. Precht 59.
- Enzenauer, Josef s. Fichter 1482.
- Epstein, S. Untersuchung der Milchsäuregärung und ihre praktische Verwertung 650.
- Epstein, Stanislaus. Ein neuer Gärapparat zur Prüfung der Milch auf ihre Brauchbarkeit zur Käsefabrikation, auch für aerobe Kultur von Bakterien 745.
- Eras, K. s. Kunckell 1077.
- Erben, Franz. Chemische Zusammensetzung des menschlichen Chylusfettes 725.
- Erdmann, Ernst. Über den Geruchssinn und die wichtigsten Riechstoffe 519, 520; Darstellung von Isosäure 1148.
- Erdmann, Ernst u. Hugo Erdmann. Verfahren zur Darstellung eines Riechstoff-Anthraniisäuremethylesters 1146; zur Kenntnis des Neroliöls 1335.
- Erdmann, Hugo. Der 7. Jahresbericht der amerikanischen Kommission für Atomgewichte 4; Trinkwasserprüfung mittels Amidonaphtol-K-säure 195; eine neue Reaktion zur Erkennung und Bestimmung minimaler Mengen salpetriger Säure 196; Verhalten der Geruchstoffe geg. flüssige Luft 519; Verfahren zur Darstellung von  $\alpha$ -Oxyphenylpropionsäure- $\beta$ -lacton 1188; Darstellung von Phenylacetaldehyd 1234; über die Kuppelungsfähigkeit der Amidonaphtoldisulfosäure K und über Ohmpatentgrün der Firma Kalle u. Co. in Biebrich a. Rh. 1635.
- Erdmann, H. u. M. von Unruh. Zur Analyse des Calciumcarbid 286.
- Erhart, Carl. Trennung des o-Nitrobenzaldehyds von den Isomeren 1232.
- Erlenmeyer jun., Emil. Über die Analogie von O, N und C in analoger Bindung 524; Einwirkung von Benzylcyanid auf Zimtsäureester 1158; zur Kenntnis der  $\alpha$ -Amidosäuren 1160; über die partielle Verwandlung der Phenylacrylsäure in Phenylbrenztraubensäure 1178; Einwirkung von Phenylhydrazin und Hydroxylamin auf den Phenylcyanbrenztraubensäureester 1639.
- Ernst, Adolf. Verfahren zum Bronzieren durchbrochen. Gewebe, Spitzen u. dgl. 1342.
- Ernst, C. v. Neue Bleierzröstmethode 466.
- Ernyei, Edmund. Über den Tellurwasserstoff 226.
- Errera, G. Kondensation des Cyanacetamids mit Chloroform 1529; Untersuchungen über die gemischten Methenylverbindungen. III. Einwirkung von Äthoxymethylenacetessigester auf Cyanacetamid 1530.
- Errera, G. u. F. Perciabosco. Wirkung der Halogene auf Natriumcyanessigester 878.
- Errera, L. Magnetismus und Atomgewicht 2.
- Esch, W. u. W. Marckwald. Zur Kenntnis des Trimethylenäthylen-diamins und des Methylpiperazins 859.
- Eschbaum, Friedrich. Neue klinische Methode zur quantitativen Bestimmung von Quecksilber im Harn und die Ausscheidung dieses Metalles bei mit löslichem metallischem Quecksilber behandelten Kranken 887; Nachweis von kleinen Mengen Zucker im Harn 893.
- Estcourt, C. Vergleich von Butter aus verschiedenen Ländern 738.
- Estreicher, T. Zur Kenntnis des sekundären Butylbenzols 948.
- Etard, A. Über die Oxydation durch Wasserstoffabspaltung mittels Ferricyanide. Oxydation des Camphers 1312.
- Ettlinger, J. s. Fosse 1067.
- Euler, Hans. Zur Theorie der chemischen Katalyse 138; die Katalyse durch Neutralsalze 139.
- Euler, Wilhelm. Über die gewichtsanalytische Bestimmung des Zinks als Sulfat 461.
- Eury, J. Fehlerquelle beim Nachweis des Zuckers im Harn mittels Fehlingscher Lösung 892.
- Evans, R. C. T. s. Chattaway 1025.
- Evans, Thomas. Vorläufige Mitteilung über Ricinin 1438.
- Evers, Anna Caroline Adelaide. Verfahren zur Herstellung von Bratölen oder -fetten, welche sich beim Erhitzen bräunen 725.
- Ewers, E. s. Tröger 982, 1604.
- Ewing, J. A. u. Walter Rosenhain. Die kristallinische Struktur der Metalle 351.
- Eydman jun., F. H. Entflammungstemperatur des Phosphors 245.
- Eynon, L. s. Meldola 1062.
- Eyre, William s. Young 1507.
- Faber, Harald. Zusammensetzung der dänischen Butter 738.
- Fabinyi, Rudolf. Verfahren zur Darstellung von Farbstoffen aus Salicylaldehyd und Ketonverbindungen 1236; Verfahren zur Darstellung eines neuen Seidenfarbstoffes 1236.

- Fabris, G. Über künstliche Terpentine 1353.
- Fabry, Ch. a. Perot 46.
- Fabry, Ch. u. A. Perot. Neue Lichtquelle für Präzisionspektrometrie 176; Konstitution der gelben Strahlen des Natriums 371.
- Fahrion, W. Notiz über Stärkebestimmung 831; das Kolophonum im Lichte der neueren Chemie 1347.
- Faktor, Fr. Einwirkung des Natriumthiosulfats auf einige Metallsalze und seine Anwendung in der quantitativen Analyse 143.
- Falières, M. E. Neue acidimetrische Bestimmungsmethode der Alkaloide 1406.
- Farbenfabriken Bayer u. Co. Verfahren zur Darstellung von Aethylaldehyddisulfosäure 768; Verfahren zur Darstellung von Carbaminsäureestern sekundärer Alkohole 881; Verfahren, die Amidogruppe in Derivaten des  $\alpha$ -Naphthylamins durch die Hydroxylgruppe zu ersetzen 1006; Verfahren zur Darstellung von  $\beta$ -Dinaphthylamin und dessen Derivaten 1017; Darstellung von freie Hydroxylgruppen enthaltenden Harnstoffen der Naphtalinreihe 1041; Darstellung einer Monosulfosäure des Monacet- $\alpha$ ,  $\alpha'$ -naphthylendiamins 1057; Darstellung von  $\alpha$ ,  $\alpha'$ -Amidonaphtol- $\beta$ ,  $\beta$ ,  $\beta$ -disulfosäure 1103; Darstellung von Triacetylderivaten der Oxyhydrochinone 1120; Darstellung von Isosäure 1148; Darstellung von Carboxyalkylanthranchinsäuren 1148; Darstellung von Amidophenylglycinsulfosäuren und deren Homologen 1150; Darstellung von Halogenmethylderivaten aromatischer Oxycarbonsäuren, sowie ihrer Äther und Ester 1166; Darstellung von Oxymethyl- und Alkoxy-methylderivaten aromatischer Oxycarbonsäuren 1166; Darstellung von m-Amido-p-oxybenzoesäureestern 1175; Darstellung von aromatischen Oxyaldehyden 1220; Darstellung von Halogenmethylderivaten aromatischer Oxyaldehyde 1237; Darstellung von Bromderivaten des Anthrachinons 1288; Darstellung neuer stickstoffhaltiger Farbstoffe der Anthracenreihe 1288; Darstellung von Halogenderivaten des  $\alpha$ -Amidoanthrachinons 1289; Darstellung von Farbstoffen aus den Halogenderivaten der Diamidoanthrachinone 1292; Darstellung von Farbstoffen der Anthracenreihe 1293; Darstellung von stickstoffhaltigen alkalischen Farbstoffen aus Dinitroanthrachinonen 1296; Verfahren zum Färben mit Amidooxyanthrachinonsulfosäuren 1296; Darstellung von Kondensationsprodukten der Halogenchinizarine mit aromatischen Aminen 1298; Darstellung von Chinonimiden der Anthracenreihe 1298; Darstellung von blauen Farbstoffen der Anthracenreihe 1299; Darstellung von Diamidooxyanthrachinonen 1299; Darstellung von Diamidodioxyanthrachinonmonosulfosäuren 1299; Darstellung von Diamidoanthrarufin- bzw. Diamido-chryszindisulfosäure 1299; Darstellung von Leukoamidooxyanthrachinonen 1300; Darstellung brauner Beizenfarbstoffe aus Ruffgallussäure 1301; Verfahren zum Mercerisieren animalischer Fasern 1373; Darstellung von Monoacetylindoxyl 1463; Darstellung von Diacetylindoxyl und Derivaten 1463; Darstellung chlorhaltiger Derivate von Pyrazolonabkömmlingen 1488; Darstellung von gelben bis braunen Farbstoffen der Acridinreihe 1550; Verfahren zur Erzeugung von Thiazinfarbstoffen auf der Faser 1558; Darstellung von blauen Baumwollfarbstoffen 1564; Darstellung von Baumwolle direkt färbenden Azofarbstoffen aus Dioxydinaphtylamin-disulfosäure 1636; Darstellung von Albumosen 1682.
- Farbwerke Höchst. Darstellung von Schwefelsäureanhydrid 218; Verfahren zur Alkylierung von Basen 1007; Verfahren zur Darstellung von p-Oxy-p<sup>1</sup>-amido-o<sup>1</sup>-oxydiphenylamin aus p-Oxy-p<sup>1</sup>-amidodiphenylamin-o<sup>1</sup>-sulfosäure 1015; Verfahren zur Darstellung von Oxybenzylanilin und Homologen 1015; Verfahren zur Darstellung von Nitrobenzylanilinsulfosäuren und ihren Homologen 1017; Darstellung von Diphenylmethanderivaten 1059; Darstellung von Alkylderivaten des p-Amidobenzylanilins und seiner Homologen 1059; Darstellung von in der OH<sub>2</sub>-Gruppe substituierten Amidobenzylaldehydaminen und Homologen 1059; Darstellung von Triphenylmethanderivaten 1129; Darstellung von Säurefarbstoffen der Diphenylnaphtylmethanreihe 1134; Darstellung von Farbstoffen der Diphenylnaphtylmethanreihe 1134; Darstellung von neutralen Estern der Phenylglucin-o-carbonsäure 1149; Darstellung von Farbstoffen aus Phtalsäurerhodaminen und aromatischen Basen 1197; Darstellung eines



- neuen Rhodaminfarbstoffes 1198; Darstellung rhodaminähnlicher Farbstoffe 1198; Herstellung von Phthalinfarbstoffen aus Sulfosäureestern des Fluoresceins 1216; Darstellung aromatischer Aldehyde 1220; Darstellung von o- und p-Nitrobenzaloxim und deren Homologen 1233; Darstellung von o- und p-Amidobenzaldehyd 1233; Darstellung von Auraminen 1259; Erzeugung der Tannin-, Antimon- oder der Chromverbindungen der Chinonimidfarbstoffe auf der Faser 1279; Verfahren zur Abscheidung des bei der Darstellung des Naphazarins entstehenden Zwischenproduktes 1286; Darstellung von Derivaten des 1, 8- und 1, 5-Dinitroanthrachinons 1289; Darstellung von Oxyanthrachinonen und Oxyanthrachinonsulfosäuren 1295; Verfahren zur Überführung von Amidooxyanthrachinonsulfosäuren in Polyoxyanthrachinonsulfosäuren 1296; Darstellung von Farbstoffen aus Tetranitroanthrachryson 1300; Darstellung von Dinitroanthrachryson 1300; Darstellung von Pentaoxyanthrachinondisulfosäuren 1300; Darstellung von Indoxylmethylketon 1463; Darstellung von 4-Dimethylamidophenyldimethylpyrazolon 1488; Darstellung gelber basischer Acridinfarbstoffe 1548, 1549; Darstellung eines rotbraunen, Baumwolle direkt färbenden Schwefelfarbstoffes 1561; Darstellung eines schwefelhaltigen blauen Farbstoffes 1563; Darstellung eines schwefelhaltigen blauen Baumwollfarbstoffes aus p-Oxy-p-amidodiphenylamin-o,-carbonsäure 1564; Darstellung eines blauen schwefelhaltigen Farbstoffes 1565; Darstellung eines olivgrünen Baumwollfarbstoffes 1566; Darstellung eines grauen Baumwollfarbstoffes 1567; Darstellung eines blauschwarzen Baumwollfarbstoffes 1568; Darstellung eines schwefelhaltigen schwarzen Farbstoffes 1571; Darstellung blauer basischer, wasserlöslicher Farbstoffe 1588; Darstellung von Azoxybenzylidenanilin und seinen Homologen 1615; Darstellung von basischen Diazofarbstoffen aus Amidammoniumbasen 1626; Darstellung violetter bis blauschwarzer substantiver Azofarbstoffe aus p-Diazobenzol-o-sulfosäureazo-m-phenyldiamin bzw. -m-toluyldiamin 1628; Darstellung von Monoazofarbstoffen für Wolle 1631; Darstellung von schwarzen Monoazofarbstoffen aus acetylierten Amidonaphtoldisulfosäuren 1635.
- Farbwerke Griesheim, Noetzel, Istel u. Co. Darstellung eines braunen Baumwollfarbstoffes aus Oxydinitrodiphenylamin 1561; Darstellung eines schwarzen Baumwollfarbstoffes aus Oxydinitrodiphenylamin 1570; Darstellung eines schwarzen Beizenfarbstoffes aus  $\beta$ -Oxynaphtoesäure 1631.
- Farbwerke Mühlheim vormals Leonhardt u. Co. Darstellung eines schwarzen Baumwollfarbstoffes 1571; Darstellung blauer Azofarbstoffe 1627; Darstellung violetter bis roter Diazofarbstoffe 1633; Darstellung von Azofarbstoffen aus  $\alpha$ ,  $\alpha$ -Alkylamidonaphtol- $\beta$ ,  $\alpha$ ,  $\alpha$ -disulfosäure 1635.
- Farmer, J. Bretland. Beobachtungen über den Einfluß des Trocknens von Eiweiß auf seine Koagulierbarkeit 1676.
- Farnsteiner, K. Zur Trennung der Ölsäure von anderen ungesättigten Säuren 645.
- Farr, E. H. u. R. Wright. Bestimmung von Strychnin 1438.
- Farrington, E. H. Bestimmung von Fett in gesüßter kondensierter Milch nach der Babcockmethode 736.
- Farup, P. Einfache und genaue Methode zur quantitativen Bestimmung von Quecksilber im Harn 888.
- Fascetti, G. u. F. Ghigi. Nachweis von Margarine im Käse 746.
- Favrel, G. Einwirkung der acylierten Cyanessigsäureäthylester auf Diazobenzol- und Tetrazodiphenylchlorid 1609.
- Fay, Henry s. Norris 225.
- Fayolle, M. Verfahren zum Reinigen von Zuckersäften durch übermangansaure Salze 825.
- Fehlhaber, F. s. Rügheimer 1154.
- Feist, Franz. Ursprung und gegenseitige Beziehungen der Strophanthusglucoside 1395; Strophantin und Strophantidin 1396; Spaltzucker des Strophantins 1397; über Hydrazone und Osazone aus p-Nitrophenylhydrazin 1663.
- Felli, Enrico. Notiz über einen Apparat zur Bestimmung der oxydierenden Kraft der Chlorate 209.
- Fels, G. Über die Frage der isomorphen Vertretung von Halogen und Hydroxyl 929.
- Fendler, Georg. Bestandteile des Cascarillöses 1329.
- Fendler, G. s. Thoms 643.

- Fenton, Henry J. Horstmann. Abbau des Glycolaldehyds 775.
- Fenton, Henry J. Horstmann u. Mildred Gostling. Derivate des Methylfurfurols 1442.
- Fenton, Henry J. Horstmann u. H. O. Jones. Die Oxydation organischer Säuren in Gegenwart von Eisenoxydul 625; Beziehungen von Oxal-essigsäure 692.
- Fenyvessy, Béla v. Über das Schicksal einiger isomerer Oxychinoline (Carbostyryl und Kynurin) im Tierkörper 1540.
- Féré s. Guntz 357.
- Fernau, A. Tabelle zur Ermittlung der den gewogenen Milligrammen Kupferoxyd entsprechenden Kupfermenge 479.
- Fernbach, A. Über Tannase 1722.
- Fernbach, A. u. L. Hubert. Über das proteolytische Enzym des Malzes 1731; Einfluß der Phosphate und einiger anderer organischer Stoffe auf das proteolytische Enzym des Malzes 1732.
- Ferreira da Silva, J. Über eine Fehlerquelle bei der Untersuchung von Salicylsäure in Weinen 598.
- Ferretto, L. Kritische Temperaturen einiger organischer Schwefelverbindungen 617.
- Ferrier, Calixte. Prüfen von Glycerinen 589.
- Ferro, A. A. Kristallform des Tetraacetylhydrazids 884; Kristallform des Methylendiantipyrrinchlorhydrats 1488; Kristallform einiger Derivate des Imidotriazolins 1508.
- Ferruccio, Bimbi s. Teyxeira 1538.
- Fertig, E. s. Wolff 671, 1472.
- Fessel, Franz. Über jodometrische Säurebestimmung 145.
- Feszty, Adolf v. Verfahren zur Herstellung von Papiermasse aus dem Wurzelfalz des Schilfrohes 846.
- Feuerstein, W. s. Heffter 1402; s. Kostanecki 1360, 1361; s. Noeltling 245.
- Fichter, Fr. u. Camille Dreyfus. Über das Verhalten zweibasischer  $\beta$ -Oxysäuren beim Kochen mit Natronlauge 627.
- Fichter, Fr. u. Sylvain Hirsch. Zur Kenntnis des  $\beta$ -Lactons der asymmetrischen Dimethyläpfelsäure 690.
- Fichter, Fr. u. Werner Langguth. Über die  $\delta$ -Hexensäure 642.
- Fichter, Fr. u. Em. Schiess. Über einige Farbstoffe der Formazylreihe 1638.
- Fichter, Fr., Josef Enzenauer u. Emil Üllenberg. Über das 1-Phenyl-4-methylpyrazolon 1482.
- Fieber, Rudolf. Kolorimetrische Bestimmung des Nickels im Stahl 414.
- Fiedler, C. Verfahren zum Briкетieren von Kohlen auf kaltem Wege 273.
- Filippo, Eduardo u. Francesco Motolese. Untersuchungen über die Ausscheidung des Formaldehyds 766.
- Filiti, G. A. s. Edeleanu 541.
- Findlay, Alexander. Theorie der fraktionierten Fällung von Neutralsalzen und ihre Anwendung in der analytischen Chemie 134.
- Fiquet, Edmond. Über die physiologischen Eigenschaften der Nitrile 533.
- Fischer, Alois u. Berthold Winter. Einwirkung von Schwefelsäure auf Dimethylpropandiol 588.
- Fischer, Armin s. Cohn 1059.
- Fischer, Arthur. Apparate zur elektrolytischen Abscheidung von Alkalimetallen aus Alkalichloridschmelzen 357.
- Fischer, Bernhardt. Zur maßanalytischen Bestimmung der Borsäure 271.
- Fischer, Emil. Über die Ester der Aminosäuren 868; Spaltungen racemischer Aminosäuren in die optisch-aktiven Komponenten 871; Synthese der  $\alpha$ -Diaminovaleriansäure 872; Darstellung einer 3-Methylharnsäure 906; über aromatische Derivate der Harnsäure 1050; Berichtigung 1052.
- Fischer, Emil und W. v. Loeben. Über das 9-Phenylpurin 1051.
- Fischer, Emil u. Mouneyrat. Spaltung einiger racemischer Aminosäuren in die optisch-aktiven Komponenten 1157.
- Fischer, Emil u. Otto Ruff. Verwandlung der Gulonsäure in Xylose und Galactose 713.
- Fischer, Emil u. Adolf Windaus. Bildung der quaternären Ammoniumverbindungen bei den Homologen des Anilins 1018; Bildung quaternärer Ammoniumverbindungen bei den gebromten Homologen des Anilins 1019.
- Fischer, F. s. Elbs 473.
- Fischer, Hermann. Verkohlung von Holzabfällen 274.
- Fischer, Karl T. Ein neues Barometer (Luftdruckaräometer) 149.
- Fischer, Otto. Notiz über die Ätherifizierung von Triphenylcarbinolen durch Alkohole 1130.

- Fischer, Otto u. Eduard Hepp. Zur Kenntnis der Safranine und Rosinduline 1583; über den Abbau der Induline der Amidoazobenzolschmelze 1589.
- Fischer, Robert s. McPherson 1278.
- Fischer, Rudolf. Einfache Methode zum Aufschließen von Chromeisenstein 143.
- Fischer - Rosenfelder. Neuerung beim Dämpfen von mercerisierten Garnen und Geweben 1378.
- Fisher, Henry s. Miller 474.
- Fittica, F. Umwandlung des Phosphors in Antimon 244; Umwandlung von Phosphor in Arsen 244; Entgegnung 245.
- Fittig, Rudolf. Bildung von Oxal-essigsäure bei der Oxydation mit übermangansaurem Kalium in alkalischer Lösung 692; über Diketone. I. Abhandlung. Synthese von Ketodilactonen durch Einwirkung von Säureanhydriden auf die Na-Salze dreibasischer Säuren 706; über die polymere Phenylisocrotonsäure 1200; über isomere Phenylparaconsäuren 1203.
- Fittig, Rudolf u. Oskar Gottsche. Einwirkung von Phtalsäureanhydrid auf tricarballylsaures Natrium 1213.
- Fittig, R. u. Tom Guthrie. Einwirkung von Buttersäure- und Isobuttersäureanhydrid auf tricarballylsaures Natrium 709.
- Fittig, Rudolf u. Ernst Roth. Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf tricarballylsaures Natrium 708; Darstellung des Ketodilactons der Benzal- $\beta$ -acetylglutarsäure 1206.
- Fittig, R. u. Harry Salomon. Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf camphoronsaures Natrium 695; Einwirkung von Benzoesäureanhydrid auf tricarballylsaures Natrium 1204.
- Fittig, Rudolph u. Wilhelm Sternberg. Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf tricarballylsaures Natrium bei Gegenwart von Benzaldehyd 1205.
- Flatau, Julien u. Henry Labbé. Verfahren zur Trennung von Geraniol und Citronellol 586.
- Flath, J. Beitrag zur Bleibestimmung auf trockenem Wege 468.
- Flatow, L. s. Liebermann 1264.
- Flatow, S. Verfahren zum Färben von Fellen mit Blauholz 1372.
- Fleming, J. A. Notiz über den elektrischen Widerstand von elektrolytischem Nickel 424.
- Flemming, H. Darstellung von Harnstoff aus Guanidin 882.
- Fleury, G. Spezifische Wärme einiger organischer Substanzen 840.
- Flügge, A. Verfahren zur Herstellung eines eiweiß- und stärkeemehlhaltigen Nahrungsmittels aus dem Samen der Roßkastanie 1722.
- Flusin, G. Über die Osmose von Flüssigkeiten durch eine Membran aus Schweinsblase 11.
- Fock, A. Chemisch-kristallographische Notizen 931; kristallographische Untersuchung einiger organischer Verbindungen 931.
- Förster, F. s. Elbs 573.
- Foerster, F. u. F. Jorre. Zur Kenntnis der Erscheinungen bei der Elektrolyse von Alkalichloridlösungen mit Diaphragma 359.
- Foerster, F. u. H. Sonneborn. Zur Kenntnis der anodischen Sauerstoffentwicklung bei der Elektrolyse aus Alkalichloridlösungen 362.
- Fogetti, Lucien. Eine neue Form von Vorlage für fraktionierte Destillation im Vakuum 163.
- Fonzen-Diacon. Über ein kristallisiertes Manganselenid und über ein Oxselenid 225; Bereitung von einigen Aluminiumverbindungen und der entsprechenden Wasserstoffderivate 402; Selenide des Eisens 420; über Nickelselenide 426; über Kobaltselenide 429; über ein kristallisiertes Manganselenid und über ein Oxselenid 437; über das Zinkselenid und seinen Dimorphismus 464; das Cadmiumselenid 465; Selenide und Chloroselenide des Bleies 473; über Kupferselenide 485.
- Foote, H. W. Über die physikalisch-chemischen Beziehungen zwischen Aragonit und Calcit 391.
- Forchheimer, J. Über die elektromagnetische Drehung der Polarisationsebene in Salz- und Säurelösungen 48.
- Forcrand, de. Versuch einer allgemeinen Theorie der Acidität 3; Lösungswärme des Wasserstoffsperoxyds. Thermischer Wert der Hydroxylfunktion. Einfluß des Wasserstoffs und Kohlenstoffs 41; über ein Peroxyd des Lithiums 370; Neutralisationswärme von Wasserstoffsperoxyd durch Kalk 388; über die Calciumperoxydhydrate 388; über das wasserfreie Calciumsperoxyd und die Konstitution seiner Hydrate 388; Bildungswärme des wasserfreien und hydratisierten Strontiumsperoxyds 393; Einwirkung von Wasserstoffsperoxyd auf Baryt 394; über

- Baryumperoxyhydrate 394; über die Acidität der Alkohole 579.
- Formánek, Em. Einwirkung von Chloroform und Chloralhydrat auf den Blutfarbstoff 1700; die qualitative Spektralanalyse anorganischer Körper 45; Nachweis der Metallsalze mittels der Absorptionsspektralanalyse unter Verwendung von Alkanna 47; über einen neuen Indikator 146; der Farbstoff der roten Rübe und sein Absorptionsspektrum 1366.
- Formenti, Carlo. Erstarrung von Aceton 786.
- Forster, Martin Onslow. Infracampholensäure, ein Isomeres der campholytischen und Isolaurenolsäure 648; Studien in der Camphanreihe. I. Nitrocamphan 1320.
- Forster, Martin Onslow und James Hart-Smith. Trennung des Neobornylamins von Bornylamin 857.
- Fortey, Emily C. s. Young 537, 558.
- Fosse, R. Die Acetale der Phenole 1065.
- Fosse, R. u. J. Ettlinger. Einwirkung von Äthylidenchlorid auf Phenole 1067.
- Foster, O. R. Die entschwefelnde Kraft von Magnesia in Eisenhöfen 403.
- Fowler, Gilbert J. Wirkung von Ammoniak auf Eisenchlorür und -bromür 418.
- Fox, J. J. s. Hewitt 1621.
- Fränkel, Adolf. Untersuchung von Zinkstaub 463.
- Fränkel, Kurt. Zur Kenntnis des Dihydroisoidols (o-Xylylenimin) 1459.
- Fränkel, S. s. Offer 815.
- Franchimont, A. P. N. Das Plumierid und seine Identität mit dem Agoniadin 1393.
- Francis, E. Francis. Isomere Dibenzylketonbenzalaniline und Desoxybenzoinbenzalaniline 1260.
- François, Maurice. Einwirkung von konzentriertem Ammoniak auf Mercurdiammoniumjodid 493; über das wasserfreie, amorphe und kristallisierte Dimercuriammoniumjodid 493; Bildung des Monomercuriammoniumjodids durch vorsichtig geleitete Einwirkung von konzentriertem Ammoniak auf Mercurdiammoniumjodid 494.
- Frank, Adolf. Verfahren zur Darstellung von Kohlenstoff aus Acetylen oder Carbid 278.
- Frank, Adolf u. Nirkodem Caro. Verfahren zur Darstellung von Cyanamidsalzen 307.
- Frank, Georg. Verfahren zum Desinfizieren tierischer Haare mittels der Dämpfe des Holzessigs 632.
- Franke, Adolf. Einwirkung von Natronlauge auf das Propanal-2-methyl-2-ox. Ein Analogon der Reaktion Cannizzaro in der Fettreihe 776.
- Frankforter, G. B. Chemische Untersuchung von *Astragalus caryocarpus* 808.
- Franklin, Eduard C. u. Charles A. Kraus. Die elektrische Leitfähigkeit von Lösungen in flüssigem Ammoniak 228; über den Temperaturkoeffizienten der Leitfähigkeit einiger Substanzen, die in verflüssigtem Ammoniak gelöst sind 229.
- Franzem, Joh. Zweigabeliger Büretenhalter mit winkelig gebogenen Drahtaltern 171; Federquetschhahn 172.
- Fraps, Geo S. Das häufige Vorkommen von Indikatoren in der Natur 146; die vermeintlichen isomeren Kaliumnatriumsulfate (angeregt und geleitet von Ira Remsen) 366.
- Fraps, G. S. u. J. A. Bizzell. Methoden zur Bestimmung des Eiweißstickstoffs in pflanzlichen Substanzen 1678.
- Frazer, Joseph C. W. s. Chambers 13.
- Freitag, H. Über die magnetische Suszeptibilität organischer Substanzen der aromatischen Reihe 942.
- French, Wm. Einfluß von fein verteiltem Platin auf die Vereinigung von Wasserstoff und Sauerstoff 187.
- French, William u. F. Ashworth. Löslichkeit von Gasen in Wasser 184.
- Frenzel, C. Einige Eigenschaften des flüssigen Ammoniaks 228.
- Frerichs, G. Zur Bestimmung des Jodoforms in Verbandstoffen 574.
- Frerichs, G. u. H. Über Pepsin 1728.
- Frerichs, G. u. G. Beckurts. Zur Kenntnis der Rhodanessigsäuren 881; über die Einwirkung von Kaliumrhodamid auf Chloracetanilide 1027.
- Frese, Hans. Über Rechts- und Links- $\alpha$ -äthylpiperidin 1537.
- Fresenius, E. Wechselwirkung zwischen Quecksilbercyanid und Kaliumjodid 495.
- Fresenius, W. Bemerkungen zu dem Abegg-Herzschens systematischen Gang zur Erkennung und Trennung der Säuren 142.
- Freudenreich, Ed. v. Reift der Hartkäse gleichmäßig durch die ganze Masse oder von außen nach innen? 745; über das in der Milch vor-

- handene unorganisierte Ferment, die sogenannte Galactase 1728.
- Freudenreich, Ed. v. und Orla Jensen. Die Bedeutung der Milchsäurefermente für die Bildung von Eiweißzersetzungsprodukten in Emmenthaler Käsen 745.
- Freund, Martin. Zur Kenntnis des Cotarnins 1423.
- Freund, Martin u. Robert Niederhofheim. Verfahren zur Darstellung von p-Diamidostilben 1059.
- Freundlich, J. und O. Rosauer. Über die Reduktion der Ölsäure zu Stearinsäure mittels naszierenden Wasserstoffs 645.
- Freyer, F. Bestimmung des Zuckers in Glycerinseifen 758.
- Frič, V. s. Votoček 809.
- Frichot, E. Verfahren zum Sterilisieren und Bleichen von Getreide und Hülsenfrüchten oder deren Mehl 832.
- Friderich, Louis s. Dutoit 520.
- Frie, J. s. Setlik 171.
- Friedenthal, Hans. Über die Genauigkeit von Messungen der Gefrierpunktserniedrigung bei Anwendung kleiner Flüssigkeitsmengen 21; zur Kenntnis der Fermente 1708; neue Methode zur Bestimmung der Wirksamkeit von Fermentlösungen 1709.
- Friederich, L. s. Dutoit 10.
- Friedheim, Carl u. C. Castendyck. Über Silicovanadinmolybdate 450.
- Friedheim, Carl u. Minna Samelson. Über Permanganmolybdate. I. Abhandlung 449.
- Friedl, Arthur. Amidoderivate des Methylphloroglucins 1118.
- Friedländer, Leonhard. Verfahren, Leder zu veredeln und haltbarer zu machen 1383.
- Friedländer, P. Zur Einheitlichkeit des Chrompatentgrüns A 1635.
- Friedländer, P. u. C. v. Scherzer. Über einige Umlagerungen aromatischer Nitroverbindungen 976.
- Fries, John William. Verfahren zum gleichzeitigen Färben und Steifen von Textilmaterialien 1371.
- Fritsch u. Venator. Ersatz der Drahtnetze und Sandbäder durch Aluminiumplatten in chemischen Laboratorien 159.
- Frobenius, Aug. Ludw. Vanillin in Essigessenzen 1237.
- Frölich, O. Über diskontinuierliche und kontinuierliche Carbidöfen 282.
- Froment, Alcide. Kondensator für arsenige Säure, Blei-, Zink- und ähnliche Dämpfe 262.
- Fromm, Emil. Über Sadebaumöl 1337.
- Fromm, E. u. T. V. Bredt. Verfahren zur Herstellung eines hochprozentigen Eiweißstoffes aus Raps bzw. Rapskuchen 1703.
- Frühling, R. Apparat zur Fettextraktion 723.
- Fürth, Otto v. Über die Eiweißkörper der Kaltblütermuskeln und ihre Beziehung zur Wärmestarre 1669; zur Kenntnis der brenzcatechinähnlichen Substanz der Nebennieren 1733.
- Fürth, Otto v. s. Hofmeister 1733.
- Fuhrmann, Moritz. Verfahren zur Reinigung von Melasse zum Zweck ihrer Verwendung bei der Preßhefeerzeugung 826.
- Eulda, Hugo Ludwig. Über die p-Toluylnicotinsäure und ihre Oxydationsprodukte 1531.
- Fuller, R. W. s. Jackson 1017.
- Funk, Robert. Über die Natriumsalze einiger der Schwefelsäure analoger zweibasischer Säuren. Studien über die Löslichkeit der Salze. VI. 225.
- Funk, R. s. Mylius 443.
- Funke, R. s. Krafft 759.
- Gabriel, S. Pyrimidin aus Barbitursäure 1574.
- Gabriel, S. u. J. Colman. Über Naphtoylbenzoesäure 1188; über die Konstitution der Naphtoylbenzoesäure, des Naphtanthrachinons und Naphtanthracens 1303; über 4-Oxyisocarbostyryl 1546; Einwirkung von Natriumalkylaten auf Phthalylglycinester und dessen Homologe 1546; über eine Umlagerung der Phthalimidoketone 1547.
- Gabutti, Emilio. Einwirkung des Chlors auf die Chloressigsäuren 632; Bromalacetat, Chlorid und Bromid des Acetylbromals 770.
- Gaebler, G. Bestimmung des Wismuts in organischen Wismutverbindungen 266; Bestimmung des Wismuts in Bismutum subgallicum 267; Zusammensetzung des Crurins 1539.
- Gärtner, A. Eintritt von Kohlenoxyd in die Zimmerluft bei Benützung von Gasöfen und Gasbadeöfen 297.
- Gahl, R. Studien zur Theorie der Dampfdrucke 22.
- Gailhat, S. Gasanalytische Bestimmung der Nitrite bei Gegenwart von Nitraten oder anderen löslichen Salzen 239.

- Gallien, L. Über die Analyse der Milch 727.
- Gallinek, A. Über Amidomethylnaphtimidazolsulfosäure 1498; Herstellung schwarzer Farbstoffe auf der Faser mit substituierten Amidonaphtimidazolen 1499.
- Galt, Alexander. Wärmeentwicklung bei Bildung von Metallegierungen 40.
- Gamber, Oswald. Verbesserung an der Spritzflasche mit Bunsenventil 172.
- Gandourine, Waldemar. Herstellung von weißen oder farbigen Reservan unter Paranitrilanilinrot mittels kaustischer Alkalien 1638.
- Gans, L. s. Zaloziecki 543.
- Garben, E. s. Besthorn 1081, 1541.
- Gardner, J. Addyman. Über Bromderivate der Pyrocampaensäure 687.
- Garnier, L. u. L. Michel. Einfluß der Glucose auf die Bestimmung des Harnstoffs mit Hypobromit 890.
- Garrard, C. O. Zersetzungsspannung geschmolzener Salze 123.
- Garrard, C. O. u. E. Oppermann. Zur Frage nach der Hydratation gelöster Substanzen 14.
- Garrett, Frederic Charles u. John Armstrong Smythe. Die Basen, die im schottischen Schieferöl enthalten sind 1520.
- Gasselin. Bestimmung des Kalkes im Wasser 387.
- Gassner, Hermann. Verfahren zur Erzeugung erhöhten Glanzes auf mercerisierten Textilstoffen 1373.
- Gatzsche, Franz. Verfahren zur Herstellung von Linoleumteppichen mittels einer Leim und Wachs enthaltenden Masse 762.
- Gaus, V. Einfluß von Neutralsalzen auf die Tension des Ammoniaks in wässriger Lösung 229.
- Gautier, Armand. Gasabsorptions- und Waschapparat 155; Öfen für konstante, beliebig zu regulierende Temperaturen 158; brennbare Gase der Luft: Meerluft. Gegenwart von freiem Wasserstoff in der Atmosphäre 184; brennbare Gase der Atmosphäre, Stadtluft 185; Ursprung des Wasserstoffs in der Atmosphäre 185; über die Natur der in der Pariser Luft aufgefundenen brennbaren Gase 185; Grenzen der Verbrennbarkeit von Wasserstoff und stark mit Luft verdünnten Kohlenwasserstoffen durch glühendes Kupferoxyd 187; normales Vorkommen und Lokalisierung des Arsens in den Organen der Tiere 255; Verbreitung, Ausscheidung und Ursprung des Arsens bei Tieren 255; Apparate aus geschmolzenem Quarz 316.
- Gazzolo, F. H. s. Jackson 1084.
- Geelmuyden. Die reduzierende Wirkung des Calciumcarbids 284.
- Geiger, M. Angriffsgeschwindigkeit der Säuren in organischen Lösungsmitteln 138.
- Geigy, Joh. Rud. u. Co. Verfahren zur Darstellung von Hydrocyanarbondiphenylimid aus Thiocarbanilid 1030; Verfahren zur Darstellung eines Thioamids von der Formel  $(C_6H_5NH)C(NC_6H_5)CSNH_2$  1034; Darstellung von Isonitrosoäthyldiphenylamin 1061; Darstellung von Farbstoffen aus o-Chlormonäthyl-(methyl)-p-amido-m-tolylaldehyd 1128; Darstellung von Isatin 1464; Darstellung von  $\alpha$ -Isatinanilid 1464, 1465; Darstellung von gelben Farbstoffen der Stilbenreihe 1637; Erzeugung von Azofarbstoffen auf der Baumwollfaser unter Anwendung von Harzseife 1638.
- Geisler, Joseph F. Bestimmung von Fett in veräußter kondensierter Milch 736.
- Geitel, A. O. u. G. van der Want. Über das Japanwachs 685.
- Gentzsch, Adolf. Verfahren zur Herstellung eines Guttaperchaersatzes 1342; Verfahren zur Erhöhung des Schmelzpunktes von Harzen 1346; Verfahren zur Erhöhung des Schmelzpunktes von Wachsarten und Teeren 762.
- Genvresse, P. Über einen neuen Terpenalkohol und seine Derivate 1316.
- Georgesco. Schwefligsäureäther der aromatischen Reihe 1065.
- Georgievics, G. v. Zur Kenntnis der gefärbten Rosanilinbase und ihrer Färbungen 1130; über die Azofarbstoffe aus  $\beta$ -Naphthol und den Monosulfosäuren des  $\alpha$ -Naphthylamins 1623.
- Georgievics, G. v. u. L. Springer. Zur Kenntnis des Oxydationsprozesses. I. Oxydation von Indigo durch  $CrO_3$  bei Gegenwart von Oxalsäure 1467; Verhalten der aus  $\beta$ -Naphthol und den Monosulfosäuren des  $\alpha$ -Naphthylamins erzeugten Azofarbstoffe gegen Schafwolle 1625.
- Gérard, E. s. Abelous 998.
- Geret, Ludwig s. Hahn 1732.
- Gerilowski, Dimitar W. Über Syn-diazotate aus p-Bromdiazobenzolsulfosäure 1604.
- Gerin, F. s. Vignon 843.

- Gernez, D. Dämpfe der zwei Modifikationen des Mercurijodids und Umwandlungstemperatur derselben 493.
- Gerock, Ferrisalicylat als Indikator für Acidimetrie 147.
- Gerock, J. E. Nachweis von Salicylsäure in Gegenwart von Citronensäure 1164.
- Gerstmann, Heinrich. Bestimmung des absoluten Gewichtes der Moleküle nebst Beschreibung eines neuen Kalorimeters 39.
- Gesché, Louis. Einwirkung von Ätzkali auf Dypnon 1262.
- Gesellschaft für chemische Industrie in Basel. Darstellung violettbrauner, direkt färbend. Schwefel-farbstoffe 1562; Darstellung chlor-echter Baumwollfarbstoffe aus  $\alpha, \alpha'$ -Naphtacetol- $\beta, \beta'$ -disulfosäure 1637.
- Gessard, C. Über Tyrosinase 1725.
- Getman, F. H. Neue Vorrichtung zum Trocknen von kristallisierten Salzen 161.
- Geuther, Th. Über eine Modifikation der Welmanschen Reaktion 749.
- Ghigi, F. s. Fascetti 746.
- Gibson, Harriet Winfield s. Vulte 754.
- Giemsa, G. Über einige Verbindungen des Glucuronsäurelactons 713.
- Giesel, F. Über radioaktives Baryum und Polonium 63; über radioaktive Stoffe 64.
- Gigli, T. Explosion eines Acetylen-gasometers 290.
- Gilardoni, H. s. Lapique 1696.
- Gilbody, A. W., W. H. Perkin jun. u. J. Yates. Über Brasilin 1360.
- Gildemeister, M. s. Hermann 100.
- Gill, Augustus H. u. Walter O. Adams. Über Hübls Jodmethode bei der Öl-analyse 747.
- Gillot, H. Über die Zersetzung des neutralen Ammoniumoxalats 667; über den Gang der Inversion der Saccharose durch Mineralsäuren in bezug auf die Natur und die Intensität der Lichtstrahlen 820; Experimentaluntersuchungen über die Hydrolyse und Nutzbarmachung der Raffinose 826.
- Giorgis, G. u. U. Alvisi. Natürliche und künstliche Puzzolane 325.
- Girard, Alexandre. Bestimmung des Goldes in tellur- und schwefelhaltigen Mineralien 507.
- Girard, J. Unterscheidung von Blei- und Silbersalzen durch Natriumthio-sulfat 471; zur Kupferbestimmung 475.
- Gladstone, J. H. Über den Mangel an Übereinstimmung in der Einwirkung von Kupfernickellegierungen auf Salpetersäure 481.
- Gladys, Thaddée. Verfahren zur Gewinnung von Kaliumbitartrat aus Weinrückständen 698.
- Glasenapp, M. Theoretische Erörterungen über Kalksandsteinfabrikation 326.
- Glaser, L. Die elektrolytische Ausfällung von metallischem Blei aus Lösungen und die Bleischwamm-bildung 467.
- Glatzel, B. Bestimmung von Absorptionskoeffizienten im ultravioletten Spektralgebiet 46.
- Gley, E. u. P. Bourcet. Gegenwart von Jod im Blute 1695.
- Glock, Gustav. Darstellung von Salpetersäure unter Vermeidung der Bildung von Bisulfat 240; Verfahren zur Darstellung von Cyankalien aus Formamid bzw. Ammoniumformiat 308; Verfahren zur Darstellung von Methylalkohol und Formaldehyd durch Oxydation von Methan 581.
- Gloess, Paul. Das Luteol, ein neuer Indikator, verglichen mit anderen 147.
- Glücksman, C. Einwirkung von Denigès Acetonreagens auf die Terpene 1320.
- Gockel, A. Zur Frage nach dem Zersetzungspunkt wässerig. Lösungen 102; Beziehungen zwischen Polarisat-ion und Stromdichten in festen und geschmolzenen Salzen 124.
- Godshall, L. D. Das Probieren von kupferhaltigen Materialien auf Gold und Silber 508.
- Göckel, Heinrich. Ein in allen Lagen zu gebrauchender Hahn mit Quecksilberdichtung 174; Glashahn mit Universalquecksilberdichtung 174; Kolben zur Kohlenstoffbestimmung in Stahl und Eisen 179.
- Göhlich, Wilh. Eisenbestimmung in hochprozentigem Ferrum oxydatum saccharatum 422.
- Götzl, Albert s. Morpurgo 751.
- Goldberg, E. G. s. Speransky 118.
- Goldberg, Paul. Einige Derivate des o-Xylalptalids 118.
- Goldberg, P. s. Edinger 956.
- Goldberger, Paul. Anwendung der reduzierenden Wirkung hydroschwefliger Säure 972.
- Goldschmidt, Carl. Reaktionen des Formaldehyds 766; Einwirkung von Formaldehyd auf Monomethylanilin 1009; Einwirkung von Formaldehyd auf Säureanilide 1022; ein neues Gichtmittel 1534.



- Goldschmidt, Franz. Leitvermögen wässriger Ammoniaklösungen 229.  
 Goldschmidt, H. Die Reaktionsgeschwindigkeit bei elektrolytischen Reduktionen 138.  
 Goldschmidt, Heinrich u. Gustav Keppeler. Dynamische Untersuchungen über die Bildung der Azofarbstoffe 1618.  
 Goldschmidt, Heinrich u. Lazar Osan. Zur Kenntnis des Acetessigesters 658.  
 Goldschmidt, M. Verfahren zur Darstellung von Oxalsäure 666.  
 Goldschmidt, Max s. Wislicenus 1023.  
 Goldschmidt, Th. Verfahren zur Darstellung von Phosphorsäureanhydrid 248; Herstellung von geschmolzenem regulinischem Chrom 438.  
 Goldstein, E. Über die Phosphoreszenz anorganischer chemischer Präparate 52.  
 Gomberg, M. Diazocoffein 917; ein Beispiel von dreiwertigem Kohlenstoff 954; Darstellung des Triphenylchlormethans 960.  
 Gomes, J. P. Bitumen aus Libollo 546.  
 Gonnermann, H. Homogentisinsäure, die farbebedingende Substanz dunkler Rübensäfte 1190.  
 Gooch, F. A. u. Julia C. Morris. Jodometrische Bestimmung von Arsen-säure 262.  
 Gordin, H. M. Über die Alkaloide von *Ceanothus americanus* 1414; Anwendung der modifizierten alkalimetrischen Methode auf die Wertbestimmung des Opiums und anderer alkaloidhaltiger pharmazeutischer Drogen und Präparate 1430.  
 Gordin u. Prescott. Extraktion und Bestimmung von Colchicin 1422.  
 Goret, Maurice. Zusammensetzung des Sameneiweißes des amerikanischen Bohnenbaumes (*Gleditschia triacanthos* L., Leguminosen) 817.  
 Gorni, F. s. Bruns 31, 32.  
 Gostling, Mildred s. Fenton 1442.  
 Goto, Motonosuke. Über die Lösung der Harnsäure durch Nucleinsäure und Thyminsäure 1693.  
 Gotsch, F. s. Kuncell 958.  
 Gotthelf, August Henry. Eine neue Synthese in der Chinazolingruppe 1575.  
 Gotthelf, August Henry s. Bogert 1576.  
 Gottschalk, V. H. s. Allen 399.  
 Gottsche, Oskar s. Fittig 1213.  
 Goulding, Ernest s. Dunstan 578.  
 Gourevitz, S. s. Graebe 1192.  
 Goutal s. Carnot 408.  
 Gouy. Elektrokapillarfunktion wässriger Lösungen 98; elektrokapillare Erscheinungen in Mischungen und über die elektrokapillare Viskosität 99; Theorie der elektrokapillaren Erscheinungen 99; Einwirkung des Wassers auf Mercurousulfat 495.  
 Graebe, C. Konstitution der Chrysen-säure 1163; über die technische Dichlorphtalsäure 1191; über Esterbildung in der Phtalsäuregruppe 1192; über Euxanthinsäure 1519.  
 Graebe, C. u. S. Gourevitz. Über die 3,6-Dichlorphtalsäure 1192.  
 Graebe, C. u. F. Hönigsberger. Über die Oxydationsprodukte des Chrysens 1303.  
 Graefe, Edmund s. Eckardt 379.  
 Grandis, V. u. C. Mainini. Über eine Farbenreaktion, welche gestattet, die in den Organen sich absetzenden Kalksalze nachzuweisen 388.  
 Granger, Albert und Gaston Didier. Über ein Nickelarsenid 426.  
 Grassberger, R. s. Schattenfroh 635.  
 Grassi, G. u. F. Schiavo-Leni. Einwirkung von Methylenchlorhydrin auf die aromatischen Amine 996.  
 Grassi, G. u. G. Tomarchio. Über die bei der Oxydation der Bisdi-hydro-santinsäure erhaltene Bis-p-dimethyl-o-carbozimsäure und Bisdimethyl-phtalsäure 1218.  
 Grassini, R. Über eine neue Farbenreaktion des Alkohols 579; amyloxanthogensaures Natrium in der quantitativen Analyse 762.  
 Gray, Andrew u. James J. Dobbie. Beziehung zwischen den elektrischen Eigenschaften und der chemischen Zusammensetzung des Glases 324.  
 Gray, Andrew u. Edward Taylor Jones. Über die Veränderung des Widerstandes im Eisen, die durch Magnetisierung erzeugt wird 405.  
 Gray, Andrew, Vincent L. Blyth u. James S. Dunlop. Über die Wirkungen von Temperaturänderungen auf die Elastizitäten und die innere Reibung von Metalldrähten 29.  
 Gray, Thomas. Synthesen mit Acetyl-aceton 715.  
 Gregor, Adalbert. Beiträge zur Physiologie des Kreatinins 883.  
 Gregor, Georg s. Wender 1328, 1335.  
 Greimer, Karl. Giftig wirkende Bor-gineenalkaloide 1424.

- Greshoff, M. Über das Echinopsin, ein neues kristallinisches Alkaloid 1427; Phytochemische Studien. I. Über die Verbreitung der Alkaloide in der Familie der Kompositen 1427.
- Griesheim, Chemische Fabrik. Verfahren zur Reinigung von Rohätzalkalilaugen durch Diffusion 358.
- Griffin, Martin L. Bestimmung von Schwefeldioxyd in Sulfiten und Thio-sulfaten mittels Jod 216.
- Griffith, B. W. s. Procter 446.
- Griffiths, A. B. Über den Farbstoff von *Echinus esculentus* 1864; der grüne Farbstoff von *Amanita muscaria* 1359.
- Griffiths, A. B. u. F. W. Warren. Die Zusammensetzung des Orangefarbstoffs von *Uraster rubens* 1366.
- Griggner, A. Apparat zur Entwicklung von trockenem Salzsäuregas 153.
- Grignard, V. Über einige neue metallorganische Verbindungen des Magnesiums und ihre Verwendung zur Synthese von Alkoholen und Kohlenwasserstoffen 1122.
- Grigorowitsch, P. Synthese der  $\alpha$ -Methyl- $\beta$ -p-isopropylphenylenäthylmilchsäure 1178.
- Grindley, John H. Experimentelle Untersuchungen über das thermodynamische Potential des überhitzten Dampfes 7.
- Griveau. Über das Chlorobromüren des Goldes nach Grollet 504.
- Grober, J. A. Quantitative Zuckerbestimmung mit dem Eintauchrefraktometer 893.
- Groeneveld, A. s. Dieckmann 661.
- Groneberg, M. Über Benzylidenderivate des Triaminodiphenylamins 1232.
- Gronower, A. s. Partheil 1432, 1666.
- Gross, C. F., E. J. Bevan u. J. S. Remington. Verdauung und Assimilation von Pentosen und Furfuroiden 806.
- Grossmann, Jakob. Verfahren zur Darstellung von schwer löslichen bzw. unlöslichen Hydrosulfiten 215; Herstellung einer Indigohydrosulfitküpe 1468.
- Grossmann, S. u. St. v. Kostanecki. Über das 4-Oxyflavon 1516.
- Grote, K. Steinzeugkühl-schlangen 164.
- Grothe, W. Anilide von Alkylsulfonessigsäuren 1021; Einwirkung von Kaliumsulfhydrat, Kaliumcyanid und Kaliumrhodanid auf Chloracetyl-anilide 1026.
- Gruber, Max s. Buchner 1704.
- Grueber, v. Die einheitliche Nomenklatur chemischer Reagenzien 140.
- Grünhut, L. u. Severin H. B. Riiber. Bestimmung des Rohrzuckers in der kondensierten Milch 729.
- Grützner, B. Über Verunreinigungen in offiziellen Eisenpräparaten 418; Sirupus ferri jodati 419; über eine Doppelverbindung des Silberfluorids mit Fluorammonium 499.
- Grunmach, Leo. Experimentelle Bestimmung von Kapillaritätskonstanten kondensierter Gase 10.
- Grusinow, A. Veränderung in der Zusammensetzung flüssiger Luft beim Verdampfen 189.
- Guareschi, Icilio. Ein neues Trimethylpyridin 1530.
- Günther u. Thierfelder. Weitere Untersuchungen zur Frage der spontanen Milchgerinnung 730.
- Günther, T. Scheidetrichter für forensische, chemische und andere Zwecke 173.
- Günzburg, Ury v. Verfahren zum Gerben mit Aluminiumsulfat 402; Verfahren zum Gerben mittels Aluminiumsulfats 1382.
- Guerbet, M. Über die Santalene 1325; Zusammensetzung des ostindischen Sandelholzöles 1337; über die Santalole 1338.
- Guérin, G. Über ein Unterscheidungsmerkmal des Eieralbumins der Serine und der Serunglobuline 1685.
- Gueroult, Georges. Zur Bestimmung des Bleis in blei-kupferhaltigen Mineralien mit kalkhaltiger Gangart 469.
- Guess, H. A. Die Kleberbestandteile von Weizen und Mehl und ihre Beziehung zu den brotbildenden Eigenschaften 1720.
- Guglielmo, G. Einige neue Aräometer mit totaler Immersion, mit veränderlicher Neigung und für Reflexion 150; einige Mittel zur Verbesserung und Vermeidung des Kapillaritätsfehlers bei den Aräometern mit konstantem Gewicht und konstantem Volum und über einige neue Formen derselben 150; Apparat zur Bestimmung der Dichte und der Masse minimaler Mengen eines festen Körpers 151.
- Guichard, Marcel. Einwirkung von Wasserdampf und Mischungen von Wasserdampf mit Wasserstoff auf Molybdän und seine Oxyde 448; über das blaue Molybdänoxid 448; über ein neues kristallisiertes Molybdänoxid 452; über die Sulfide des Molybdäns 452.
- Guigues, P. Untersuchungen über die Löslichkeit des weißen Scammoniumharzes in Äther 1354.

- Guillemonat, A. s. Charrin 832.
- Guillot. Eine Schnellmethode zur Untersuchung von Milch 727.
- Guldberg, O. M. Das Volum der Molekel 5.
- Gulewitsch, Wl. Einwirkung von Ammoniumcyanid auf Aceton 787; zur Frage nach dem Chemismus der vitalen Harnstoffbildung 882.
- Gulewitsch, Wl. u. S. Amiradžibi. Über das Carnosin, eine neue organische Base des Fleischextrakts 1683.
- Gulewitsch, Wl. u. A. Jochelesohn. Zur Frage nach dem Chemismus der vitalen Harnstoffbildung 883.
- Guntz und Féréé. Amalgame von Natrium und Kalium 357.
- Gurwitsch, Alexander s. Stransky 542.
- Gustavson, G. Beschleunigungen bei der Reaktion zwischen Brom und Trimethylen 553; Einfluß der Bromwasserstoffsäure auf die Geschwindigkeit der Reaktion zwischen Brom und Trimethylen 554; Einwirkung des Broms auf Trimethylen unter verschiedenen Bedingungen 555; Einwirkung des Broms auf Dimethyl-1,1-trimethylen 557; über die Reaktion zwischen Dimethyltrimethylen und Brom 557.
- Gutbier, A. Über Thio-N-methylpyridon und Chinolon 1527.
- Gutensohn, Adolf. Verfahren zur Herstellung reiner Kristalle von basischem Kupferoxyd 486.
- Guthe, K. E. s. Carhart 111.
- Guthrie, Tom s. Fittig 709.
- Guttmann, Oscar. Saug- und Blasapparat für saure Gase 157; Stabilitätsproben für Schießbaumwolle und rauchloses Pulver 849.
- Guye, Ph. A. u. E. Aston. Über das Drehungsvermögen der aktiven Valeriansäure 636.
- Haaren, A. van s. Partheil 1308.
- Haarmann u. Reimer. Kondensation von Citral und Aceton 1249; Verfahren zur Zerlegung des Jonons in  $\alpha$ - und  $\beta$ -Jonon 1249.
- Haas, Louis s. The Vidal Fixed Aniline Dyes Limited 1133.
- Haase, E. s. Claissen 659, 660.
- Haasy, v. s. Hempel 310.
- Haber, F. Graphische Thermodynamik elektrochemischer Prozesse 41; über Wasserstoffsuperoxyd, Autoxydation und die Gaskette 102; über eine von H. Luggin angegebene Anordnung des Gefälldrahtes für Polarisationsmessungen 166; Vorführung neuer Widerstände von W. C. Heraus 166; über die Autoxydation I 190; zur Bestimmung von Benzol und Äthylen im Leuchtgas 279; über die löslichen Alkalisalze des Eisenoxys und der Eisensäure 416; elektrolytische Reduktion von Nichtelektrolyten 970; über die elektrolytische Reduktion der Nitrokörper 972.
- Haber, F. u. F. Bran. Über die Autoxydation II und Nachtrag 190.
- Haber, F. u. C. Schmidt. Über den Reduktionsvorgang bei der elektrischen Reduktion des Nitrobenzols 971.
- Habermann, J. u. R. Ehrenfeld. Über Proteinstoffe 1666.
- Hackhofer, Theodor. Über ein Aldol und Glycol aus Benzaldehyd und Propionaldehyd 1230.
- Haussermann, C. Elektrolyse der Alkalichloridlösungen in der industriellen Praxis 359; zur Kenntnis der tertiären aromatischen Amine 1055.
- Haussermann, C. u. Alb. Sigel. Zur Kenntnis der Überchlorsäure 209.
- Hafner, B. Zur Glycyrrhizinbestimmung im Succus liquiritiae 1390; Prüfung von Succus liquiritiae 1391.
- Hafner, B. u. W. Kreissel. Zur Prüfung des Kreosots 1071.
- Haga, Tamemasa s. Divers 234, 235.
- Hagemann, G. A. Über Volumänderungen bei chemischen Prozessen der festen und flüssigen Elemente 28.
- Hagen, W. s. His 899.
- Hagenbach, A. Elektrolytische Leitung in Gasen beim kritischen Punkte 76.
- Hahn, Martin. Chemische Vorgänge im zellfreien Gewebssaft von Arum maculatum 1718.
- Hahn, Martin und Ludwig Geret. Über das Hefeendotrypsin 1732.
- Hahn, O. s. Bredig 165.
- Hall, A. D. Zur Untersuchung des Kreosots 1070.
- Hall, E. J. s. Miller 462.
- Hall, Harold s. Kipping 950.
- Hall, Robert W. Gründe des Gewichtsverlustes des Handelsplatins beim Erhitzen unter gewissen Bedingungen 512.
- Haller, A. Verfahren zur Verarbeitung von gewonnenem Holzöl 757; Darstellung der  $\beta$ -Alkyl- $\alpha$ -cyanaceton-säureester,  $\text{CH}_3 \cdot \text{COR} = \text{C}(\text{CN}) \cdot \text{CO}_2 \text{C}_6\text{H}_5$ , isomer mit den Acetoalkyloxycyanessigestern;  $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CR}(\text{CN}) \cdot \text{CO}_2 \text{C}_6\text{H}_5$  879; über eine neue Reaktion, welche gewisse aromatische Aldehyde

- gegenüber Natriumborneol zeigen 1222.
- Haller, A. u. G. Blanc. Synthese der Campholsäure mittels der Campher-säure 643; Synthese des  $\alpha$ -Dimethyl- $\beta$ -cyantricarballysäureesters und der  $\alpha$ -Dimethyltricarballysäure 711; über die  $\beta$ -Phenyl- und  $\beta$ -Benzyl- $\beta$ -alkyloxy- $\alpha$ -cyanacrylsäureester 1203.
- Haller, A. u. J. Minguin. Einwirkung von Bromwasserstoff auf  $\alpha$ -Benzyliden-campher, Monobrombenzylcampher, Benzyliden-campholsäure u.  $\alpha$ -Phenyl-oxyhomocampholsäure 1812.
- Haller u. P. Th. Müller. Über die Molekularvolumina einiger Campher-derivate 1305.
- Hallopeau, L. Über einige Eigenschaften der Parawolframate 456.
- Halpern, Jacob H. Über das Acet-aldol 776.
- Halphen, G. Beitrag zur Analyse von zuckerhaltigen Stoffen 800; Nachweis von Benzol in den regenerierten Alkoholen 946.
- Hamburger, H. J. Lipolytisches Ferment in der Ascitesflüssigkeit eines Menschen. Bemerkungen über die Fettresorption und über die angebliche lypolytische Funktion des Blutes 1709.
- Hamer, E. F. s. Procter 443.
- Hamy, Maurice. Bestimmung von Fundamentalphunkten im Spektrum 46.
- Hanamann, J. Vereinfachte Methode der Phosphorsäurebestimmung mittels Molybdänlösungen 254.
- Handy, James Otis. Volumetrische Bestimmung des Magnesiums 385.
- Hanfland, H. Trockenschränke und Brutschränke mit elektrischer Heizung 160.
- Hanike, E. A. Apparat zur Selbstregulierung des Verbrennungsprozesses in der organischen Analyse 534.
- Hantzsch, A. Einfluß der Nichtelektrolyten auf das Leitvermögen von Elektrolyten 88; über Jodstickstoff 236; Notiz zur Geschichte der Isonitro-körper 575; zur Kenntnis der Salze und Basen aus Triphenylmethanfarbstoffen 1129; zur Formel des Cotarnins 1424; zur Nomenklatur der Diazoverbindungen 1597; über einige Syndiazotate 1600; über die Natur der Diazohaloide 1601; Syndiazocyanide und Diazoniumcyanide 1603; Untersuchungen über die Spaltung der Diazoniumsalze 1607.
- Hantzsch, A. s. Engler 1600.
- Hantzsch, A. u. J. W. Blagden. Zur Reaktion von Diazoniumsalzen mit Cuproverbindungen 1608.
- Hantzsch, A. u. M. Kalb. Cotarnin-cyanid als Pseudosalz 1424.
- Hantzsch, A. u. M. Lehmann. Über Bisazoxyessigsäure, Bisazoxyethan und Hydrazineessigsäure 914.
- Hantzsch, A. u. G. Osswald. Über die Umwandlung von Farbbasen in Pseudoammonium-Hydrate, -Cyanide und -Sulfonsäuren 1356.
- Hantzsch, A. u. O. Silberrad. Über die Polymerisationsprodukte aus Diazoessigester 909.
- Hantzsch, A. u. J. S. Smythe. Zur Umlagerung von Bromdiazoniumchloriden in Chlordiazoniumbromide 1602.
- Hantzsch, A. u. A. Vagt. Über das sogenannte Diazoguanidin 915.
- Hanuß, Jos. Beiträge zur Frage des Ranzigwerdens der Butter 743; Quantitative Bestimmung der Aldehyde mittels Hydrazin 1222; Bestimmung des Vanillins neben Piperonal 1238.
- Hanuß, Jos. u. Alb. Stocký. Über die chemische Einwirkung der Schimmelpilze auf die Butter 744.
- Hardin, D. Über die Bildungsreaktionen der Safranine 1584; über die Reaktion der Bildung der Safranine 1585.
- Hardy, W. B. Eine vorläufige Untersuchung über die Bedingungen, welche die Stabilität irreversibler Hydrosole bestimmen 35; über den Mechanismus der Erstarrung in umkehrbaren Kolloidsystemen 36.
- Harker, G. Über die Alkaloide australischer Pflanzen 1407.
- Harkortsche Bergwerke und Chemische Fabriken. Verfahren zur Gewinnung reiner, insbesondere arsenfreier Salzsäure 206.
- Harlay, B. Bemerkungen, die sich auf die Einwirkung der Wärme auf Pepsin beziehen 1728; reagiert Pepsin auf Pepsin und Pankreatin oder wird es durch diese Fermente zerstört? 1728; das proteolytische Ferment der keimenden Samen 1732.
- Harnack, Erich. Über Indicanurie infolge von Oxal säurewirkung 895.
- Harpe, B. v. u. St. v. Kostanecki. Über das 3,3'-Dioxyflavon 1517.
- Harries, O. Über Citronellalacetal 588; Oxydation von Oximen ungesättigter Verbindungen 790.
- Harries, O. u. E. Klamt. Einwirkung von Rhodanessigsäure auf Phenylhydrazin 1558.
- Harries, O. u. Maurus Weiss. Über eine Darstellungsweise des Hydan-toins 882.

- Harrison. Primärelement 111.  
 Harrison, J. Bristowe P. s. Richmond 731.  
 Hart, F. Zur Chemie des Portlandcements 327.  
 Hartley, Walter Noël u. James J. Dobbie. Die Absorptionsspektren von Ammoniak, Methylamin, Hydroxylamin, Aldoxim und Acetoxim 523; ultraviolette Absorptionsspektren einiger Kohlenstoffverbindungen mit geschlossener Kette 926; spektrographische Studien über Tautomerie. Die Absorptionskurven der Dibenzoylbernsteinsäureäthylester 1211; die Kurven der molekularen Schwingungen des Benzantialdoxims und des Benzynaldoxims 1228.  
 Hartley, W. N., J. J. Dobbie u. P. G. Paliatseas. Studie über die Absorptionsspektren des o-Oxycarbanils und seiner Alkylderivate mit Bezug auf Tautomerie 1035.  
 Hart-Smith, James s. Forster 857.  
 Hartwell, John B. s. Browning 424.  
 Hartwich, C. u. E. Dünninger. Über eine als Jaborandi in den Handel gekommene Alcornocorinde und über Alcornocorinden im allgemeinen 1386.  
 Harvey, A. W. s. Pope 1005, 1028.  
 Hasselacher, Franz. Darstellung von citratlöslichen Alkalicalciumphosphaten 249.  
 Hatfield, H. Stafford. Eine neue Form eines Wasserbadregulators 161.  
 Hauke, Rudolph. Über Myrrha 1354.  
 Haupt, Ferd. s. Röhr 759.  
 Hauser, M. s. Herzig 1119.  
 Hauser, O. u. L. Vanino. Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Bleisuperoxyd 471; über Doppelsalze des Wismutchlorids mit einigen organischen Basen 991.  
 Hausmann, Walther. Über die Verteilung des Stickstoffs im Eiweißmolekül 1670.  
 Hauser s. Cathelineau 1329.  
 Hawliczek, Joseph Ludwig. Verfahren zur Gewinnung von Aceton 786.  
 Haywood, J. K. Verfälschung und Untersuchung arsenhaltiger Insektengiftungsmittel 260, 261; Bestimmung von Glycogen und dessen relativen Mengen in den verschiedenen Teilen des Pferdefleisches 833.  
 Hazewinkel, J. J. Das Indican, dessen Spaltung (Indoxyl und Dextrose), das dabei wirkende Enzym (Analogon des Emulsins) 1392; ein neuer Indigo, dessen Analyse und die des Indigo rein B. A. S. F. 1486.  
 Hebebrand, A. Neue Dreiecke für Tiegel und Schalen 175.  
 Hedin, S. G. Über den Einfluß einer tierischen Membran auf die Diffusion verschiedener Körper 520.  
 Hédon, E. Über die Darmresorption von Zuckern 801.  
 Heffter, A. u. W. Feuerstein. Zur Kenntnis der Embelliasäure 1402.  
 Heiberg, Th. s. Cross 1063.  
 Heimrod, George W. s. Richards 480.  
 Heine u. Co. Verfahren zur Gewinnung des Santalols 1339.  
 Heinemann, Adolf. Bemerkungen zu Dr. Gustav Ullmanns Prüfungsmethode der in der Färberei verwendeten Gerbmaterien und der basischen Farbstoffe 1381; Beitrag zur Prüfung des Leimes 1706.  
 Heinrich, Gg. Über das magnetische Verhalten von Alkoholen 579.  
 Heinrichs, O. s. Busch 1596.  
 Heise, R. Methode zur vergleichenden Bestimmung der Lichtfärbungen von Kohlenwasserstofflampen und elektrischen Glühlampen 44.  
 Heizmann, G. s. Krafft 562.  
 Helfenstein, A. Die Anwendung des Faradayschen Gesetzes bei der Elektrolyse geschmolzener Salze 122.  
 Helfenstein, A. s. Lorenz 122.  
 Helle, J. s. Bertram 585.  
 Hellsing, Gustaf. Über das Chrysean 909.  
 Hellwig, Karl. Über einige komplexe Silbersalze 500.  
 Helmers, Otto. Verfahren zur Darstellung von wasserlöslichen Erdalkali- und Schwermetallsalzen der bei der Einwirkung von Schwefelsäure auf Mineralöle und ähnliche Kohlenwasserstoffe entstehenden Säuren, sowie der diesen löslichen Salzen entsprechenden freien Säuren 545; Verfahren zur Darstellung von wasserlöslichen Erdalkali- und Schwermetallsalzen der bei der Einwirkung von Schwefelsäure auf schwefelfreie Mineralöle, Harzöle und ähnliche Kohlenwasserstoffe entstehenden Säuren, sowie der diesen Salzen entsprechenden Säuren 545; Verfahren zur Herstellung von Oxydationsprodukten aus den gemäß Patent Nr. 112 630 erhaltenen Säuren 545; Verfahren zur Darstellung geruch- und geschmackloser Präparate aus den durch Einwirkung von Schwefelsäure auf Mineralöle und ähnliche Kohlenwasserstoffe gewonnenen Substanzen 545.  
 Hemmelmayr, Franz v. Über das Ononin (vorläufige Mitteilung) 1392.

- Hemmeter, John C. Vorkommen von proteolytischen und amylolytischen Fermenten im Inhalt des menschlichen Kotes 1681.
- Hempel, Walther u. v. Haasy. Darstellung von amorphem Silicium, Siliciumsulfid, Siliciumchlorid und von Sulfosilikaten 310.
- Hemptinne, Alexander de. Beeinflußt der Magnetismus chemische Reaktionen? 42; hat der Magnetismus einen Einfluß auf die Intensität der Phosphorescenz? 53.
- Hemsalech, G. A. Bandenspektrum des Aluminiums 395.
- Hénault, Octave Dony. Über die Synthese von organischen Substanzen auf elektrischem Wege 526, 573.
- Henckel-Donnersmarck, Graf Guido. Verfahren zur Darstellung von Celluloseestern 843.
- Henderson, Craig. Über die elektrischen Wirkungen bei der Verdampfung von Natrium in Luft und anderen Gasen 371.
- Henderson, Yandell. Ein Beitrag zur Kenntnis der Hexonbasen 874.
- Henke, A. s. Seubert 441.
- Henkel u. Co. Verfahren zur Herstellung von leicht löslichem Alkalisilikat 317.
- Henrich, Ferdinand. Über die negative Natur ungesättigter Atomgruppen 525; über das Nitrosoorcin 1111.
- Henriques, Robert u. Otto Mayer. Neue Methode zur Bestimmung des Gesamt- und des freien und des kohlensauren Alkalis in Seifen 758.
- Henry, Charles. Verfahren zur Reinigung von Petroleum 542.
- Henry, Louis. Über die Verbindungen mit einem Kohlenstoffatom und über einige Reaktionen des Methanals 768; über das Methyläthylketon 787; über die wechselnde Veränderlichkeit der Flüchtigkeit in der Reihe der normalen und primären Diamine 859; Bildung von Aminoalkoholen 864; über die Aminoalkohole 865.
- Henry, T. A. s. Dunstan 1392.
- Henze, Martin. Die geometrisch-isomeren  $\alpha$ -Methyl- $\beta$ -bromcrotonsäuren 639; Kondensation von Benzylcyanid mit Fumarsäureester 1155.
- Henze, M. s. Talbot 558.
- Henzold, Ottomar. Eine neue Reaktion auf Gelatine und Hausenblase 1707.
- Hepburn, G. G. Erzeugung von Azofarbstoffen auf der Faser unter Anwendung von wolframsauren Salzen 1637.
- Hepp, Eduard s. Fischer 1583, 1589.
- Heräus, W. C. Herstellung von elektrischem Widerstandsmaterial 166; neue Apparate aus Aluminium für die chemische Industrie 170; verbesserter Goochtiegel 174.
- Herbig, W. Verwertung der Abfallprodukte der Wollwäschereien 724.
- Hérissey, A. s. Bourquelot 817, 818.
- Hérissey, H. Über das Reservekohlehydrat des Samens von *Trifolium repens* 817.
- Hérissey, H. s. Bourquelot 819, 1390, 1719.
- Herlant, Léon. Untersuchungen über die Nucleinsäure aus unreifer Lachsmilch, aus Kalbthymus und aus Hefe 1693.
- Hermann, L. u. M. Gildemeister. Über die Eigenschaften und die Theorie des Kapillarelektrometers 100.
- Herold, W. s. Wolff 1664.
- Herting, Otto. Zur Untersuchung des bei der Ammoniakdarstellung abgetriebenen Wassers und des Gaswassers aus Zwickauer Kohle 280.
- Herz, W. Gleichgewichtsercheinungen bei der Verteilung einer Säure zwischen Ammoniak und schwer löslichen Metallhydroxyden 353; zur Kenntnis der Aluminate 401; Gleichgewichtsercheinungen bei der Verteilung einer Säure zwischen Zinkhydroxyd und Ammoniak 463; Gleichgewichtsercheinungen bei der Verteilung einer Säure zwischen Ammoniak und schwer löslichen Metallhydroxyden 464.
- Herz, W. s. Abegg 142.
- Herzig, J. u. F. Aigner. Studien über die Alkyläther der Phloroglucine. I. Zur Kenntnis der Monoalkyläther des Phloroglucins 1116.
- Herzig, J. u. M. Hauser. Studien über die Alkyläther der Phloroglucine. III. Zur Kenntnis der Äther des Dimethylphloroglucins 1119.
- Herzig, J. u. H. Kaserer. Studien über die Alkyläther der Phloroglucine. II. Über den Trimethyläther des Phloroglucins 1117.
- Herzig, J. u. J. Pollak. Studien über die Halogenderivate der Phloroglucine. II. Zur Kenntnis der Bromderivate der homologen Phloroglucine von K. Rohm 1115.
- Herzig, J. u. Franz Theer. Studien über die Alkyläther der Phloroglucine. II. Zur Kenntnis der Äther des Dimethylphloroglucins 1117.
- Herzog, J. s. Manchot 444.
- Herzog, O. u. O. Kruh. Über einige Kondensationsversuche von Isobuty-

- aldehyd mit aromatischen o-Aldehyden 1223.
- Hess, J. Elektrolytische Bleichanlage in Billingsfors, Schweden 120.
- Hess, W. H. Verfahren zur raschen gewichtsanalytischen Bestimmung von Kalk 387.
- Hess, W. H. s. Doolittle 632; s. White 945.
- Hess, W. H. u. R. E. Doolittle. Methoden zum Nachweis von „Prozess“- oder aufgefrischter Butter 739.
- Hesse, Albert. Über den Geruchssinn und die wichtigsten Riechstoffe 520; über ätherisches Jasminblütenöl 1333.
- Hesse, A. s. Curtius 863.
- Hesse, Ludwig. Die physiologische und therapeutische Bedeutung des Jodins 750.
- Hesse, O. Beitrag zur Kenntnis der Flechten und ihrer charakteristischen Bestandteile 1373, 1375.
- Hett, P. s. Ahrens 364.
- Heuberger, K. Zur Aufklärung der Aloëreaktionen 1938.
- Heuser, R. v. Über Elektrolyse ohne Elektroden 114.
- Hewitt, John Theodore. Beziehung zwischen der Konstitution und der Fluorescenz einiger Substanzen 924; Darstellung von Benzolazo-o-nitrophenol 1620.
- Hewitt, J. T. u. W. G. Aston. Die Bromierung des Benzolazophenols 1619.
- Hewitt, J. T. u. J. J. Fox. Nitrierung der Benzolazosalicylsäure 1621.
- Hewitt, John Theodore u. Bryan W. Perkins. Zur Kenntnis fluoreszierender Substanzen. Teil I. Die Nitroderivate des Fluoresceins 1214.
- Heycock, C. T. u. F. H. Neville. Gold-Aluminiumlegierungen 397.
- Heydweiller, Ad. Über Gewichtsänderungen bei chemischer und physikalischer Umsetzung 1.
- Heyn, E. Beurteilung des Roheisens nach dem Kleingefüge 407; Eisen und Wasserstoff 407; Theorie der Eisen-Kohlenstofflegierungen nach Osmond und Roberts-Austen 408; Kupfer und Sauerstoff 481.
- Hiepe, E. s. Tschirch 1395.
- Higgins, C. Longret. Darstellung einer genauen Normal säure 144.
- Hilberg, Emil. Elektrolytisches Verfahren zur Gewinnung von Metallen aus ihren Halogenverbindungen 847.
- Hildburgh, W. L. Neue elektrolytische Zelle zum Gleichrichten von Wechselströmen 168.
- Hildburgh, W. L. s. Morgan 168.
- Hildebrandt, Herm. Über einige Synthesen im Tierkörper 1535.
- Hilgard, E. W. Freie arsenige Säure im Pariser Grün 485.
- Hilger, A. Eine Methode der quantitativen Bestimmung der Apfelsäure 690; über den Farbstoff des Safrans 1867.
- Hilger, A. u. W. E. Dreifus. Über Tragant. Ein Beitrag zur Kenntnis des Pflanzenschleimes 838.
- Hill, Adolf s. Bamberger 962.
- Hill, Henry B. Über Nitromalonaldehyd 777; über 2,6-Diphenyl-4-nitrophenol und 2-Phenyl-4-nitrophenol 1093.
- Hillebrand, W. F. u. H. N. Stokes. Der relative Wert der Mitscherlich- und der Flußsäure-Methode zur Bestimmung von Ferrostein 412.
- Hillyer, H. W. Einwirkung von Pikrylchlorid auf Brenzkatechin in Gegenwart von Alkalien 1105.
- Hillyer, H. W. s. Cook 1075.
- Hinchley, J. W. Farbenphotographie: Der „Joly“-Prozeß 60.
- Hinds, J. I. D. Bestimmung von Kalk und Schwefelsäure nach der photometrischen Methode 142.
- Hinrichs, G. Über das wahre Atomgewicht von 10 Elementen, abgeleitet aus neueren Arbeiten 4; über die Zusammensetzung der Luft in der Vertikalen und über die Konstitution der oberen Schichten der Atmosphäre 188; das wahre Atomgewicht des Bors 268.
- Hinsberg, O. Zur Diagnose der primären und sekundären Aminbasen 851.
- Hirsch, H. Über malonesterartige Derivate der halogenierten  $\beta$ -Naphthochinone 1281.
- Hirsch, Louis. Bedrucktes Wollengewebe mit Beige- oder Vigoureux-effekt 1370.
- Hirsch, R. Zur Frage nach der Denaturierung des Alkohols für die Toilettenseifenindustrie 760; Nitrosulfosalicylsäure 1167.
- Hirsch, R. v. Störungen am kritischen Punkt von reinen Flüssigkeiten und Mischungen 10.
- Hirsch, Sylvain s. Fichter 690.
- His jun., W. u. W. Hagen. Kritische Untersuchungen über den Nachweis von Harnsäure und Purinbasen im Blut und in tierischen Organen 899.
- His jun., Wilhelm u. Theodor Paul. Physikalisch-chemische Untersuchungen über das Verhalten der Harnsäure und ihrer Salze in Lösungen 904; Verhalten und Reaktionen der Harnsäure und ihrer Salze 904.



- Hissink, D. J. Bildung und Umwandlung der Mischkristalle von Natriumnitrat und Kaliumnitrat und von Natriumnitrat und Silbernitrat 352.
- Hittorf, W. Über die Passivität der Metalle 108.
- Hladik, J. Zur Kenntnis der Alkalischensbestimmungen kleiner Blutmengen 1695.
- Hock, Karl. Über Tannopin 1384.
- Hodgkinson, W. R. u. L. Limpach. Methode zur Trennung der verschiedenen Isomeren im gewöhnlichen Handelsxylin 1002.
- Höft, H. Bemerkungen zu der Abhandlung von Dr. H. Timpe: „Gesetzmäßigkeiten in der Zusammensetzung der Kuhmilch“ 726.
- Höhn, Johann Bapt. Herstellung von Kautschuksurrogaten aus Ölen 1341.
- Hoehnel, M. Vorkommen von Dulcit in der Rinde von Evonymus artropurens 594; die Halogenderivate des Hexamethylentetramins 768; Nachweis des Quecksilbers 888.
- Hölken u. Co. Neuerung im Verfahren zum Färben mit Vidalschwarz und verwandten schwefelhaltigen Farbstoffen 1568.
- Hoepfner, C. Verfahren der Gewinnung von Zink aus zinkhaltigen Lauge 459.
- Höring, P. s. Liebermann 1219.
- Hof, H. s. Bredt 1147.
- Hofer, Hans. Elektrolyse von Diketonen und Ketonen 785.
- Hoff, E. Über direkte Einführung von Nitrogruppen in die Seitenkette aromatischer Aminbasen 993; Anhydrierung salpetersaurer Aminbasen zu Nitraminen (Diazosäuren) 994.
- Hoffmann, Berthold s. Ebert 90, 249.
- Hoffmann, P. Reaktionen von Antipyrin und Tolipyrin einerseits und von Amidoantipyrin, sowie Pyramidon andererseits 1485.
- Hoffmann-La Roche, F. u. Co. Verfahren zur Darstellung einer kristallisierten Guajacolsulfosäure 1107.
- Hofmann, K. A. Eisenpentacyanverbindungen 420; über das Mercarbid,  $C_2Hg_2O_4H_2$  920.
- Hofmann, K. A. s. Prandtl 789; s. Sand 551, 585.
- Hofmann, K. A. u. E. C. Marburg. Zur Kenntnis der Stickstoffquecksilberverbindungen 496.
- Hofmann, K. A. u. Julius Sand. Verhalten von Mercurisalzen gegen Olefine 550; Verbindungen von Äthylen und Allylalkohol mit Mercurisalzen 553.
- Hofmann, K. A. u. E. Strauss. Radioaktives Blei und radioaktive seltene Erden 64.
- Hofmann Nachf. Verfahren zur Darstellung von Salicylessigsäure 1202.
- Hofmeister, Franz u. Otto v. Fürth. Darstellung der Eisenverbindung der blutdrucksteigernden Substanz der Nebennieren 1733.
- Holborn, Ludwig u. Arthur L. Day. Über das Gasthermometer bei hohen Temperaturen 38; die Ausdehnung von Platin, Platiniridium, Palladium, Silber, Nickel, Eisen, Stahl und Constatan in hoher Temperatur 509.
- Holde, D. Die bei der Destillation der flüssigen Bitumina und der Pechstoffe erhaltenen Pechrückstände 547.
- Holde, D. s. Allen 725.
- Holde, D. u. J. Marcussen. Quantitative Reaktionen zur Unterscheidung der Petroleum- und Braunkohlenteerpeche von den pechartigen Rückständen der Fettdestillation 547; Unterscheidung und chemische Natur von dunklen, pechartigen Rückständen der Destillation von Erdölen, Fetten und Fettsäuren 548.
- Hollard, A. Neue Elektrode für Elektroanalysen 144; Analyse des Handelskupfers 478.
- Hollard, A. u. L. Bertiaux. Bestimmung des Arsens in Metallen und Legierungen 257.
- Holleman, A. F. Freiwillige Zersetzung der Thioschwefelsäure 215; Notiz zur Geschichte der Isonitrokörper 575; Studien über die gleichzeitige Bildung isomerer Substitutionsprodukte des Benzols 973, 974.
- Holleman, A. F. u. B. R. de Bruyn. Nitrirung des Nitrobenzols 976.
- Hollis, F. S. Das symmetrische Chlorid der p-Nitro-o-sulfobenzoesäure 1152.
- Holtschmidt, Wilhelm. Verfahren zur Gewinnung entfärbten Eiweißes aus Blut 1703.
- Holz, M. Die einheitliche Nomenklatur chemischer Reagenzien 140.
- Hoogewerff, S. u. H. Ter Meulen. Zur Kenntnis des Indicans 1391.
- Hopkins, Erasmus. Sodöl, Wollfett und Degras 717.
- Horn, D. W. s. Morse 395.
- Horsey, Emma. Verfahren zur Zubereitung von Kokos- und ähnlicher Faser als Ersatz für Roßhaar 845.
- Horsfall, Louis Hubert s. Perkin 1365.
- Houben, J. Zur Schmelzpunktbestimmung 141.
- Hougardy. Über das Albumin aus Ochsen Serum 1685.

- Howe, Jas. Lewis. Die achte Gruppe des periodischen Systems und einige ihrer Probleme 349.
- Howells, Vincent Allen s. Willgerodt 963.
- Howles, F. H., Jocelyn E. Thorpe u. William Udall.  $\beta$ -Isopropylglutarsäure und cis- und trans-Methylisopropylglutarsäure 681.
- Hubert, L. s. Fernbach 1731, 1732.
- Hudler. Neuerung an Generatorgasöfen 281.
- Hüfner, G. Über die gleichzeitige quantitative Bestimmung zweier Farbstoffe im Blute mit Hilfe des Spektrophotometers 1699.
- Hüttemann, Gottfried und Julius Zrzawy. Verfahren zur Herstellung eines Enthaarungsmittels 1382.
- Hugershoff, A. u. W. Chr. König. Einige isomere Acetylthioharnstoffe der Naphtalinreihe 1044; Verhalten der isomeren Acetylthioharnstoffe gegen Natronlauge 1044.
- Hugot, C. Über Stickstoffjodid 236.
- Hugot, Charles. Über die Einwirkung von Natriumammonium und Kaliumammonium auf einivie Metalloide 367.
- Hulett, George A. Über Kalibrierung einer Glasröhre und einige Kompressibilitätskoeffizienten 149; die Destillation von Amalgamen und die Reinigung des Quecksilbers 486.
- Hummel, John A. Eine Prüfung von Brown und Taylors offizieller Methode zur Erkennung von Butter 739.
- Hupfeld, Fr. Die Eisenerzeugung bei den Naturvölkern Afrikas mit besonderer Berücksichtigung der Eisenindustrie 403.
- Huppert s. Schütz 1726.
- Hurion, A. s. Parmentier 198.
- Hurtley, W. H. s. Chattaway 1023.
- Huyse, A. C. Mikrochemischer Nachweis des Kaliums, Rubidiums, Cäsiums, Indiums und von Thiosulfaten 358.
- Hyde, Henry St. John s. Sherman 253.
- Ibbotson, Fred. u. Harry Brearley. Analyse von Ferrosilicium und Silicium-Spiegeleisen 314; Bestimmung von Phosphor im Stahl 413; Trennung von Nickel und Eisen mit Ammoniak 414; Bestimmung von Molybdän in Stahl und Stahl erzeugenden Legierungen 415; Bestimmung von Mangan und Chrom in Wolframlegierungen 438; Trennung von Wolfram und Molybdän 453; Bestimmung von Wolfram im Stahl und in den zur Jahresber. f. Chemie für 1900.
- Stahlbereitung verwendeten Legierungen 453.
- Iglauer, Fritz s. Willstaetter 1411, 1412.
- Ikeda, K. Einfache Ableitung des van't Hoffschen Gesetzes vom osmotischen Druck 14; Ableitung der Reaktionsisotherme und Reaktionsisochore für Dissoziationsgemische 42.
- Imbert, Henri. Über die acidimetrische Bestimmung der Protocatechusäure 1189.
- Imbert, Henry u. A. Astruc. Über die Acidimetrie 145.
- Imbert, H. u. E. Badel. Ausscheidung des Natriumkakodylate durch den Harn nach Aufnahme auf gastrischem Wege 886.
- Imhoff, Paul. Verfahren zur Darstellung von Halogenwasserstoffsälen durch Elektrolyse 363.
- Immerwahr, Cl. Potentiale von Kupferelektroden in Lösungen analytisch wichtiger Kupferniederschläge 480; Berichtigung 480.
- Immerwahr, Cl. s. Abegg 499.
- Indemans, W. G. A. Kokosfett in Margarine und Butter 744.
- Ipatjew, Wl. Über die Reaktion von Nitrosylchlorid mit organischen Verbindungen, welche eine Doppelbindung enthalten 575; über Nitrosate 576.
- Ipsen, Karl. Ein weiterer Beitrag zum spektralen Blutnachweis 1697; über den Wert der Hämatinprobe für den forensischen Blutnachweis 1701.
- Irwin, W. Ablagerung von Naphtalin in Gas-, Haupt- und Anschlußrohren 952.
- Istrati, C. u. G. Oettinger. Über den reduzierenden und invertierbaren Zucker, welcher in den Maisstengeln enthalten ist 802.
- Ittner, Martin H. Eine Modifikation der Bunsenschen Vakuumpumpe 156.
- Itzig, Hermann s. Rosenheim 510, 703.
- Jablonski, Siegfried s. Willgerodt 1543.
- Jackson, C. Loring u. J. H. Derby. Ferrojodid 419.
- Jackson, C. Loring u. B. W. Fuller. Mitteilung über die Konstitution des Di-p-brombenzylcyanamids 1017.
- Jackson, C. Loring u. F. H. Gazzolo. Über einige aus Nitroverbindungen abgeleitete gefärbte Körper 1084.
- Jackson, H. Bildung von  $\alpha$ - und  $\beta$ -Acrose aus Glycolaldehyd 808.
- Jackson, W. u. E. M. Rich. Über die beim Trocknen eintretenden Ände-

- rungen der physikalischen Eigenschaften der Tone 324; die rationelle Tonanalyse 325.
- Jacob, Paul. Die Sulfonsäurederivate des p-Amido-m-oxybenzoesäuremethyl-esters (Orthoform) 1169.
- Jacobs, Charles Borrow s. Bradley 394.
- Jacobsen, E. Verfahren zur Geschmacksverbesserung unvergorener Auszüge aus Getreidemalz durch Behandlung derselben mit Wasserstoff-superoxydlösungen 602.
- Jacobson, P. u. A. Loeb. Notiz über Pentabrombenzol 961.
- Jacoby, Martin. Über die fermentative Eiweißspaltung und Ammoniakbildung in der Leber 1680; über das Aldehyde oxydierende Ferment der Leber und der Nebenniere 1724.
- Jacoby, Rich. s. Meyer 341.
- Jadin, F. Die Lokalisation des Myrosins und des Gummis bei der Gattung Moringa 1723.
- Jaekel, B. s. Pschorr 1095.
- Jaeger, W. u. St. Lindeck. Über das Westonsche Cadmiumelement. Bemerkung zu einer Veröffentlichung des Herrn Cohen 111.
- Jahn, Hans. Über den Dissoziationsgrad und das Dissoziationsgleichgewicht stark dissoziierter Elektrolyte 81, 82.
- Jahoda, R. s. Strache 281.
- Jakobi, Siegfried. Berichte über die Fortschritte der Farbenindustrie, Färberei, Druckerei usw. von Prof. Dr. Hugo Erdmann-Halle 1357; über die Erhöhung der Säureechtheit substantiver Färbungen durch Solidogen A. 1359.
- Jakowkin, A. A. Über den osmotischen Druck komplizierter Lösungen 14; Hydrolyse des Chlors 206.
- Jambon, L. Über einige Pentachlorphenolate 1078.
- Jambon, L. s. Barral 1077.
- Jannasch, Paul u. K. Biedermann. Fällung und Trennung des Kupfers in natronalkalischer Flüssigkeit durch Hydrazinsulfat oder Hydrazinchlorhydrat 476.
- Janson, Alfred v. Verfahren zur Darstellung von o-Chlor-o-nitrotoluol 974; Verfahren zur Darstellung von o-Chlor-o-nitrobenzylbromid 975; Darstellung von Chlorindigo 1469.
- Japp, Francis R. u. James Moir. Konstitution des Amarins, seiner angeblichen Dialkyl- und Diacetyl-derivate und des Isoamarins 1491; Isoamarin 1498.
- Jaubert, George F. Beiträge zur Darstellung der Naphtalsäure 1197; das Naphtopurpurin, ein Oxydationsprodukt des Naphtazarins 1286; über die Diazotierung des Safranins 1587.
- Jaumann, G. Zur Theorie der Lösungen 18.
- Jaworsky, W. P. s. Michailenko 679.
- Jean, Ferdinand. Ein abgeänderter Gang bei der Analyse der Schwefelammoniumgruppe 143; Bestimmung von Glycerin in Fetten und Seifen 589; Bestimmung der Milchsäure im Handelsprodukt 649; Bestimmung des Tannins und der Gallussäure 1201; die quantitative Bestimmung der Gerbsäure, Gallussäure, organischer und mineralischer Säuren in Gerbbrühen 1381.
- Jeancard u. Satié. Über Geraniumöle 1330; analytische Untersuchungen einiger Jasminöle 1333; Lavendelöle und die Ursachen der Veränderlichkeit ihres Estergehaltes 1333; über Neroli- und Petitgrainöl 1334.
- Jeans, J. H. Die Verteilung von molekularer Energie 2.
- Jensen, Orla. Studium über die Enzyme im Käse 746; Studien über die Enzyme im Käse (Referat von C. Momsen) 1729.
- Jensen, Orla s. Freudenreich 745.
- Jervis, Horace. Bestimmung von Mangan im Stahl 414.
- Jesser, Leopold. Bestimmung der Inversionsfähigkeit der Rohrzucker 820.
- Job, André. Apparat zum Messen von Gasentwickelungen bei konstantem Volumen 154; über die Oxydation der Kobalt- und Cersalze in alkalischer Lösung 341; über ein neues Prinzip des Urometers 890.
- Job, Robert und Charles T. Davies. Methode zur schnellen Bestimmung von Kohlenstoff im Stahl 276.
- Jochelson, A. s. Gulewitsch 883.
- Jochem, Emil. Einfaches Verfahren zur Überführung der Amidofettsäuren in die entsprechenden Monochlorfettsäuren 868.
- Jørgensen, Gunner. Einige jodometrische Untersuchungen 212.
- Jørgensen, S. M. Zur Konstitution der Platinbasen 515, 516.
- Jolles, Adolf. Neuartige Filter und deren Darstellung 173; Notiz über Glycocoll 870; schnelle und exakte Methode zum Nachweis von Quecksilber im Harn 887; einfache und zuverlässige Methode zur quantitativen Bestimmung des Quecksilbers im Harn 887; quantitative Bestimmung des

- Harnstoffe im Harn 889; Fällbarkeit der Harnsäure durch Chlorbaryum 891; einfache und zuverlässige Methode zur quantitativen Bestimmung der Harnsäure, sowie der Purinbasen (Alloxurbasen) im Harn 891; neue zuverlässige Methode zur Bestimmung der Harnsäure im Harn 891; Nachweis von Albumin im Harn 896; zur Kenntnis der Purinbasen 899; über eine quantitative Reaktion bei den Ureiden und Purinderivaten 900; Einwirkung von Jodlösungen und alkalischer Permanganatlösung auf Harnsäure 905; Oxydation der Hippursäure zu Harnstoff 1140; zur Kenntnis der Hippursäure 1140; Verfahren zur Herstellung einer eisenhaltigen Nucleinverbindung aus Blut 1894; Phosphometer, Apparat zur quantitativen Bestimmung des Phosphors im Blute für klinische Zwecke 1896; Fersan, ein neues phosphorhaltiges Nähr- und Kräftigungsmittel 1702.
- Jolles, Adolf u. Ferdinand Winkler, Beziehungen des Harns zum Bluteisen 887.
- Jones, Eduard Taylor s. Gray 405.
- Jones, Harry C. u. Victor Chambers. Über einige anormale Gefrierpunktniedrigungen, welche durch die Chloride und Bromide der alkalischen Erden hervorgerufen werden 389.
- Jones, Harry C. u. Arthur W. Smith. Lösungstension von Zink in Äthylalkohol 461.
- Jones, H. O. s. Fenton 625, 692.
- Jones, Walter. Über die Darstellung des Thymins 898.
- Jong, A. W. K. de. Einwirkung der Pyrotraubensäure auf ihr Ammoniumsalz 656; kristallographische und optische Eigenschaften der  $\alpha$ -Acetamidopropionsäure 871.
- Jorre, F. s. Foerster 359.
- Jory, E. Praktischer Apparat zur Darstellung von Arsentribromid 261.
- Joseph, Leonhard. Verfahren der elektrischen Behandlung von wachsendem Getreide bei der Malzbereitung 602.
- Josopait, A. Vorkommen von Form-aldehyd in Pflanzensaft 766.
- Jouard s. Berlemont 156.
- Jowett, Hooper Albert Dickinson. Ein neues Glucosid aus Weidenrinde 1394; Pilocarpin und die Alkaloide der Jaborandiblätter 1435; Konstitution des Pilocarpins 1436, 1437.
- Juckenack, A. Zur Kenntnis des fadenziehenden Brotes 1721; Untersuchung und Beurteilung der Teigwaren des Handels mit Berücksichtigung des Nachweises der künstlichen Färbung und der qualitativen und quantitativen Bestimmung von Ei-substanz in Mehlgaren 1721.
- Jüptner, H. v. Die Konstitution der Schlacken 329; Beitrag zur Lösungstheorie von Eisen und Stahl 409; zur Lösungstheorie von Eisen und Stahl 410; Eisen und Stahl vom Standpunkt der Phasenlehre 410; Beziehungen zwischen chemischer Zusammensetzung des Stahles und seinen mechanischen Eigenschaften 410.
- Jung, W. L. s. Schumacher 887.
- Jung. Über Fleischextrakt und Fleisch-pepton 1682.
- Junghahn, Alfred. Über die Sulfonsäuren der Acetyllyde 1028.
- Junghahn, Alfred u. Max Neumann. Über Amidoazobenzoltrisulfosäure 1615.
- Jungner, Ernst Waldemar. Ein primär wie sekundär benutzbares galvanisches Element mit Elektrolyten von unveränderlichem Leitvermögen 111.
- Kacer, F. s. Scholl 1039.
- Kaczmarkiewicz, E. s. Dabrowski 825.
- Kaehler u. Martini. Neues Wasserstrahlgebläse 157; modifizierte Sonnenscheinische Gasgebläselampe 159; Soxhlets Extraktionsapparat für Fettbestimmung in Flüssigkeiten 162; modifizierter Kjeldahlscher Stickstoffbestimmungsapparat 179.
- Kaess, Michael. Sterilisation von Wasser durch Jod, Chlor und Brom 199.
- Kafka, Emil s. Marbach 826.
- Kahlbaum, Georg W. A. Notiz über den Schmelzpunkt des Lithiums 369.
- Kahlenberg, Louis. Beziehung des Geschmacks saurer Salze zu ihrem Dissoziationsgrad 26, 27; Potentialdifferenzen zwischen Metallen in nichtwässrigen Lösungsmitteln 110; Elektrolytische Abscheidung von Metallen aus nichtwässrigen Lösungen 118.
- Kalb, M. s. Hantzsch 1424.
- Kalecsinsky, Alexander v. Einfacher Thermoregulator 161.
- Kalle u. Co. Verfahren zur Darstellung von Dimethyläthylcarbinolchloral 770; Darstellung eines Kondensationsprodukts aus p-Amidodimethylanilintheiosulfosäure und Dinitrochlorbenzol 1055; Darstellung von Trijod-m-kresol 1087; Verfahren zur Darstellung von Monojodthymol 1091; Verfahren zur Darstellung von Nitrosnaphtholdisulfo-

- säuren aus  $\alpha_1\alpha_2$ -Dinitronaphtalin- $\beta_2\beta_3$ -disulfosäure 1101; Verfahren zur Darstellung  $\alpha_1\beta_2\beta_3$ -Trioxynaphtalin 1120; Darstellung einer neuen Dinitro-o-chlorbenzoesäure 1145; Darstellung der Zimtsäureester von substituierten m-Kresolen 1158; Darstellung der m-Kresolester der kernsubstituierten Jodzimtsäuren 1159; Darstellung von Chloralamidobenzoessäureestern 1170; Darstellung von o-Nitrobenzaldehyden 1232; Darstellung von o-Chlorbenzaldehyd 1232; Verwendung des Indigo-salzes im Zeugdruck 1469; Darstellung schwarzer Baumwollfarbstoffe 1568; Darstellung eines Baumwolle direkt schwarz färbenden Farbstoffs 1569; Darstellung eines schwarzen substantiven Baumwollfarbstoffs 1574; Darstellung einer Oxy-carbonsäure des Phenylidihydrochinazolins 1576; Darstellung von Phenylidihydrochinazolin (Orexin) 1576; Darstellung primärer Azofarbstoffe unter Verwendung der Amidobenzylsulfonsäuren 1626; Darstellung von Polyazofarbstoffen aus Resorcin 1626; Verfahren zur Darstellung von Polyazofarbstoffen 1627; Darstellung von primären Disazofarbstoffen unter Verwendung von Amidonaphtoldisulfosäure K und Pikraminsäure 1630; Darstellung von substantiven Baumwollfarbstoffen aus p-Diamidodiphenylamin-o-monocarbonsäure 1630; Darstellung von primären Disazofarbstoffen 1634; über Chrompatentgrün 1635; Verfahren zur Herstellung von Jodoleiweißverbindungen 1704.
- Kamps, H. Wo liegt die untere Grenze des kritischen Punktes  $A_2$ ? 405.
- Kasanetzky, P. s. Petrenko-Kritschenko 1241, 1266.
- Kasansky, Alexander. Einwirkung von Bromwasserstoff auf Ricinoleinsäure und ihre Acetylverbindung 655; Einwirkung von Bromwasserstoff auf Ricinusöl-säure und ihr Acetyl-derivat 655.
- Kaserer, H. s. Herzig 1117.
- Kassner, Georg. Untersuchungen über die Orthoplumbate der Erdalkalien. IV. Über die Bildungsgeweise des Bleiperoxyds 471.
- Kastle, J. H. Über die Wirkung sehr niedriger Temperaturen auf die Farbe von Brom- und Jodverbindungen 210.
- Kastle, J. H. u. L. O. Beatty. Über die vermutete Allotropie des Phosphorpentabromids 246; über den Einfluß oxydierender Mittel auf die Reduktion von Mercurichlorid durch Oxalsäure 490.
- Kastle, J. H. u. A. L. Loevenhart. Über Lipase, das fettspalende Enzym und die Umkehrbarkeit seiner Wirkung 1723.
- Kattein, A. s. Rodewald 829, 830.
- Katz, Julius. Vereinfachung der quantitativen Zuckerbestimmung nach Allihn 801; zur quantitativen Bestimmung des Santonins 1194.
- Kauffmann, Hugo. Isomeriezahlen beim Naphtalin 922; einige noch wenig berücksichtigte Schlußfolgerungen aus der Atomtheorie 923; Untersuchungen über das Ringsystem des Benzols 925.
- Kaufler, Felix. Über den Einfluß der eintretenden Radikale auf die Tautomerie des Phloroglucins 1115.
- Kaupitz, W. Weinsäuregehalt in ein Jahr altem Succus Rubi Idaei und deren Nachweis im Bodensatz des Rohsaftes 698.
- Kay, William E. Notizen über den Gebrauch von Formaldehyd zum Calicodruck 1371.
- Kayser, E. Beitrag zur intracellulären Ernährung der Hefen 1715.
- Kayser, H. Normalen aus dem Bogen-spektrum des Eisens 405.
- Kebler, Lyman F. Notizen über Goldnatriumchlorid 509.
- Kedewy, Erich s. Biltz 578.
- Kegel, Ernst s. Möhlau 1622.
- Kehrmann, F. Über den Zusammenhang zwischen Konstitution der Hydrochinone und deren Tendenz zur Chinonbildung 1271; Beziehungen zwischen der Farbe und der Konstitution der Isomeren des Rosindulins 1579; über den Platzwechsel der orthochinoiden Doppelbindungen in den Azonium-körpern und dessen Ursachen. II. Mitteilung. A. Über Nitro- und Amino-flavinduline mit M. Stoffel. B. Über das Verhalten des 2-Nitrophenyl-naphtophenazoniums und des entsprechenden Amins gegenüber der substituierenden Wirkung der Aminbasen mit Ch. Valencien 1592.
- Kehrmann, F. u. Gregoire Barche. Über Synthesen von Oxazin- und Azinderivaten mittels Acetaminonaphtalinsäure 1553.
- Kehrmann, F. u. A. Denk. Über 5-Acetamino- $\beta$ -naphtochinon und die daraus erhaltenen Isorosinduline 1582.
- Kehrmann, F. und Otto Kramer. Darstellung und Umwandlungen des Isophenosafranins 1587.

- Kehrmann, F. u. F. Schaposchnikow. Über Farbstoffe der Thionin-Gruppe 1556.
- Kehrmann, F. u. M. Silberstein. Über das 13. Isomere des Rosindulins 1580.
- Kehrmann, F. u. G. Steiner. Konstitution der Naphtopikrinsäure vom Schmelzpunkt  $145^{\circ}$  1102; über das 12. Isomere des Rosindulins 1580; Konstitution des Isorosindulins Nr. 9 1581.
- Kehrmann, F. u. H. Wolff. Über 7-Acetamino- $\beta$ -naphtochinon 1284; über das 10. und 11. Isomere des Rosindulins 1579.
- Keller, Arthur. Organische Phosphorverbindungen im Säuglingsharn; ihr Ursprung und ihre Bedeutung für den Stoffwechsel 886.
- Keller, Edward. Über Selen und Tellur 224.
- Keller, Wilhelm. Verarbeitung von Zuckerabfall auf Alkohol 582; das Maischen von Kartoffeln und Melasse 825; welche ist die beste Gewinnung von Hefe in der Mais- und Getreidebrennerei unter Benutzung von Grünmalz? 1716.
- Kendrick, Arthur. Überführungszahl von Schwefelsäuregemischen aus Messungen am Bleiakкумулятор 221.
- Kenrick, F. B. s. Miller 180, 182, 183.
- Kentmann, L. Darstellung von Terpinhydrat 1323.
- Keppeler, Gustav s. Goldschmidt 1618.
- Keppich, Paul s. Lippmann 1263.
- Kern, Sergius. Nickelbromlegierungen 424.
- Kerp, W. u. W. Böttger. Zur Kenntnis der Amalgame 487.
- Kerschbaum, M. Über die aldehydischen Bestandteile des Verbenaöles und über Verbenon 775; Berichtigung 775; s. Tiemann 774.
- Kiesewalter, A. Explosion eines Acetylenzuges 291.
- Kikina, S. W. Über Nitro- und Amino-flavinduline 1590.
- Killing, C. Der weiße Beschlag an Rauchfängern und Cylindern der Gasglühlichtapparate und seine Beziehungen zum Glühkörper und Leuchtgas 280.
- Kinch, Edward. Der Ohlorgehalt des bei Cirencester gesammelten Regenwassers 198.
- Kingscote, Ernest. Verfahren zur Herstellung eines zum Ersatz von Holz, Eisen, Leder, Gummi u. dgl. geeigneten Stoffes 1385.
- Kinnicut, Leonard P. und George R. Sanford. Jodometrische Bestimmung von kleinen Mengen Kohlenstoffmonoxyd 297.
- Kippenberger, C. Bemerkungen zur quantitativen Ermittlung des Chloralhydrats und des Chloroforms in der gerichtlich-chemischen Analyse 587; Beiträge zur analytischen Chemie der Alkaloide. II. Das Ausschüttelungssystem der wässrigen Alkaloidsalzlösung 1404; Beiträge zur analytischen Chemie der Alkaloide. V. Die Anwendung von Gerbsäure zur Reinigung alkaloidartiger Rückstände in der gerichtlich-chemischen Analyse 1404; Beiträge zur analytischen Chemie der Alkaloide. I. Die maßanalytische Bestimmung der Pflanzenalkaloide durch Ermittlung der zur Neutralsalzbildung nötigen Säuremengen 1405; die quantitative Bestimmung der Alkaloide mittels titrierter Jodlösung 1406; zur analytischen Chemie der Alkaloide. III. Einwirkung von Jod auf Aconitin und Coffein 1408; zur analytischen Chemie der Alkaloide. IV. Einwirkung von Brom auf Strychnin und Brucin 1438.
- Kipping, F. St. Isomere, partiell racemische Salze mit fünfwertigem Stickstoff 1004; über die Zersetzung von Semicarbazonen 1229.
- Kipping, F. Stanley u. Harold Hall. Neue Synthesen von Inden 950.
- Kipping, F. Stanley u. Harold Peters. Jodoniumverbindungen vom Typus  $JR'R''R'''$  und die Konfiguration des Jodatoms 963.
- Kirchner, W. u. R. Racine. Zur Kenntnis der Reichert-Meißl'schen Zahl von holländischer Molkebutter 742.
- Kirpal, Alfred. Über einige Derivate der Chinolinsäure und Cinchomeronsäure 1529.
- Kishner, N. Einwirkung von Silberoxyd auf Bromamine mit tertiärer Stellung der Amidogruppe 855.
- Kissel, J. Reaktion zwischen den Salpetrigsäureestern mit Alkoholen und Ketonen bei Gegenwart eines Überschusses von Chlorwasserstoff (in alkoholischer Lösung). Fortsetzung 605.
- Kister, J. S. Dunbar 729.
- Kistiakowsky, Wl. Versuche über die Lichtempfindlichkeit des Wasserstoffsuperoxyds in wässrigen Lösungen beim Zusatz von Blutlaugensalzen 200.

- Klages, August u. C. Liecke. Über eine Gesetzmäßigkeit bei der Abspaltung von Halogen aus dem Benzolkern 955.
- Klamt, E. s. Harries 1558.
- Klapproth, W. s. Ost 263.
- Klar, Max u. C. Schulze. Verfahren zur Darstellung von Aldehyden, insbesondere von Formaldehyd, durch Oxydation der entsprechenden Alkohole mit Luft unter Vermittelung einer Kontaktmasse 765.
- Klason, P. Über das ätherische Öl des Holzes der Tanne (*Pinus abies* L.) 949.
- Klaudy, Joseph und Oskar Efrém. Darstellung einer Kontaktmasse 219.
- Kleiber, Albert. Versuche zur Bestimmung des Gehalts einiger Pflanzen und Pflanzenteile an Zellwandbestandteilen, an Hemicellulose und an Cellulose 842.
- Klein u. A. Kirsten. Versuche, betreffend die Wiederherstellung der Verkäufsfähigkeit erhitzter Milch durch Chlorcalciumzusatz 745.
- Klein, Otto. Veränderung der Olivenpreßlinge bei verschiedener Aufbewahrung 755; über das Verhalten des Olivenöls in Fischkonserven 756.
- Klemenčič, J. Über den inneren Widerstand des Westonelementes 111.
- Klemm, W. s. Marckwald 1525.
- Klett, A. Nachweis von Indican im pathologischen Harn 895; Nachweis von Salicylsäure bei Gegenwart von Citronensäure 1164.
- Kley, P. Kristallform des Indigos 1466.
- Klimenko, B. s. Tanatar 621.
- Klimont, J. Zur Untersuchung von Brikkettpech 946.
- Klingelfuss, Fr. Schalttafeln für elektrolitische Laboratorien zum Anschluß an Gleichstromlichtleitungen 165.
- Klippert. Zur Rückgangsfrage des Superphosphats 251.
- Klobb, T. Kristallform des Chlorsulfats und des Chlorseleniats von Luteokobaltit 429; Einwirkung von Phenylisocyanat und von Anilin auf einige  $\gamma$ -Ketonensäuren 1182; Synthese der  $\alpha$ -Methyl- $\beta$ -benzoylpropionsäure (Phenylmethylbutanonsäure) 1182.
- Klöcker, Alb. Ist die Enzymbildung bei den Alkoholgärungspilzen ein verwertbares Artmerkmal? 1709.
- Klönne, August. Verfahren zur Verbesserung der Leuchtkraft des Kohlen-gases und zur Erhöhung der Gas-ausbeute 278.
- Klostermann, Max. Über das Anagyrin 1410.
- Knab, Chr. Verfahren zur Veredelung der Jute-faser 845.
- Knoevenagel, E. Thieles Theorie der Partialvalenzen im Lichte der Stereochemie 525.
- Knoll u. Co. Darstellung von fast geruchlosen, im Wasser löslichen Teerpräparaten 945; Verfahren zur Darstellung von Salzen einer phosphor- und stickstoffhaltigen organischen Säure aus Casein 1689.
- Knorr, Eduard s. Königs 812.
- Knorr, Ludwig. Über eine bequeme Methode zur Darstellung des Acetonylaceton 795; Darstellung von Aminoglycolen 866.
- Knorr, Ludwig u. Paul Rabe. Über das Auftreten von Zwischenprodukten bei der Synthese von Pyrrolen aus 1,4-Diketonen 1450.
- Knorre, G. v. Zur Kenntnis der Metaphosphate 252; Bestimmung des Cers 341.
- Knorre, G. v. u. K. Arndt. Oxydation des Hydroxylamins 234.
- Kobert. Über einige Derivate des Blutfarbstoffs 1699.
- Kobert, Rudolf. Zur Frage der Giftigkeit der Presskuchen, welche bei der Herstellung von Ricinusöl erhalten werden 756; einige interessante Harne 895.
- Kobrak, Erwin. Zur Kenntnis des Caseins der Frauenmilch 1688.
- Koch, L., Lederfabrik. Schnellgerbung von Haut mittels kombinierter Chrom- und vegetabilischer Gerbung 1382.
- Kochen u. Beeck. Verfahren zur Herstellung eines Beizpulvers 1370.
- Koehlin, Horace. Bleichen durch Dämpfen 1369; Bleichverfahren mittels schwefligsauren Kalks 1370; das Bleichen der pflanzlichen Faser mit Wasserstoffsuperoxyd 1370.
- Koelichen, Carl. Die chemische Dynamik der Acetonkondensation 786.
- Kölle, M. Über das Invertin 1717.
- Koenig, Georg August. Gasentwicklungsapparat mit sehr konstantem Strome und sparsamem Betriebe 153.
- König, J. Zur Frage der unbeschränkten Zulässigkeit des Stärkesirups für die Bereitung von Nahrungsmitteln 823; Bemerkungen zur Abhandlung von Dr. O. Beck 841.
- König, W. Chr. s. Hugershoff 1044.
- Königs, Wilhelm. Überführung von Chinaalkaloiden in Derivate des  $\gamma$ -Phenylechinolins 1416; über Tetrahydro- $\alpha$ -chinolylpropionsäure 1541.



- Königs, Wilhelm u. Eduard Knorr. Derivate des Traubenzuckers 812.
- Königsberger, F. s. Graebe 1303.
- Königsberger, J. Über neuere Untersuchungen der magnetischen Suszeptibilität 30.
- Koenigsberger, Joh. Platintiegel zur Alkalibestimmung nach Lawr. Smith 175.
- Körting, L. Über den gegenwärtigen Stand der Acetylenbeleuchtung 282.
- Köthner. Selbststrahlende Materie 63.
- Koettnitz, O. s. Vorländer 1465.
- Kötz, A. Beweglichkeit der Wasserstoffatome in den Disulfonen, Trisulfonen und Tetrasulfonen 797; über Xylylsulphydrate 1135.
- Kohl, F. G. Verfahren zur Herstellung einer celluloidähnlichen Masse 850.
- Köhler, Elmer P. Das Molekulargewicht von Aluminiumverbindungen 397.
- Kohlhammer, E. s. Pinner 1437.
- Kohlmann, Benno. Durch verunreinigte Luft verursachte Störungen in photographischen Betrieben 63.
- Kohlrausch, Friedrich. Elektrisches Leitvermögen von Lösungen der Alkalijodate und eine Formel zur Berechnung von Leitvermögen 85; über die durch die Zeit oder durch das Licht bewirkte Hydrolyse einiger Chlorverbindungen von Platin, Gold und Zinn 136; Modell zur Ionenbewegung 182; über das elektrolytische Leitvermögen von Lösungen der Alkalijodate und eine Formel zur Berechnung von Leitvermögen 364.
- Kohlrausch, F. u. M. E. Maltby. Das elektrische Leitvermögen wässriger Lösungen von Alkalichloriden und -nitraten 84.
- Kohlschütter, Volkmar. Verbindungen der Uransäure mit schwefeliger Säure 457; über das Uranrot 458.
- Kohn, Charles A. Elektrolyse des Kupfersulfats als Grundlage der Acidimetrie 144.
- Kohn, Leopold s. Bleier 141, 213.
- Kohn, Moritz. Kondensation des Isobutyraldehyds mit Propionaldehyd 771.
- Kohner, E. Zur Kenntnis des Brillantechrots G 1627.
- Komppa, Gust. Kondensation von Ketonen mit Cyanessigester 878.
- Kondakow, Iwan. Über das normale Verhalten der Polyhaloidverbindungen in alkoholischer Kalilauge 568.
- Kondakow, I. u. E. Lutschinin. Bemerkung 1248; zur Frage der Isomerisation in der Mentholreihe 1815.
- Kondakow, I. u. J. Schindelmeiser. Zur Synthese in der Terpenreihe 1244.
- Koninek, L. L. de. Bestimmung von Nitriten und ihre Trennung von Nitraten 239.
- Konowalow, D. Beziehung des Ammoniaks zu Salzen in wässrigen Lösungen 230.
- Konowalow, M. Über die Salze von Nitroverbindungen mit Stickstoffbasen. Die Möglichkeit der Trennung der Nitroverbindungen verschiedener Typen 973; bequeme Methode zur Erlangung des Camphens und Menthens aus den entsprechenden Alkoholen 1321.
- Konya, Karl. Über Derivate des 2-Methyl-1,3,4,5-phentetrols 1121.
- Koppert, Karl i. F. J. F. Kammerer, Chemische Fabrik. Verfahren zur Herstellung von Wichse 848.
- Koritzky, R. s. Kunckell 959.
- Kossel, A. Bemerkungen zu der Abhandlung des Herrn Ivar Bang 1690.
- Kossel, A. s. Steudel 898.
- Kossel, A. u. F. Kutscher. Beiträge zur Kenntnis der Eiweißkörper 1667.
- Kostanecki, St. v. Über die Oxime einiger Flavonone 1519.
- Kostanecki, St. von s. Bloch 1514, 1515; s. Blumstein 1516; s. Crivelli 1514; s. Czajkowski 1517; s. Grossmann 1516; s. Harpe 1517.
- Kostanecki, St. v. u. W. Feuerstein. Bestimmung der Konstitution des Brasilins 1360; über das Brasilin 1361.
- Kostanecki, St. v., A. Rózycki u. J. Tambor. Synthese des Luteolins 1364.
- Kostanecki, St. v. u. Th. Schmidt. Über das 2,3',4'-Trioxyflavon 1518.
- Kostanecki, St. v. u. A. Seifart. Das 2,2'-Dioxyflavon 1518.
- Kostanecki, St. v. u. J. Tambor. Über den Aufbau des Flavons aus seinen Spaltungsprodukten 1515.
- Kothe, George. Verfahren zur Herstellung eines trockenen, leicht pulverisierbaren, aus Fleischsaft, Eiweiß und Zucker bestehenden Nährpräparates 1703.
- Kovács, Jenő u. Sam Sötét. Analytisches Verfahren zur Unterscheidung des natürlichen Asphaltbitumens von Petroleumpech (Naphthasatz) oder sogenanntem Petroleumasphalt und von Steinkohlenteerpech 547.
- Kowalevsky, Wl. von. Über wässrige Zinnchloridlösung 334; Verhalten einiger dem Zinnchlorid analoger

- Halogenverbindungen der Kohlenstoffgruppe 334.
- Kozai, Y. Chemische und biologische Untersuchungen über Sakebereitung 603.
- Krämer, G. Über das Diatomeenwachs und seinen Zusammenhang mit dem Erdöl 538.
- Krämer, G. u. A. Spilker. Zersetzung viscöser Körper (Schmieröle) durch Destillation unter Druck 944; über Inden- und Oumaronharz 949.
- Krafft, F. Konfiguration und Systematik der aliphatischen Verbindungen 525; Reindarstellung aromatischer Sulfosäuren 979.
- Krafft, F. u. R. Funke. Einwirkung des Wassers auf Heptylaminseifen 759.
- Krafft, F. u. G. Heizmann. Über Derivate des Tetradecylacetyls 562.
- Krafft, F. und W. Rosiny. Reindarstellung der hochmolekularen Säureanhydride 624.
- Krafft, F. u. R. Seldis. Umwandlung der Undecylensäure in  $\beta$ -Undecylensäure und in Bräusylsäure 643.
- Krafft, F. u. F. Tritschler. Derivate hochmolekularer ungesättigter Carbonsäuren 644.
- Krafft, F. u. W. Wilke. Über Isolierung von Sulfosäuren durch Vakuumdestillation 979.
- Kramer, Ernst. Chemische Untersuchungen der Weinsorten von Krain 995.
- Kramer, Otto s. Kehrman 1587.
- Krannich, Carl. Benzophenon-o-sulfosäure und einige ihrer Homologen 1257.
- Kraus, Charles A. s. Franklin 228, 229.
- Kraus, E. H. Über Kaliumquecksilberchlorid 492.
- Krefting, Axel. Die Fabrikation von Calciumcarbid in Norwegen 283; Verfahren zur Herstellung von Platten und Gegenständen aus Tang 846.
- Kreidl, A. Vorrichtung zur Bestimmung der schwefligen Säure im Schwefligsäuregas 217.
- Kreidmann, A. Verfahren zur Herstellung eines leicht löslichen caffeine- und chininhaltigen Präparates 1418.
- Kreis, Hans und Charles Arragon. Versuche über die Säurebestimmung in Mehlen 831.
- Kreissl, W. s. Hafner 1071.
- Kreitling. Die Benutzung von Schwämmern bei Büretten 151, 152.
- Krell, Georg. Konzentrationsapparat für Schwefelsäure 219.
- Krieger, H. s. Cohnheim 1676.
- Kritzler, H. s. Tschirch 1682.
- Kronberg, H. Zur Kenntnis der Friedel-Craftschen Reaktion 1240.
- Kropf, Paul. Gärverfahren für Bier zur Beschleunigung der Klärung und Aromatisierung desselben unter Vermeidung einer Nachgärung 601.
- Krügel, O. s. Ladenburg 37, 243.
- Krüger, F. Erwiderung auf einige Bemerkungen des Herrn Lehfeldt zum elektrolytischen Lösungsdruck 93.
- Krüger, Fritz. Vorkommen von Chlorverbindungen im käuflichen „reinen“ Methylalkohol 582.
- Krüger, Martin. Über 1-Methylxanthin 901.
- Krüger, O. u. Co. Verfahren zum Niederschlagen von Metallen 113.
- Krüss, Hugo. Die Flamme der Hefnerlampe und die Messung ihrer Länge 44.
- Krug, O. s. Herzog 1223.
- Krug, W. H. u. Frank K. Cameron. Über das System Wasser, Phenol und Salzsäure 1072.
- Krusche, E. Verfahren zur Herstellung eines filzartigen Stoffes aus Cellulose 846.
- Kügelgen, Fr. v. Reduktion von Calciumcarbid 284.
- Kühling, O. Maßanalytische Methode zur Bestimmung der phosphorigen Säure 248.
- Kühn, B. Eine neue Reaktion des Phosgens 1537.
- Küsel, George C. s. Pennington 527.
- Küster, F. W. Anwendung der Netzelektroden in der Elektroanalyse 144; elektrolytische Abscheidung von Metallgemischen 347; über die Trennung von Baryum, Strontium und Calcium durch gemischte Sulfat- und Carbonatlösungen wechselnder Konzentration 392; elektrolytische Abscheidung von Eisen und Nickel aus den Lösungen ihrer Sulfate 404.
- Küster, F. W. u. F. Crotogino. Potential der Jodelektrode 107; das Potential der Jodelektrode 211.
- Küster, F. W. u. A. Thiel. Potential des Silbers in Lösungen seiner gemischten Halogensalze 106; Bestimmung der Schwefelsäure bei Gegenwart von Eisen 221, 222; das Potential des Silbers in Lösungen seiner gemischten Halogensalze 496.
- Küster, William. Konstitution der Hämatinsäuren 713; Spaltungsprodukte des Hämatins 1701.
- Kuhara, M. u. M. Chikashigé. Methode zur Schmelzpunktsbestimmung

- 141; Bildung von Indigo aus Diphenyldiketopiperazin 1465.
- Kuliabko, A. A. Über das Urein des Dr. Moor und seine physiologischen Wirkungen 895.
- Kunckell, Franz. Neue Darstellungsweise aromatischer Amidoketone 1251; über einige halogenisierte aromatische Amidoketone 1252.
- Kunckell, Franz u. K. Eras. Über einige Methoxylchlorstyrole 1077.
- Kunckell, Franz u. F. Gotsch. Über  $\alpha$ -Dichlorstyrole und einige Acetylene 958.
- Kunckell, Franz u. R. Koritzky. Über  $\alpha$ -Dichlorstyrole und einige Acetylene 959.
- Kunckell, Fr. u. B. Zimmermann. Über Selenderivate aromatischer Ketone 1242.
- Kurnakow, N. S. Verbindung von Metallen 352; Äthylenverbindungen des Nickels. Verhalten des Nickelchlorürs zu Äthylendiamin 425.
- Kusnetzow, P. Die Hydrate des Manganjodürs 436.
- Kutscher, F. s. Kossel 1667.
- Kutscher, Fr. Verwendung der Phosphorwolframsäure bei quantitativen Bestimmungen der Spaltungsprodukte des Eiweißes 1677; über das Anti-pepton 1683.
- Kym, O. Zur Kenntnis einiger Benzazole und deren Farbstoffderivate 1499.
- Labbé, H. Über ein Dehydrodisulfonsäurederivat des Carbons 1248.
- Labbé, Henry s. Flatau 586.
- Labhardt, Hans s. Rupe 1504, 1652.
- Labourasse, G. s. Petit 1718.
- Lachman, Arthur. Verwendung des Acetylgases als Brenngas im chemischen Laboratorium 288; über das fünfwertige Stickstoffatom 524; über das Diäthylhydroxylamin 856; über das Bewachsene Triäthylaminooxyd 857; Darstellung von Zinkäthyl 920.
- Lacroix, A. Über eine wasserfreie, optische negative Kieselsäure 314.
- Ladenburg, A. Über das Ozon 193.
- Ladenburg, A. u. C. Krügel. Über die Messung tiefer Temperaturen 37; über das Krypton 243.
- Ladenburg, A. u. K. Scholtze. Über  $\alpha$ -Methylpyridincarbonsäure 1528.
- Lam, A. Über den normalen refraktometrischen Wert für Butter 741.
- Lamberts, Ernst. Verfahren zur Darstellung von Sulfosäuren 978.
- Landau, Josef. Über Tridioxibenzoylebenzol 1122; über gemischte Ester der Cochenillesäure 1212; über Diketohydrindenabkömmlinge der Cochenillesäure 1218.
- Lander, Alex. s. Dobbie 1428.
- Lander, George Druce. Alkylierung mit Hilfe von trockenem Silberoxyd und Alkyljodiden 529, 530.
- Landin, John. Nachweis von Rohrzucker in Milchzucker 826.
- Landsiedl, Anton s. Bamberger 592.
- Lane, N. J. Ein geeigneter Laboratoriumsapparat zur Gasentwicklung 153.
- Langbein, H. Verfahren zur Gewinnung von reinem Graphit durch stufenweise Behandlung von rohem Graphit mit Schwefelsäure und Alkalien 274.
- Lange, A. Einige Eigenschaften des verflüssigten Chlors 206; Untersuchung der flüssigen Kohlensäure des Handels 299.
- Langer. Die Hampesche Methode zur Bestimmung des Bleigehaltes in den Wäscheabgängen der Königlichen Friedrichsgrube 470.
- Langguth, E. Das elektromagnetische Aufbereitungsprinzip 165.
- Langguth, Werner s. Fichter 642.
- Langkopf, O. Über den Nachweis von Salicylsäure bei Gegenwart von Citronensäure 1164.
- Langmuir, A. C. Bestimmung des Schwefels in Bitumina 546.
- Lanser, Th. u. F. Wiedermann. Über weitere malonesterartige Verbindungen mit halogenierten Indonen 1254.
- Lapicque, L. u. H. Gilardoni. Über den Eisengehalt des Pferdehämoglobins 1696.
- Lapworth, Arthur. Kondensation von Äthylcrotonat mit Äthylloxalat 696; Bemerkungen über die Funktion der charakteristischen m-orientierenden Gruppen 933; Konstitution des Camphers 1306; Derivate des Cyancamphers und der Homocamphersäure 1310.
- Lapworth, Arthur u. Edgar M. Chapman. Camphonsäure, Homocamphonsäure und Camphononsäure 662; Einwirkung von rauchender Salpetersäure auf  $\alpha$ -Dibromcampher 1310.
- Larsen, A. Einfluß der Temperatur auf die elektrische Leitfähigkeit schwacher Amalgame und die Löslichkeit von Metallen in Quecksilber 79.
- La Société F. Vanoutryve u. Co. Verfahren des Dämpfens nach dem

- Mercerisieren zur Erzielung von Glanz auf Baumwolle 1372.
- Laudé, F. u. Ed. Levy. Stromsammeler mit Magnesiumelektroden 113.
- Laurent, Ch. Über ein Ammoniakchromsulfat 446.
- Laurent, J. s. Bourquelot 816.
- Lavollay, Jules Henry und Gustave Eugène Bourgoin. Verfahren der Reinigung von Zuckersäften mit Hilfe der Manganate alkalischer Erden und des elektrischen Stromes 825.
- Lawrence, W. Trevor s. Carter 1191, 1208.
- Lawrow, D. Die Ausscheidung des Antipyrins aus dem Tierkörper 1484.
- Leach, Albert E. Bestimmung von Fett in kondensierter Milch 736; fremde Farbstoffe in der Milch 738.
- Lean, Bevan. Dibrombutantetracarbonsäureester und Synthese der Tetrahydrofurfuran-2, 5-dicarbonsäure 716.
- Leathes, J. B. Zur Chemie der Ovarialmucoid 1705.
- Lebbin, Georg. Neues Verfahren zur quantitativen Bestimmung von Glycogen 834; Bestimmung der Cellulose 841; über die Verteilung der Nährstoffe in den Hühnereiern 1687.
- Lebeau, P. Verfahren zur Darstellung von Alkaliarseniden und -antimoniden und einige Legierungen der Alkalimetalle 368; über ein Eisensilicid,  $\text{SiFe}_2$ , und über seine Anwesenheit im industriellen Ferrosilicium 422.
- Lebeau, P. s. Moissan 214, 217.
- Lebedew, S. Untersuchung des Trichlormethyl-ortho-methoxyphenylcarbinols 1124.
- Le Bel, J. A. Asymmetrischer Stickstoff 524.
- Le Blanc, M. Die elektrolytische Regeneration von Chromsäure und die Herstellung säurebeständiger Diaphragmen 440.
- Le Bon, Gustave. Veränderung der chemischen Eigenschaften einiger Elemente durch sehr geringe Zusätze fremder Stoffe 3; über die Eigentümlichkeit gewisser Körper, ihre Phosphoreszenz in der Hitze zu verlieren und durch Abkühlung wiederzugewinnen 53; Antwort auf eine Prioritätserklärung des Herrn Curie 70.
- Le Chatelier. Die Raumveränderungen bei der Erhärtung des Cements 326.
- Le Chatelier s. Berthelot 290.
- Le Chatelier, Alfred Frédéric. Verfahren zur Herstellung von grünen, blauen und violetten Mineralfarben aus Kieselsäure und Baryum- und Kupferverbindungen 349.
- Le Chatelier, H. Anwendung der Phasenregel auf Legierungen und Gesteine 128; Dilatation geschmolzener Kieselsäure 315.
- Ledebur. Bildung von Kieselsäure auf Roheisen 404.
- Lederer, Leonhard. Verfahren zur Darstellung von Oxyphenoxacetsäuren 1067.
- Leede, Julius. Verfahren zur Darstellung von Calciumcarbid 282.
- Lees, Frederic H. s. Schryver 1431.
- Lees, F. H. u. W. H. Perkin. Einwirkung von Aluminiumchlorid auf Camphersäureanhydrid 647.
- Lefebvre, P. Einwirkung von Amylchlorid auf Calciumcarbid 568.
- Leffmann, Henry. Die angebliche Verfälschung von Milch mit Gehirnmasse 737.
- Léger, E. Über die Aloine aus Kapalaß 1397; über die Aloine aus Natalaß 1397; über die Aloine 1398; über das Isobarbaloin 1398.
- Lehfeldt, R. A. Zur Theorie des elektrolytischen Lösungsdruckes 93; elektromotorische Kraft und osmotischer Druck 94; elektrolytischer Lösungsdruck. Antwort auf die Kritik des Herrn F. Krüger 94.
- Lehmann, Karl s. Cellarius 206.
- Lehmann, Martin. Bestimmung des Sublimatgehaltes in Verbandstoffen auf maßanalytischem Wege 490; quantitative Bestimmung des Jodoformgehaltes in Verbandstoffen auf maßanalytischem Wege 574.
- Lehmann, M. s. Hantzsch 914.
- Lehmann, O. Struktur, System und magnetisches Verhalten flüssiger Kristalle und deren Mischbarkeit mit festen 28.
- Leichmann, G. u. S. v. Bazarewski. Über einige in reifen Käsen gefundene Milchsäurebakterien 746.
- Leidié, E. Über die Rhodiumcyanide 807; über eine allgemeine Trennungsmethode der Metalle, welche das Platin begleiten 509.
- Leipziger, Richard. Über Stoffwechselversuche mit Edestin 1690.
- Lémeray. Über eine Beziehung zwischen der Wärmeausdehnung und dem Schmelzpunkt der einfachen Metalle 352.
- Lemoult, P. Beziehung zwischen der chemischen Konstitution der Triphenylmethanfarbstoffe und den Absorptionsspektren ihrer wässrigen Lösungen 1129.

- Lenard, P. Wirkungen des ultraviolett Lichtes auf gasförmige Körper 73.
- Lendner, A. Über einige Hefen des Genfer Weinlandes 1716.
- Lengyel, Béla von. Über radioaktives Baryum 63.
- Lenher, Victor. Einige neue Tellurverbindungen 226.
- Lenher, Victor u. Hermann A. Loos. Zersetzung von Nickelcarbonyl in Lösung 427.
- Lenher, Victor u. J. Livingstone R. Morgan. Spezifisches Gewicht und elektrischer Widerstand des metallischen Tellurs 226.
- Leonard, Norman. Beziehung zwischen spezifischem Gewicht, Fett und Milchfetttrückstand in der Milch 734.
- Leonard, Norman und H. Metcalfe Smith. Polarimetrische Bestimmung von Campher in campherhaltigen Ölen 1309.
- Lepetit, Roberto. Notiz über die Funktionen von Brasilin und Hämatoxilin als Entwickler des latenten Bildes 1361.
- Leroy, Emile. Mekonin, Opiansäure, Hemipiansäure 1201; thermochemische Untersuchungen über die hauptsächlichsten Opiumalkaloide 1429.
- Leser, Georges. Über die cyclischen  $\beta$ -Diketone 1264.
- Lespieau, R. Über die  $\gamma$ -Chlorcrotonsäure 639.
- Lessing, R. s. Willstätter 937.
- Le Sueur, Henry Rondel. Das Öl von Carthamus tinctorius (Saffloröl) 756.
- Leteur, F. Adsorption von Chlorsilber durch ammoniakalisches Mercurchlorid 490.
- Lette, E. A. u. R. F. Blake. Das Kohlensäureanhydrid der Atmosphäre 301.
- Levene, P. A. Über die Bereitung von Nucleinsäuren 1691; vorläufige Mitteilung über die Zusammensetzung des Mucins 1705.
- Le Verrier, Urbain. Elektrolytisches Raffinieren von Rohnickelschmelzen 423.
- Levi, M. G. Beitrag zum Studium der Dissoziation in kolloidalen Lösungen 33.
- Levi, M. G. s. Carrara 89.
- Levinstein, Herbert s. Bamberger 1608.
- Levinstein Limited. Verfahren zur Herstellung von Dinitrostilbendisulfosäure aus p-Nitrotoluolsulfosäure 981; Darstellung substituierter Benzaldehyd-o-sulfosäuren 1233; Darstellung von Diazofarbstoffen aus  $\alpha, \alpha$ -Naphthylendiamin- $\beta$ -sulfosäure 1629.
- Levites, S. Über Glutininpeptonbrom- und -jodhydrat 1684.
- Levy, Ed. s. Landé 113.
- Lewes, Vivian Byam. Verfahren zur Herstellung eines Leuchtgases aus Methan enthaltendem Wassergas und Acetylen 278.
- Lewin, J. s. Pinner 1528.
- Lewis, G. N. Eine neue Auffassung vom thermischen Druck und eine Theorie der Lösungen 12; die Entwicklung und Anwendung einer allgemeinen Gleichung für freie Energie und physiko-chemisches Gleichgewicht 42.
- Lewis, Percival. Über den Einfluß kleiner Beimengungen zu einem Gase auf dessen Spektrum 46.
- Lewkowitsch, J. Über die Trennung der Ölsäure von anderen Fettsäuren 645; zur Theorie des Verseifungsprozesses 720.
- Lézé, R. Bestimmung des Fettes in der Milch 735.
- Ley, H. Zur Konstitution der Uranylsalze 459; zur Chemie des Quecksilbers 496.
- L'Hôte, L. Reine Salzsäure als Reagens und ihre Haltbarkeit 206.
- Lidow, A. Einwirkung der salpetrigen Säure auf Wolle 1674.
- Liebenow, C. Zur Thermodynamik der Thermoketten. Erwiderung auf die Bemerkungen des Herrn Voigt 91.
- Liebermann, C. Über die malonesterartigen Derivate des Dibrom- $\alpha$ -naphthochinons 1282.
- Liebermann, C. u. L. Flatow. Einwirkung von Jod auf Natriumdiketo-hydrindencarbonsäureester 1264.
- Liebermann, C. und C. N. Riiber. Über die Siede- und Sublimationspunkte einiger Allosäuren 1158; Bromierungsprodukte des Chinizarins 1297.
- Liebermann, C., P. Höring u. F. Wiedermann. Die Abkömmlinge der Carminsäure 1219.
- Liebetanz. Die Calciumcarbidfabrikation und deren Zusammenhang mit der Eisenindustrie 283.
- Liebknecht, O. s. Du Bois 31.
- Liebknecht, O. und A. P. Wills. Molekulare Suszeptibilität paramagnetischer Salze der Eisengruppe 31.
- Liechti, Paul L. Neue Spritzflasche 172.
- Lieck, Hans s. Pauly 789.
- Liecke, C. s. Klages 955.

- Liesegang, Raphael Eduard. Umkehrbare photochemische Vorgänge 54; Verfahren zur Erhöhung der Löslichkeit von Dextrin 837.
- Lilienfeld u. Co. Verfahren zur Darstellung von Körpern, welche die allen Eiweißkörpern gemeinsamen Reaktionen zeigen 1677.
- Limpach, L. s. Hodgkinson 1002.
- Limpricht, H. Über die p-Methyl-o-benzylbenzoesäure 1161; über die p-Toluy- $\beta$ -propionsäure 1181; über die p-Toluy-p-benzoesäure und pp-Benzophenondicarbonsäure 1188; über das Tolylptalid 1184; über die o-Xylophthaloylsäure und die Phthaloylphthaläure 1186.
- Limpricht, H. u. O. Wiegand. Über die p-Toluy-o-benzoesäure 1184.
- Linck, G. Antwort auf die Bemerkungen des Herrn Muthmann zu meinen kristallographischen Abhandlungen 29.
- Lincoln, A. T. Lösungsvermögen von Dämpfen 127; physikalische Reaktionen und das Massenwirkungsgesetz 131.
- Linde, O. Liquor Ferri oxydati dialysati und Liquor Ferri oxychlorati 417; Ermittlung des Eisengehaltes von Liquor Ferri albuminati 423; die maßanalytische Bestimmung der Alkaloide 1405.
- Linde, O. s. Troeger 1413.
- Lindemann, Joseph. Verfahren zur Darstellung von Cyan- und Ferrocyanalkalien aus den bei der Gewinnung von Ferrocyanverbindungen aus Gasreinigungsmasse zurückbleibenden Mutterlaugen 303.
- Lindet, L. Anwesenheit von Dextrose und Lävulose in den Rübenblättern 810.
- Lindet, M. Neues Verfahren der Fettbestimmung in Molkereiprodukten 735.
- Lindner, P. Die biologische Bedeutung der Zymase für die Hefe 1710.
- Lindsay, Charles F. Über das Vorhandensein von Kupfersulfatsäure in Mischungen wässriger Lösungen von Schwefelsäure und Kupfersulfat 484.
- Linebarger, C. E. Über die Oberflächenspannungen von Gemischen von Schwefelsäure und Wasser und über die molekulare Masse der Schwefelsäure 220.
- Lingenbrink, E. Über die Einwirkung von Jodmethyl auf Dithio-biazolondisulfide, Spaltung der Thio-biazolone 1508.
- Lingenbrink, E. s. Busch 1661.
- Linguet, B. Einwirkung von Äthylmercaptan auf einige zweiatomige Ketone 1265.
- Linnemann, Fried. I. Zur Kenntnis des Aposaffranons 1583.
- Lintner, O. J. Über Mercurisäure und die Millonische Reaktion 1184.
- Lipin, W. Einfluß des Kupfers auf Eisen 412.
- Lipp, A. Über eine neue Bildungsweise des  $\alpha$ -Äthylpiperidins und über seine Eigenschaften 1536.
- Lippert, Walther. Über den Einfluß der Luftfeuchtigkeit auf die Sauerstoffabsorption der Öle 747.
- Lippert, W. u. H. Reissiger. Über Säure- und Verseifungszahlen einiger Kopale 1354.
- Lippmann, Edmund O. v. Zur Frage der Inversion des Rohrzuckers 820.
- Lippmann, Ed. und Paul Kep-pich. Über die Ketone des Anthracens 1263.
- Lipschütz, Alfred s. Wegscheider. 1193.
- List, K. Einfluß des Kupfers beim Frischen des Eisens 412.
- Litterscheid, F. M. Über das Anagyrin 1409; Verhalten des Cytisins, des Carpains und des Conhydrins zu Phenylsenföhl 1426.
- Ljubarsky, Eugen. Über den Kohlenwasserstoff  $C_6H_{10}$  aus Allyldimethylcarbinol 561.
- Loekyer, Norman. Das Spektrum des Siliciums 312.
- Loequis, B. Einwirkung des Hexamethylentetramins auf die Ester der Chlor- und Bromessigsäure 632.
- Lodge, O. Zur Streitfrage über die Kontaktkraft nach Volta 90.
- Loeb, A. s. Jacobson 961.
- Löb, Walther. Elektrolytische Reduktionsprozesse 119; elektrolytische Darstellung des Benzidins 1057, 1058; Darstellung neuer Farbstoffe auf elektrischem Wege 1589; elektrolytische Darstellung indulinartiger Farbstoffe 1589.
- Loeben, W. von. Einfache Filterpresse für den Gebrauch im Laboratorium 174.
- Loeben, W. v. s. Fischer 1051.
- Löschner, Carl u. Otto Wilhartitz. Verfahren zur Behandlung von Celluloidwalzen, um sie zur Aufnahme phonographischer Aufnahmen geeignet zu machen 850.
- Loevenhart, A. L. s. Kastle 1723.
- Loevy, J. Zur Bestimmung von Gold und Silber in Pyriten 507.

- Löw, Eduard. Zur Theorie der Schwefelsäurebildungsprozesse 219.
- Loew, Oscar. Katalyse und chemische Energie 189.
- Löwenherz, Richard. Zersetzung der organischen Halogenverbindungen in amyalkoholischer Lösung durch Auflösen von Natrium 955.
- Loewy, A. Über die Bindungsverhältnisse des Sauerstoffs im menschlichen Blute 1700.
- Lohnstein, Theodor. Über die Dauer der Hefegärung in zuckerhaltigen Weinen 892.
- Lohse, O. u. P. Thomaschewski. Neue Asbestfilterröhrchen 173.
- Loiseau, H. Über eine neue komplexe Säure und ihre Salze. Palladooxalsäure und Palladooxalate 510.
- Long, J. H. Beziehung des Reduktionsvermögens des normalen Harns zu der Menge gewisser vorhandener stickstoffhaltiger Verbindungen 886; über gewisse Besonderheiten im Harn von Vegetariern 896.
- Longden, A. C. Elektrischer Widerstand von dünnen, durch Kathodenentladung niedergeschlagenen Schichten 78; Interferenzringe aus Selen 224.
- Longstaff, J. P. Verwendung von Ammoniummolybdat als Reagens auf Zinn 332.
- Looff, G. Bestimmung des Morphins im Opium 1430.
- Loomis, E. H. Der Gefrierpunkt wässriger Lösungen von Nichteletkolyten 17.
- Loos, Hermann s. Lenher 427.
- Lopresti, Francesco. Einfache Methode zum Nachweis des Alauns im Wein 598.
- Lordkipanidze, S. Verbindungen der Fluorüberursäure 459.
- Lordkipanidze, S. s. Melikow 272.
- Lorenz, Fritz s. Specht 1381.
- Lorenz, F. Nachfolger J. Lütgens. Verfahren zum Verhindern des Zurückgehens der löslichen Phosphorsäure von in der Wärme getrocknetem Superphosphat mittels kalter Preß- oder Saugluft 250.
- Lorenz, N. v. Nachweis von Mineralphosphaten in Thomasschlacken 254.
- Lorenz, Rich. Studien zur Theorie der Zersetzungsspannung geschmolzener Salze 123; die Starkstromanlage im elektrochemischen Laboratorium des eidgen. Polytechnikums in Zürich 165; Demonstration zur Elektrolyse geschmolzener Salze 183.
- Lorenz, Richard u. H. Wehrlin. Zur Kochsalzzerlegung 372; (gemeinsam mit A. Helfenstein) Elektrolyse geschmolzener Salze 122, 123.
- Lorenzen, Ferdinand. Über eine Heberkonstruktion 174.
- Lortzing, Otto. Verfahren, um photographische Platten und Papiere mit Kollodiumemulsion zur Kolorierung mit Eiweiß- und Wasserfarben jeder Art vorzubereiten 847.
- Lory, Ch. A. s. Duane 161.
- Lotmar, H. Zur Frage nach der Hydratation gelöster Substanzen 14.
- Louginine, W. Untersuchungen über die latente Verdampfungswärme einiger Nitrile und anderer Substanzen 520.
- Low, Albert H. Die technische Bestimmung des Zinks 462.
- Lowry, T. Martin u. John H. West. Die Überschwefelsäuren 222.
- Lublin, A. s. Curtius 1648.
- Lucas, Maurice. Bestimmung des Sauerstoffs im Handelskupfer 479.
- Lucchini, A. s. Antony 511, 512.
- Luck, A. u. C. F. Cross. Eine Untersuchung der Cellulosenitrate 848.
- Ludewig, H. Zur Kenntnis der Brenzkatechinsäure 1189.
- Lührig, H. Resorptionsfähigkeit und Verseifungsgeschwindigkeit einiger Nahrungsfette 722.
- Lührig, H. s. Reinsch 733.
- Lüttringhaus, A. s. Wolff 672, 1472, 1663.
- Luggin, H. s. Haber 166.
- Lumière u. Seyewetz. Anwendung von Oxydsalzen zum Abschwächen des photographischen Silberbildes 60; Abschwächer mittels Cerisulfat 61.
- Lunge, G. Benutzung von Schwimmern bei Büretten 152; zur Geschichte der Darstellung von Schwefelsäureanhydrid 220; zur Frage der Reinigung des Acetylens 288; zur Kenntnis der granulierten Hochofenschlacke 330.
- Lunge, G. u. J. Akunoff. Über das Verhalten eines Gemenges von Benzoldampf und Wasserstoff zu Platin und Palladiumschwarz 947.
- Lunge, G. u. D. Segaller. Bestimmung von Sulfiten und Thiosulfaten nebeneinander 217.
- Lunt, Joseph. Über den Ursprung einiger unbekannter Linien in den Spektren von Sternen des  $\beta$ -Crucis-Typus und über das Spektrum des Siliciums 47.
- Luther, R. Über umkehrbare photochemische Vorgänge 54; (in Gemein-



- schaft mit D. R. Wilson) über das elektromotorische Verhalten von Stoffen mit mehreren Oxydationsstufen 109.
- Lutschinin, E. s. Kondakow 1248, 1315.
- Lyte, F. Maxwell. Beobachtungen über die Elektrolyse geschmolzener Salze 124.
- Lythgoe, H. C. Schnell ausführbare Methode zum Nachweis von „Anilinorange“ in Milch 737.
- M. Petroleum am Petschorafluß 538.
- Maas, Otto. Über die ersten Spaltungsprodukte des Eiweißes bei Einwirkung von Alkali 1680.
- Mabery, Charles F. Über Carborundum 313; Zusammensetzung des Erdöls 538.
- Mabery, Charles F. u. D. M. Buck. Die Kohlenwasserstoffe im schweren Texaspetroleum 540.
- Mabery, Charles F. und William B. Clymer. Bestimmung von Kohlenstoff und Wasserstoff bei der Verbrennung im Sauerstoffstrom mittels Kupferoxyd 534.
- Mc Cay, Le Roy W. Einwirkung der kautischen Alkalien und der alkalischen Erden auf Arsenpentasulfid 263.
- Mc Clung, R. K. s. Rutherford 72.
- Mc Coy, Herbert N. Apparat zur Bestimmung des Molekulargewichts nach der Siedepunktmethode 178.
- Mc Crae, J. s. Dawson 353.
- Mc Crae, John u. T. S. Patterson. Acetyl- und Phenacylderivate des Diäthyl-d-tartrats 1218.
- Macé, Paul Philippe Honoré. Ofen zur Herstellung von mangancarbidhaltigem Calciumcarbid 282.
- Macfadyen, Allan, G. Harris Morris und Sidney Rowland. Über ausgepresstes Hefezellplasma (Buchners Zymase) 1711.
- Mac Gregor, J. G. Graphische Darstellung der Gefrierpunktserniedrigungen von Elektrolyten 20; über die Erniedrigung des Gefrierpunktes in wässrigen Lösungen von Elektrolyten 20; Berechnung der Dissoziation komplexer Lösungen gegebener Konzentration und das umgekehrte Problem 83; Verwendbarkeit der Dissoziationstheorie bei Elektrolyse wässriger Lösungen, welche zwei Elektrolyte mit einem gemeinschaftlichen Ion enthalten 84.
- Mac Ilhiney, Parker C. Bemerkungen zur Leinölanalyse 753.
- Macintyre, A. E. s. Duden 859, 1318.
- Mac Ivon, B. W. Emerson. Analyse von Chromeisenerz nach der Boraxmethode 442.
- Mc Kee, R. H. s. Stieglitz 882, 1040.
- Mc Kenna. Analyse von Chrom- und Wolframstahl 415.
- Mc Kenzie, Alex. s. Marckwald 50.
- Macleau, Magnus. Über die Wirkung einer Deformation auf die thermoelektrischen Eigenschaften der Metalle 92.
- Mac Lennan, J. C. Elektrische Leitfähigkeit in Gasen, die von Kathodenstrahlen durchsetzt werden 71.
- Macnab, W. u. E. Ristori. Untersuchungen über moderne Explosivstoffe 615.
- Mc Pherson, William und Robert Fischer. Einwirkung von  $\alpha$ -acylierten Phenylhydrazinen auf Chlorderivate von Chinonen 1278.
- Macquaire, P. Über den Gebrauch des getrockneten und pulverisierten Fibrins für die Prüfung von Pepsin 1728.
- Magnanini, G. u. F. Vannini. Bewertung des Calciumcarbids des Handels 286; neuer Apparat zur Bestimmung des aus Handelscarbid gewinnbaren Acetylens 286.
- Magnanini, G. u. V. Zunino. Das Verhalten der thermischen Leitfähigkeit der roten Dämpfe in Beziehung zu Änderungen der Temperatur und des Druckes 8; technischer Apparat für die Bestimmung des Brennwertes fossiler Kohlen 39.
- Magnier de la Source, L. Zur Bestimmung des Weinstein in Weinen 597.
- Magnus-Levy, Adolf. Über den Bence-Jonesschen Eiweißkörper 1670.
- Mahla, F. und F. Tiemann. Zersetzungsprodukte des Campherimus 642.
- Maillard, L. Vanadiumbestimmung durch Kolorimetrie 273; über ein kristallisiertes Fibrin 1688.
- Mainini, C. s. Grandis 388.
- Mainsbrecq, V. Analyse von Zinn- und Weißblechgeräten 333.
- Majewski, Karl von s. Rupe 940.
- Majorana, Quirino. Verhalten der Kohle bei hohen Drucken und Temperaturen 274.
- Maldotti, Guido. Über das Trinitrothymol und einige Derivate desselben 1091.

- Malfitano, G. Über die Protease des *Aspergillus niger* 1733.
- Makes, Julius. Zur quantitativen Bestimmung des Quecksilbers im Harn 888.
- Mallet, Frederic R. Wasserfreie Sulfate von der Form  $2M''SO_4 \cdot R_2SO_4$ , besonders diejenigen von isometrischer Kristallisation 352.
- Malméjac, F. Über einen einfachen Apparat, welcher zur Entnahme von Wasserproben in verschiedenen Tiefen bestimmt ist 195; Reinigung von Wasser durch die Halogene 199; Einwirkung der Holzkohle auf die organischen Substanzen, die im Wasser enthalten sind 274.
- Maltby, M. E. s. Kohlrausch 84.
- Malus, C. Über die Zähigkeit des Schwefels bei Temperaturen, die höher sind als die Temperatur des Zähigkeitsmaximums 213.
- Mamlock, L. u. R. Wolfenstein. Zur Einwirkung von Wasserstoffsuperoxyd auf Fettamine 854.
- Manchot, W. Über die Sauerstoffaktivierung 933; über freiwillige Oxydation 935.
- Manchot, W. und J. Herzog. Verhalten des Kobaltoxyankaliums und der Chromverbindungen gegen Sauerstoffgas 444.
- Mankiewicz. Die Salicylsulfosäure als Eiweißreagens 1677.
- Mann, Carl. Über quantitative Bestimmung ätherischer Öle in Gewürzen 1329.
- Mannheim, E. s. Partheil 265, 919.
- Manthey, W. Kondensation der  $\alpha$ -Bromallozimtsäure 1159.
- Manuelli, C. Über Lapachonon 1286, 1287.
- Manuelli, C. und V. Recchi. Einwirkung von Urethan auf aromatische Amine 1042.
- Maquenne, J. Partielle Synthese des l-Erythrits 592.
- Marbach, Adolf u. Emil Kafka. Verfahren zur Reinigung von Melasse zum Zwecke der Preßhefe- und Spiritusfabrikation 826.
- Marburg, E. C. s. Hofmann 496.
- March, F. Einwirkung von Monochloressigestern auf Natriumacetylaceton 795.
- Marchlewski, L. Zur Chemie des Chlorophylls 1362; Schlußbemerkungen zu den Arbeiten von Bode und Kohl über Chlorophyll 1362; zur Chemie des Chlorophylls: Über Phyllobubin 1363.
- Marchlewski, L. u. C. A. Schunck. Zur Kenntnis des Chlorophylls 1362; Mitteilungen über das Chlorophyll 1363.
- Marck, Oktavius. Ein zur Aufnahme von flüssigem Elektrodennmaterial dienender Topf für elektrolytische Zellen 169.
- Marckwald, E. s. Meyer 338.
- Marckwald, W. Über das Dimethylenimin 856; über die Alkylierung des Indens 951; über die Farbe der Pikrinsäure und ihrer Lösungen 1083.
- Marckwald, W. s. Esch 859.
- Marckwald, W. u. M. Chain. Über das  $\alpha$ -Lepidylhydrazin und das  $\gamma$ -Chinaldylhydrazin 1651.
- Marckwald, W. u. Alex. Mc. Kenzie. Spaltung racemischer Verbindungen in die aktiven Komponenten 50.
- Marckwald, W. u. Erwin Meyer. Über das Chinolinjodmethylat 1539; über das  $\alpha$ -Chinolylhydrazin und seine Derivate 1650.
- Marckwald, W., W. Klemm u. H. Trabert. Untersuchungen in der Pyridinreihe II 1525.
- Marcusson, J. s. Holde 547, 548.
- Marek, W. Die elektromotorische Kraft des Clark- und des Weston-elementes 110.
- Marfori, Pio. Chemische und pharmakologische Untersuchung über die Oxymethylanthrachinone 1301.
- Margulies. Über die Neumannsche Modifikation der Fischerschen Phenylhydrazinprobe zum Nachweis von Zucker im Harn 892.
- Marie, Ch. Bestimmung des Bleis durch Elektrolyse im Sulfat und Chromat. Anwendung auf die Analyse bleihaltiger Gläser und der Bleichromate 469; Phosphorbestimmung in organischen Verbindungen 535.
- Marino, Pascal. Verfahren zum Niederschlagen von Metallen auf elektrolytischem Wege 121.
- Markownikow, Wl. Analyse des Salzes vom „Djuwan-Tube“-See 556; über die quaternären Paraffine 537; über die Oxydation der cyclischen Verbindungen und die  $\alpha$ -Methyladipinsäure 677; über einige sekundäre Heptanaphtenderivate 1071; Oxydation cyclischer Verbindungen 1243.
- Markownikow, Wl. u. Wl. Tscherdynzew. Aus dem Gebiet der cyclischen Verbindungen. Über einige tertiäre Heptanaphtenderivate 972.
- Maronneau, Georges. Über die Bereitung von Phosphiden des Eisens, Nickels, Kobalts und Chroms 422.

- Marpmann. Biochemische Arsenreaktion 257.
- Marquis, R. Über das Benzoylfurfuran 1440.
- Marshall, Arthur. Die Jodzahl von Ölen 718.
- Marshall, Hugh. Analyseneinrichtung für Elektroanalyse 143; die Persulfate von Rubidium, Cäsium und Thallium 366; volumetrische Bestimmung des Thalliums 380.
- Martens, F. Neuer Flammenmesser für Hefnerlampen 44.
- Martin, G. Einfluß des Wassers auf die Verbrennung des Kohlenstoffmonoxyds. Ein Prozeß der Kontaktwirkung 292.
- Martinaud, V. Anwesenheit von Invertin oder Sucrase in den Trauben 1716.
- Martino, Fred. William und Fred. Stubbs. Verfahren zum Aufschließen von goldhaltigen Erzen oder Produkten 503; Verfahren zur Fällung von Edelmetallen, insbesondere von Gold aus Cyanidlösungen 504.
- Martius, Leo. Universalschamotte-dreieck und Exsikkatoreinsatz 175.
- Mascetti, E. Über Rhodanoxykobaltiake 431.
- Maschke, Otto. Mikroskopische Studien über die Kristallisation des Gipses. Mitgeteilt von Heinrich Vater 390.
- Maselli, C. Synthese des Oxymethylbenzoylsulfonids 1152.
- Maselli, C. Chlorderivate des Benzoylsulfonids 1152.
- Massol, G. Thermokalorimeter mit Reservoir 153; über den acidimetrischen Wert der substituierten Malonsäuren, verglichen mit dem der entsprechenden normalen Säuren 665; thermische Untersuchung der normalen Adipinsäure 676; thermische Untersuchung der Protocatechusäure oder Dioxybenzoesäure. Einfluß der Phenolhydroxyle 1188; thermische Untersuchung der Gallussäure (Trioxybenzoesäure) 1200; thermische Untersuchung der Pyrogallolcarbon-säure 1201.
- Masson, Orme. Verwendung des isländischen Kalkspats als Ursubstanz in der Maßanalyse 144.
- Massoulier, P. Beziehungen zwischen der elektrischen Leitfähigkeit und der inneren Reibung von Salzlösungen 89.
- Mastbaum, Hugo. Das Olacidimeter 755.
- Masuyama, M. s. Müller 1718.
- Maszewski, T. Über einige Bedingungen der Ptyalinwirkung 1719.
- Mathews, J. A. Eine Methode zum Laboratoriumsgebrauch für kontinuierliche und gleichförmige Erzeugung von Acetylen und seine Reinigung 287; Wismutkobaltcyanid 306.
- Mathews, J. A. s. Miller 430.
- Mathews, J. A. u. L. L. Watters. Das Goldcarbid 509.
- Matignon, Camille. Vorlesungsversuche betreffend die Absorption von Wasserstoff und Stickstoff durch die seltenen Erden 184; direkte Vereinigung des Stickstoffs mit den Metallen der seltenen Erden 340; direkte Vereinigung des Wasserstoffs mit den Metallen der Gruppe der seltenen Erden 340; die Metallurgie auf Grundlage des Aluminiums und die Erzeugung hoher Temperaturen 347; über einige Eigenschaften von Aluminium und über die Bereitung von gasförmigem Phosphorwasserstoff 402.
- Matthews, Francis Edward. Hexachloride von Benzonitril, Benzamid und Benzoesäure 1135; Trichlorbenzoesäure 1145.
- Maurain, Ch. Eigenschaften von Metalniederschlägen, die in einem Magnetfeld erhalten werden 121.
- Mawrow, F. Einwirkung von Kaliumpersulfat auf Kobaltsalze 426; Einwirkung von Chlor auf eine Suspension von Kupferhydroxyd in Kalilauge 482.
- Mawrow, M. Trennung des Kobalts von Nickel mittels Persulfaten 424.
- Maximowitsch, Stefan. Über den fünfatomigen Alkohol aus Methyl-diallylcarbinol 593.
- Mayer, Otto s. Henriques 758.
- Mayer, Paul. Über die Bedeutung der Glucuronsäure für die Phenylhydr-azinprobe im Harn 889.
- Mayer, P. u. O. Neuberg. Nachweis gepaarter Glucuronsäuren und ihr Vorkommen im normalen Harn 889.
- Mayerhofer, G. Änderungen der Stromform eines normalen Wechselstromes durch Grätzsche Aluminiumzellen 117.
- Mazzara, G. u. V. Bertozzi. Über die 2-Chlor-3-oxybenzoesäure und die 2,6-Dichlor-3-oxybenzoesäure 1169.
- Mazzucchelli, Arrigo. Über die Umwandlung des Hyocyamins in Atropin unter dem Einfluß von Alkali in alkoholischen Lösungen 1411.

- Meade, Richard K. Methode zur Bestimmung von Zink mit Hilfe einer Thioisulfatlösung von bekanntem Gehalt 462.
- Mecke, E. Bildung von Knallgas in Dampfesseln 186.
- Medanich, G. s. Skraup 1421.
- Medwedew, An. Darstellung von Glycocholsäure aus Binderhalle 1708.
- Meerburg, P. A. Über einige Derivate der Pyroweinsäure und Glutarsäure. Berichtigung 675.
- Mehner, H. Zur Kenntnis der o- und p-Chlorphenylessigsäure 1155.
- Mehring, H. Über einen neuen Aufsatz bei Stickstoffbestimmungen nach der Kjeldahl-Methode 179.
- Meigen, W. u. W. Normann. Einwirkung von unterchlorigsauren Salzen auf primäre aromatische Amine 1613.
- Meihuizen, S. H. s. Aronstein 213.
- Meine, W. s. Troeger 894.
- Meisenheimer, Jacob. Über Nitroanthracen 977.
- Meisenheimer, J. s. Thiele 1277.
- Meissner, R. Neuere Untersuchungen über das Zählwerden der Weine 596.
- Meissner, Richard. Das Auftreten und Verschwinden des Glycogens in der Hefezelle 833.
- Meldola, R. u. L. Eynon. Amidamidine der Naphtalinreihe 1062.
- Meldola, Raphael u. Elkan Wechsler. Die Nitrierung von Acetamino-phenylacetat (Diacetyl-o-aminophenol) 1096; Notiz über den Ersatz einer Nitrogruppe während der Diazotierung 1599.
- Meldola, Raphael u. Frederick William Streathfield. Notiz über Gallineks Amidomethylnaphtimidazol 1499.
- Melikoff, P. Über Halogenoxysäuren 651.
- Melikow, P. u. S. Lordkipanidze. Fluorüberborsäure 272.
- Mellor, J. W. Notiz über Bunsens Eiskalorimeter 153.
- Menin, Alfredo s. Pellini 226.
- Menne, Ernst. Über Pseudoharnstoffe 1042.
- Mennicke, H. Kritische Studien über die wichtigsten Reagenzien zum Nachweis der salpetrigen Säure im Wasser 196; Nachweis von salpetriger Säure in Wasser mit Amidonaphtol-K-Säure nach H. Erdmann 198; zur Analyse der Blei- und Zinnerze, sowie der wichtigsten Blei- und Zinnpräparate und deren Handelsprodukte 469; Beiträge zur technischen Knochenfettanalyse und Gewinnung 724.
- Menschutkin, B. N. s. Wolkow 569.
- Menschutkin, N. Über den Einfluß chemisch indifferenten Lösungsmittel auf die Reaktionsgeschwindigkeiten 135; Versuch einer Untersuchung des Einflusses der Seitenketten auf die Eigenschaften der Kohlenstoffverbindungen mit offenen und geschlossenen Ketten (Artikel V). Bemerkung über die Geschwindigkeit der Verbindung von gesättigten sekundären Aminen und Bromhydrinen 853; Versuch der Untersuchung des Einflusses der Seitenketten auf die Eigenschaften der Kohlenstoffverbindungen mit offenen und geschlossenen Ketten 935.
- Menschutkin, N. A. Eine Reaktion zur Unterscheidung von verschiedenen substituierten Aminen der Grenzkohlenwasserstoffe 853; zur Frage der Struktur der Säureamide 880.
- Mercier, Pierre. Verfahren zur Herstellung von photographischen Platten und dergleichen, welche gegen Überexposition unempfindlich sind 60.
- Merck, E. Verfahren zur Darstellung von Isopropylalkohol und Pinakon aus Aceton 584; Darstellung monomolekularer Säurederivate des Eugenols und Isoeugenols 1111; Darstellung von  $\psi$ -Tropin aus Tropinon durch elektrolytische Reduktion 1412; Darstellung von Methyilmorphin (Codein) und Äthylmorphin 1433; Darstellung von Acidylmorphincarbonsäureestern 1433; Herstellung von Tuberkulose-toxin durch fraktionierte Auslaugung von Tuberkelbazillen 1690.
- Merill, J. F. Einfluß von Temperatur, Druck, von gebrauchten oder frischen Lösungen und der Größe der Anoden auf den Niederschlag des Silbervoltameters 117.
- Merz, Maximilian s. Diether 504.
- Merz, V. u. H. Strasser. Diamidiertes Dixelamin 1061; Einwirkung von Tetramethyldiamidobenzophenon auf  $\alpha$ -Dinaphtylbenzidin 1061; zur Darstellung des Resorcinmonomethylesters 1109.
- Merzbacher, A. u. E. F. Smith. Die elektrolytische Oxydation des Toluols 947.
- Messinger, Josef. Bemerkungen zur Abhandlung von W. Fresenius und L. Grünhut: „Kritische Untersuchungen über die Methoden zur quantitativen Bestimmung der Salicylsäure“ 1163.
- Metalsnikoff, S. Studien über das Spermatotoxin 1694.

- Metzger, P. Probestecher für feste Substanzen und Probenehmer für Flüssigkeiten 170; Titrationsapparat 172.
- Meunier, J. Über die explosiven Gemische der Luft mit den Dämpfen der Kohlenwasserstoffe der hauptsächlichsten organischen Reihen 536.
- Meunier, L. Über Metallverbindungen des Diazoamidobenzols 1610.
- Meunier, Léon. Quantitative Bestimmung des Labferments im Magensaft 1728.
- Meunier s. Vignon 148.
- Meunier, Louis s. Vignon 302.
- Meurer, Otto. Verfahren zur Herstellung von Eisenoxysulfat aus Schwefelkies 420.
- Meusel, W. s. Vorlaender 1150.
- Mewes, W. Einwirkung von Cyan auf aromatische Amine 995.
- Meyer, Adolf. Verteilung der diastatischen Enzyme in der Kartoffelpflanze 1717.
- Meyer, Erwin s. Marckwald 1539, 1650.
- Meyer, Felix. Verfahren zur Herstellung mehrfarbiger Garne oder Gewebe 1871.
- Meyer, Ferdinand C. s. Behrend 871, 1034.
- Meyer, Hans. Zur Kenntnis der Aminosäuren 867; über Tetrabromphenolphthalein 1207; über stickstoffhaltige Derivate des Cantharidins 1400.
- Meyer, Jacob u. Martin Bohmer. Einwirkung von Formaldehyd auf o-Nitranilin 999.
- Meyer, Johannes. Verfahren zur Herstellung lichtempfindlicher Überzüge mittels Silberphosphat 61.
- Meyer, Kristine, geb. Bjerrum. Über korrespondierende Zustände der Stoffe 6.
- Meyer, Richard. Bildungs- und Festigkeitsverhältnisse gewisser Säureamide 1055; über gefärbte Schwefelverbindungen der Diphenyl- und Triphenylmethanreihe 1215; über die chromophoren Eigenschaften des Schwefels 1520.
- Meyer, Richard u. J. Szanecki. Über gefärbte Schwefelverbindungen der Diphenyl- und Triphenyl-Methanreihe 1216.
- Meyer, Richard u. J. Szanecki. Über einige Thioderivate der Di- und Triphenylmethanreihe 1520.
- Meyer, Rich. Jos. Zur Kenntnis des dreiwertigen Thalliums 380.
- Meyer, Rich. Jos. u. Rich. Jacoby. Über die Doppelnitrate des vierwertigen Cers und des Thoriums 341.
- Meyer, Rich. Jos. u. E. Marckwald. Zur Trennung der Ceriterden aus Monazitsand 338.
- Meyer, Stefan. Über die Additivität von Atomeigenschaften 2; über die Additivität der Atomwärmen 2; Bemerkung zur Abhandlung der Herren H. du Bois und O. Liebknecht: Molekulare Suszeptibilität der Salze seltener Erden 30; Magnetisierungszahlen anorganischer Verbindungen 30; volumetrische Bestimmung des spezifischen Gewichtes von Yttrium, Zirkonium und Erbium 339.
- Meyer, Theodor. Zur Theorie des Schwefelsäurebildungsprozesses 220.
- Michael, Arthur. Zur Kenntnis der Natriumacetessigestersynthese und Vierringbildung mittels Natriumäthylats 714.
- Michaelis. Quellung der Kieselsäure im Kalkwasser 316.
- Michaelis, A. Bemerkungen über das Verhältnis der anorganischen Chemie zur organischen 519.
- Michaelis, A. u. K. v. Arend. Phosphorsuboxyd 247.
- Michaelis, A. u. H. Behn. Über das 1-Phenyl-3-methyl-5-chlor- und -5-brompyrazol 1475.
- Michaelis, A. u. H. Bindewald. Über das Thiopyrin 1487.
- Michaelis, A. u. G. Schwabe. Über das 1-p-Bromphenyl-3-methyl-5-chlorpyrazol 1477.
- Michaelis, A. u. Th. Sudendorf. Über das p-Tolylmethylchlorpyrazol und die Antipyrin-Bz-carbonsäure 1479.
- Michaelis, Wilh. Die Chamäleonreaktion zur Charakteristik des Portlandcements 329; chemische Studien über Portlandcement 329; Methoden zur Bestimmung des freien Kalkes im gebrannten Portlandcement 329.
- Michailenko, J. J. u. W. P. Jaworsky. Einwirkung von Zink auf ein Gemisch von Bromisobuttersäureester und Ameisensäureester 679.
- Michalowski, T. von. Sekundärement 113.
- Michel, Fr. Über Malonesterderivate des 2,3-Dichlor- $\alpha$ -naphthochinons 1281.
- Michel, L. s. Garnier 890.
- Micheli, F. Jules. Einfluß der Oberflächenschichten auf das Kerrsche Phänomen 48; elektromotorische Kraft und optische Konstanten des Chroms 439.
- Mies, Eduard. Verfahren zum Niederschlagen von Metallen auf Aluminium 386.

- Miethe, Herstellung und Eigenschaften von Magnalium und daraus gewonnener Produkte 397.
- Miethe, A. Photographische Platte zur Aufnahme von Absorptionsspektren 59.
- Mietzschke, W. Über die Bestimmung des Iridiums in Edelmetalllegierungen 517.
- Mignot, André. Volumetrische Bestimmung des Mangans in Roheisen, Gußeisen und Stahl 415.
- Milch, L. Über die Kristallform des Desoxalsäureesters 714.
- Miller, Edmund H. u. Henry Fisher. Notizen über Blei- und Cadmiumferrocyanide 474.
- Miller, Edmund H. u. E. J. Hall. Beiträge zur Titration des Zinks mit Ferrocyankalium 462.
- Miller, E. H. u. J. A. Mathews. Vorläufige Studie über die Kobaltcyanide 430.
- Miller, Oskar v. Die Verwertung von Wasserkraften für elektrochemische Zwecke 114.
- Miller, W. v. u. G. Rohde. Zur Kenntnis der Chinaalkaloide 1419.
- Miller, W. Lash u. F. B. Kenrick. Vorlesungsexperimente. Umkehrbare chemische Reaktionen 180; Modell zur Ionenbewegung 182; quantitative Vorlesungsversuche über Elektrochemie 183.
- Millner. Über die Theorie des Lösungsdruckes 93.
- Mills, W. S. Über Diphenyl- und Diäthyläthylendiamin, deren Nitroderivate, Nitrate und Mercurichloride 1060.
- Minguin, J. Spaltung des r-Benzylidenecamphers. Isomorphismus der beiden aktiven Komponenten 1311.
- Minguin, J. s. Haller 1312.
- Minozzi, A. Synthesen neuer Glutarsäure- und Trimethylenderivate 879.
- Minunni, G. u. G. Ortoleva. Über die Chlorderivate der sauerstoffhaltigen Alkaloide. I. Einwirkung von Chlor auf Strychnin in Eisessiglösung 1438.
- Miolati, A. Konstitution der Nitroprussidverbindungen 422; über Rhodanatokobaltlake 430; zur Kenntnis des Platintetrachlorids 513.
- Miolati, A. u. J. Belucci. Über Penta-chlorplatinssäure 514; einige Platinverbindungen 515; über das Platin-tetrabromid 515.
- Miolati, A. u. C. O. Tagiuri. Einige Rutheniumverbindungen 512.
- Miranda, M. s. Delfino 631.
- Mitchell, F. H. s. Rogers 448.
- Mixer, W. G. Produkte der Explosion von Acetylen 289; Produkte der Explosion von Acetylen und von Mischungen von Acetylen und Stickstoff 289.
- Möhlau, Richard u. Ernst Kegel. Über die Kondensation von Benzhydrolen mit Paraoxyazokörpern, ein Beitrag zur Frage der Konstitution der Paraoxyazoverbindungen 1622.
- Möhlau, Richard u. W. Schaposchnikoff. Einwirkung von Tetramethyldiamidobenzhydrol auf Rosindulin und Isorosindulin 1582.
- Möhlau, Richard u. E. Strohbach. Über J. Abels Dibenzolazo- $\beta$ -dinaphtolmethan und Dinitroso- $\beta$ -dinaphtolmethan 1622.
- Möller, H. J. Über gefärbte Gläser 324.
- Mohr, E. Überführung von Lutidindicarbonsäureester in Diamidolutidin 1581.
- Mohr, E. C. J. Gleichgewichtsstudien über das System Wasser, Salmiak, Eisenchlorid 418.
- Moir, James s. Japp 1491, 1498.
- Moissan, Henri. Elektrolytische Darstellung von Fluor in einem kupfernen Apparate 204; das Fluor und seine Verbindungen 204; Einwirkung von Flußsäure und Fluor auf Glas 204; volumetrische Zusammensetzung der Fluorwasserstoffsäure 204; Darstellung und Eigenschaften der Carbide des Neodyms und Praseodyms 342; über die Existenz von Nitriden des Neodyms und Praseodyms 393; Untersuchung des Samariumcarbids 394; Bereitung und Eigenschaften eines Manganperfluorids 435.
- Moissan, H. u. P. Lebeau. Dichte und Analyse des Schwefelhexafluorids 214; über ein neues Gas, das Schwefelperfluorid 214; Darstellung, Eigenschaften und Analyse des Thionylfluorids 217.
- Moissan, Henri u. Alfred Stock. Darstellung und Eigenschaften von zwei Bornitridumverbindungen  $\text{Si}_3\text{B}_2$  und  $\text{Si}_2\text{B}_3$  312.
- Moissan, Henri u. Venturè. Studie über Manganfluorür 435.
- Mokijewsky, Wladimir. Über das Isopren 560.
- Molenda, O. Über eine neue Bestimmungsart des Wassers in Sirupen und ähnlichen Produkten 822.
- Molinari, Ettore. Umwandlung von Pyrocinchonsäureanhydrid in die

- fumaroides Form der Pyrocinchon-  
säure 685.
- Molinié, M. Prüfung auf Cystin in  
den Schmutzwässern 876.
- Mommers, Richard s. Norris 224.
- Mond, Ludwig. Das Mondsche Nickel-  
extraktionsverfahren 423.
- Monnier, Alfred s. Duparc 142.
- Montague, P. J. Einwirkung der  
Salpetersäure auf die drei isomeren  
Chlorbenzoesäuren und einige ihrer  
Derivate 1144.
- Montalbano, G. s. Angelico 1309.
- Montemartini, C. Verbindungen von  
Wismutsalzen mit einigen organischen  
Basen 268.
- Montemartini, C. u. U. Egidi. Wis-  
mutphosphate 267; über ein lösliches  
Wismutphosphat 268.
- Montesiczky, Edmund von s. Conrad  
1610.
- Monti, C. s. Purgotti 980.
- Moody, H. R. s. Tucker 389.
- Moore, B. E. Polarisation und innerer  
Widerstand eines Kupfervoltameters  
117.
- Moore, F. J. Abspaltung einer Sulfo-  
gruppe durch reduzierende Agenzien  
1160.
- Moore, Russel W. Freie Fettsäure im  
Olivöl 755; Beitrag zur Analyse  
von *Asa foetida* 1347.
- Moore, Thomas. Trennung und Be-  
stimmung von kleinen Kobaltmengen  
in Gegenwart von Nickel 428.
- Moore, T. S. Reversibilität von Ketten  
97.
- Moreau s. Cazeneuve 1653.
- Morello, Antonio. Stärke einiger  
Säuren, welche in Mischungen von  
organischen Lösungsmitteln und  
Wasser gelöst sind 89.
- Moreschini, R. Über eine Erschei-  
nung bei der Abkühlung unterkühlter  
Substanzen 12.
- Morgan, G. Th. Einwirkung von  
Formaldehyd auf Amine der Naph-  
talinreihe 1006; Beitrag zur Chemie  
aromatischer Metadiamine 1053.
- Morgan, Gilbert Thomas. Einwirkung  
von aromatischen Aldehyden auf  
Derivate von  $\beta$ -Naphthylamin 1224.
- Morgan, J. Livingstone R. Elektro-  
lytische Abscheidung von Messing  
116; drei Neuerungen zu der Kohl-  
rauschschen Methode für Leitfähig-  
keitsmessungen 167; neuer Unter-  
brecher für die Kohlrausch-Ost-  
waldsche Leitfähigkeitsmeßmethode  
167; neue Brücke zur Bestimmung der  
elektromotorischen Kraft mit Hilfe  
eines Lippmannschen Kapillarelekt-  
rometers 168.
- Morgan, J. Livingstone R. s. Lenher  
226.
- Morgan, J. Livingstone R. u. W. A.  
Duff. Chromzelle zum Gleichrichten  
von Wechselströmen 168.
- Morgan, J. Livingstone R. u. W. L.  
Hildburgh. Verfahren zur Leit-  
fähigkeitsmessung mit Gleichstrom-  
instrumenten 168.
- Morgenroth, J. Zur Kenntnis der  
Labenzyme und ihrer Antikörper 1726.
- Morini, Umberto. Modifikationen zur  
Methode von Duclaux für die Be-  
stimmung der Trockensubstanz und  
des Fettes in der Milch und in der  
Butter 732.
- Morishima, K. Vorkommen der  
Milchsäure im tierischen Organismus  
mit Berücksichtigung der Arsenver-  
giftung 649.
- Moritz, B. Elektrolyse durch semi-  
permeable Membranen 116.
- Moritz, Burchard. Verfahren zur Her-  
stellung plastischer Massen aus Ker-  
atin enthaltenden Substanzen 1707.
- Morley, Edward W. Sind weitere  
Untersuchungen zur Bestimmung des  
Atomgewichts des Sauerstoffs nötig?  
188.
- Morpurgo, Giulio u. Alb. Götzl. Die  
Untersuchung des Baumwollsamens-  
öles auf eine Fälschung mit Maisöl  
751.
- Morrell, R. S. u. J. M. Crofts. Ein-  
wirkung von Wasserstoffsuperoxyd  
auf Kohlehydrate in Gegenwart von  
Eisenoxydsalzen 798.
- Morris, G. Harris s. Macfadyen 1711.
- Morris, Julia C. s. Gooch 262.
- Morse, H. N. u. H. G. Byers. Über  
die Ursache der Sauerstoffentwickel-  
ung bei der Absorption oxydierender  
Gase durch Übermangansäure 434.
- Morse, H. N. u. D. W. Horn. Ein-  
wirkung von Kohlensäureanhydrid  
auf Baryumborate 395.
- Morse, H. N. u. J. C. Olsen. Über-  
mangansäure durch Elektrolyse 434.
- Morton, D. A. s. Orndorff 1092.
- Moscheles u. Storch. Neues Labora-  
toriumsflüß 173.
- Moschner, J. Zur Kenntnis des Hy-  
drindens und über ein neues Oxy-  
hydrindens 1091.
- Moses, Nathan. Über p-Cyanbenzyl-  
chlorid 1156.
- Mosso, Ugolino. Die Geschwindigkeit  
der Absorption und der Assimilation  
der Albuminoide und der Fette 1706.
- Motolese, Francesco s. Filippi 766.



- Mouilpied, A. T. de s. Vorländer 1029.
- Monneyrat, A. Eine neue allgemeine Methode zur Darstellung gechlorter, gebromter und chlorbromierter Kohlenwasserstoffe der Fettreihe 564; Verwandlung der  $\alpha$ -Aminosäuren in Phenylhydantoine 1048.
- Monneyrat, A. s. Fischer 1157.
- Mouracour, Henri. Einwirkung des Magnesiums auf Salzlösungen 885.
- Moureu, Ch. u. R. Delange. Über zwei Ketone mit Acetylenfunktionen, das Acetylönanthyliden und das Benzoylönanthyliden. Überführung in  $\beta$ -Diketone durch Hydratation 791; über die Spaltung der Ketone mit Acetylenfunktion durch Alkalien 792; über Acetylphenylacetylen und Benzoylphenylacetylen 1255.
- Mouton, H. Die anorganischen Diastasen. Kritische Übersicht 189.
- Müller, A. Zur Schwefelwasserstoffbestimmung im Leuchtgas 280.
- Müller, August. Verfahren zur Herstellung eines alkoholfreien kohlen-säurehaltigen Getränkes aus Bier oder anderen vergorenen Flüssigkeiten 602.
- Müller, Erich. Über eine Methode zur Bestimmung von Reaktionsspannungen mit dem Kapillarelektrometer 99; Vorrichtung zur Veranschaulichung der Wanderung und Abscheidung der Ionen 182; zur Frage nach dem Entladungspotential des Chlors 206.
- Müller, Friedrich C. G. Apparat zum Schöpfen von Wasserproben aus beliebiger Tiefe 171.
- Müller, Friedrich. Zur Kenntnis des ostindischen Sandelholzöles 1339.
- Müller, H. Verfahren zur Elektrolyse von Alkalisalzen unter Anwendung einer Quecksilberkathode 357.
- Müller, Helmuth s. Scholtz 1537.
- Müller, Jens s. Bamberger 1007, 1015.
- Müller, Johannes u. M. Masuyama. Über ein diastatisches Ferment 1718.
- Müller, Paul. Über den organischen Phosphor der Frauenmilch- und der Kuhmilchfäces 728; Reduktion des Cholesterins zu Koprosterin im menschlichen Darmkanal 1134.
- Müller, P. Th. s. Haller 1305.
- Münch, A. Verhalten einiger künstlicher Hexosen im Tierkörper 807.
- Münzel. Zur Calciumcarbidfabrikation und deren Zusammenhang mit der Eisenindustrie 283.
- Mulder, E. Über das Silberperoxysulfat und -peroxyacetat 502.
- Muller, J. A. Die fraktionierte Neutralisationswärme der Carbonylferrocyanwasserstoffsäure im Vergleich zur Ferrocyanwasserstoffsäure 306.
- Mulliken, S. P. u. Heyward Scudder. Nachweis von Methylalkohol in Gemischen 582.
- Mumme, E. s. Vorländer 1148.
- Murco, H. s. Astruc 531, 1666.
- Murrill, Paul u. J. O. Schlotterbeck. Die Alkaloide von *Bocconia cordata* (Macleya cordata) 1414, 1415.
- Muspratt, Max. Bestimmung von Propionsäure und Buttersäure 634.
- Musselins, L. Die Acetylierung von primären und sekundären Aminen 852.
- Musset, Franz. Zum Nachweis des Zuckers im Harn 892.
- Muthmann, W. Bemerkungen zu den kristallographischen Abhandlungen von G. Linck 29.
- Muthmann, W. u. E. Baur. Einige Beobachtungen über Lumineszenzspektren 51; Untersuchung des käuflichen Thoriumnitrats und der Auer-schen Glühkörper 337.
- Muthmann, W. u. R. Böhm. Ein neues Trennungungsverfahren der Gadoliniterden und Darstellung reiner Yttria 343.
- Muthmann, W. u. E. Schröder. Beobachtungen über Cyanselenverbindungen 302.
- Muthmann, W. u. L. Stützel. Über Cerisulfate 341.
- Mylius, F. u. R. Funk. Über die Natriumsalze der Chromsäure. Studien über die Löslichkeit der Salze. IV. 443.
- Mylius, F. u. J. von Wrochem. Über das Calciumchromat. Studien über die Löslichkeit der Salze. V. 443.
- Nabl, A. Einwirkung von Wasserstoffsuperoxyd auf Thiosulfate und Berichtigung 201.
- Nabl, J. Widerstand strömender Elektrolyte 75.
- Naef, E. s. Ullmann 1551, 1552.
- Naef, Paul. Darstellung von Chlor aus Chlormagnesium 205.
- Naegeli, Otto. Zur Aciditätsbestimmung des Urins 885.
- Nagel, Iskar. Über die Ranzidität der Fette 722.
- Nagel, Oskar. Das Ruymbekesche Glycerinverfahren 589, 590.
- Namias. Die Goldtonbäder 62.
- Namias, Rudolfo. Über die Persulfate und ihre Anwendung im Laboratorium und in der Industrie 223.
- Naphtali, Max s. Spiegel 544.
- Napias. Einwirkung des Milzbrandbazillus auf die Kohlehydrate 798.

- Nasini, R. u. R. Salvadori. Bericht über die Analyse der brennbaren Gase von Salsomaggiore 537.
- Nasini, R., F. Anderlini u. R. Salvadori. Einige noch nicht beobachtete Linien im ultraviolethen Teil des Argonspektrums 243.
- Nastukoff, A. Über einige Oxycellulosen und das Molekulargewicht der Cellulose 844.
- Nauhardt, Paul. Herstellung eines festhaftenden Anstriches auf Aluminium 396.
- Nauss, A. O. Zur Blaubestimmung in ausgebrauchter Reinigungsmasse 306.
- Neander, Erwin v. s. Willgerodt 1545.
- Nebel, Otto. Schwefelwasser aus einer Quelle bei Tanto 198.
- Nencki, M. u. J. Zaleski. Untersuchungen über den Blutfarbstoff 1897.
- Nerking, Joseph. Beiträge zur Physiologie des Glycogens 832.
- Nernst, W. Zur Frage nach der Hydratation gelöster Substanzen 13; über Elektrodenpotentiale nach Versuchen von Wilmore 103; ein elektrolytischer Platinofen 169.
- Nernst, W. u. E. Bose. Zur Theorie des Auerlichtes 43.
- Nernst, W. u. F. Dolezalek. Über die Gaspolarisation im Bleiakкумуляtor 472.
- Nernst, W. u. R. Reynolds. Leitfähigkeit fester Mischungen bei hohen Temperaturen 80.
- Nernst, W. u. W. Wild. Über das Verhalten elektrolytischer Glühkörper 340.
- Neubauer, H. Abgekürzte Methode der Kalibestimmung in den Kalisalzen 374.
- Neuberg, Carl. Zur Kenntnis der Glucuronsäure 713; über die Harnpentose, ein optisch inaktives, natürlich vorkommendes Kohlehydrat 806; Löslichkeitsverhältnisse von Osazonen 803.
- Neuberg, C. s. Mayer 889; s. Wohl 778.
- Neuberg, Ernst. Der Wirkungsgrad des Calciumcarbids 285.
- Neumann, B. Über Elektroanalyse. Brauchbarkeit der in den letzten Jahren veröffentlichten Verfahren 143; Rührer mit gasdichtem Verschluss 175; Calciumcarbid und Siliciumcarbid als Reduktionsmittel für Metalloxyde, Salze und Erze 283; Silicium-Metall. Analyse und Reinheit der Handelsorten 311.
- Neumann, Max s. Junghahn 1615.
- Neumann, R. O. Einfluß größerer Wassermengen auf die Stickstoffausscheidung beim Menschen 886.
- Neville, F. H. s. Heycock 397.
- Newth, G. S. Bemerkung über teilweise mischbare anorganische Lösungen 126.
- Nichols, Edward L. Die Acetylenflamme 288.
- Nicolson, John D. s. Adams 391.
- Niebel, W. Über das Oxydationsprodukt des Glycogens mit Brom 336.
- Niederhäusern, Heinrich von. Verfahren zum Fixieren von Tonerde oder Chromoxyd, namentlich für die Türkischrotfärberei 1370.
- Niemczycki, St. Über drei normale Butyltoluole 949.
- Niementowski, St. von. Über neue Homologe des Alizarins, Hystazarins und Chinizarins 1297.
- Nieske, Alwin, Chemische Fabrik Altharzberg. Verfahren, organische Stoffe durch Imprägnieren mit molybdänsaurem Natrium gegen Feuergefahr, sowie gegen die Zerstörung durch die Atmosphären oder Lebewesen zu schützen 449.
- Nietzki, R. u. Wilhelm Petri. Über die Konstitution der Isopurpursäure 1082.
- Noeldechen, Fritz. Über einige Derivate des Cyklopentadiens 1011.
- Noelting, E. u. W. Feuerstein. Darstellung von arsenfreiem Phosphor 245.
- Nörr, Wilhelm s. Scholl 958, 1002, 1073, 1594.
- Norden, Konrad. Methode zur Bestimmung der wahren Oberfläche von Akkumulatorenplatten 114; Bestimmung der Stromverteilung auf Elektrodenflächen 115.
- Nordon, Benno. Verfahren zur Verhütung des Zusammenklebens beim Färben von mit Leim oder Gelatine appetierten Geweben 1372.
- Normann, W. s. Meigen 1613.
- Norris, James F. u. Henry Fay. Reduktion von Selendioxyd durch Natriumthiosulfat 225.
- Norris, James F. u. Richard Mommers. Isomorphismus des Selens und des Tellurs 224.
- Norris, James F., Henry Fay u. D. W. Edgerly. Darstellung von reinem Tellur 225.
- Norris, R. S. p-Nitro-o-tolylphenylsulfon und einige Derivate 1269.
- Norton jr., John T. Die titrimetrische Bestimmung des Quecksilbers durch Natriumthiosulfat 487.

- Nothomb, Marcel. Dissoziation des Antimonpentachlorids 264.
- Noyes, A. A. Die genaue Beziehung zwischen osmotischem Druck und Dampfdruck 15.
- Noyes, A. A. u. A. A. Blanchard. Vorlesungsexperimente zur Demonstration der elektrolytischen Dissoziationstheorie und der Gesetze über die Geschwindigkeit und das Gleichgewicht von chemischen Umwandlungen 180.
- Noyes, William A. Über die Camphersäure. Synthese des 2,3,3-Trimethylcyclopentanons, eines Campherderivats 794.
- Noyes, William A. u. Edward F. Phillips. Camphersäure. Neunte Mitteilung. Struktur und Konfiguration der cis-trans-Campholitsäure 646.
- O'Brien, Charles u. James Shearer. Verfahren zur Verbesserung der Färbung von Jutefasern 1371.
- Oddo, G. s. Peratoner 232.
- Oechsner s. Coninck.
- Oehler, K. Darstellung von Oxydationsprodukten sulfurierter Azofarbstoffe des  $\beta$ -Naphthylamins und seiner Derivate 1626; Verfahren zur Darstellung eines gelben Wollfarbstoffs 1626; Darstellung von Baumwollfarbstoffen 1628; Darstellung von substantiven Polyzofarbstoffen aus Toluylendiaminsulfosäure 1629.
- Oesinger, H. u. M. Trockenkasten mit Dampfheizung für konstante Temperatur und für regelmäßig verteilte Temperaturen 160.
- Oesterle, O. A. Über Aloë-Emodin und Frangula-Emodin 1301; Oxydationsversuche mit Aloë-Emodin 1302; Reduktionsversuche mit Aloë-Emodin und Frangula-Emodin 1302.
- Oesterlin, C. s. Wohl 1647.
- Oettel, Felix. Die elektrischen Bleichapparate (System Haas-Oettel) 120.
- Oettingen, Helmuth von. Zersetzung des Natriumthiosulfats durch Säuren 215.
- Oettinger, G. s. Istrati 802.
- Offer, Th. R. u. S. Fränkel. Verhalten des salzsauren Chitosamins im Tierkörper 815.
- Ogawa, Masatzka s. Divers 216, 234.
- Oilar, Rozier D. Prüfung der Halphenischen Farbenreaktion auf ihren Wert zum Nachweis des Baumwollsamens 751.
- Okell, Joseph. Verfahren zur Herstellung von Schießbaumwolle aus Nitrocellulose 849.
- Oker-Blom, Max. Tierische Säfte und Gewebe in physikalisch-chemischer Beziehung 1695.
- Oliveri, F. Polarisation mittels Wechselstroms 117.
- Ollendorf, Gerhard s. Ruff 812.
- Olsen, J. O. s. Morse 434.
- Omeliansky, V. Über die Fermentation der Cellulose 842.
- Opitz, Paul s. Stelzer 542.
- Opolski, St. Zur Kenntnis der negativen Natur organischer Radikale 1260.
- Oppermann, E. s. Garrard 14.
- Ordonneau, Chr. Über die Malate und Tartromalate 703.
- Orient, Julius. Chininum lygominatum 1419.
- Orndorff, W. R. u. C. E. Brewer. Konstitution des Galleins und Coeruleins 1218.
- Orndorff, W. R. u. D. A. Morton. Anethol und seine Isomeren 1092.
- Ortloff, Hugo. Der Einfluß der Kohlensäure auf die Gärung 1720.
- Ortoleva, Giovanni. Einwirkung des Jods auf Malonsäure in Pyridinlösung 670; über eine neue Darstellungsweise von Jodoso- und Jododerivaten 961, 962.
- Ortoleva, G. s. Minunni 1438.
- Orton, K. J. P. s. Chattaway 236, 237, 1020, 1021, 1023, 1025, 1027.
- Orton, K. J. P. u. W. L. Blackman. Bestimmung von Hypojoditen und Jodaten und die Reaktion von Jodmonochlorid mit Alkalien 212.
- Osaka, Yukichi. Über die Birotation der d-Glucose 811.
- Osborne, Thomas B. und George F. Campbell. Die Eiweißbestandteile des Eiereiweiß 1686; die Proteide des Eidotters 1687; die Nucleinsäure des Weizenembryos und seine Proteinverbindungen 1691.
- Oslau, Lazar s. Goldschmidt 658.
- Osswald, G. s. Hantzsch 1356.
- Ost, H. u. W. Klapproth. Fällung des Antimons aus seinem Sulfosalz durch Elektrolyse, mit Anwendung eines Diaphragmas 263.
- Ostwald, W. Über die absoluten Potentiale der Metalle nebst Bemerkungen über Normalelektroden 102; Oxydationen mittels freien Sauerstoffs 190; periodische Erscheinungen bei der Auflösung des Chroms in Säuren 439, 440; über die vermeintliche Isomerie des roten und gelben Queck-

- silberoxyds und die Oberflächenspannung fester Körper 488.
- O'Sullivan, James. Gegenwart von Invertase in einigen Pflanzen der Gramineen 1716.
- Otto, Marius. Verfahren zur Gewinnung von Jodoform 573.
- Ouvrard, L. Metallborate 269; über die Borate der Magnesiumreihe 354; über die Metallborate 466.
- Overbeck, Otto Gerhard Christoph Ludwig Joseph. Verfahren zur Herstellung eines Nährextraktes aus Hefe 1704.
- Paal, C. Über Glutininpeptonbrom- und -jodhydrat 1685.
- Paal, C. u. Heinrich Schulze. Über Dibenzoyl-malein- und -fumarsäureester 1211; über die beiden stereoisomeren symmetrischen Dibenzoyl-äthylene 1266.
- Paderi, Cesare. Beziehungen zwischen chemischer Konstitution und physiologischer Wirkung. Über die physiologische Wirkung einiger Alkine des Piperidins 1534.
- Paessler. Beiträge zur Gerbmaterianalyse 1380.
- Pagel s. Schlagdenhaufen 221.
- Pagel, O. Über eine neue Herstellungsart von Chromdoppelsulfaten 446.
- Paillet, R. Über elektromotorische Kraft durch Magnetisieren 90.
- Paix-Séailles, C. s. Charon 583, 584.
- Paliatseas, P. G. s. Hartley 1035; s. Dobbie 1423.
- Palladin, W. Produktion im Magen-saft unlöslicher Eiweißstoffe 1673.
- Palladini, M. Über die Auffindung der Weinsäure in Gegenwart von Oxalsäure 697.
- Palmquist, Hugo. Verfahren zur Reaktivierung von Chlor bei der Edelmetallaußerei 205.
- Pannertz, F. Eine Abänderung des Péligot-Absorptionsapparates und ein Ammoniakbestimmungsapparat 155.
- Panormow, A. Über die Einwirkung von verdünnten Säuren, Alkohol und Erwärmen auf Columbinin (kristallinischer Eiweißkörper aus Taubeneyern) 1673; Einwirkung von verdünnten Säuren, Alkohol und Erwärmen auf Albumin 1687.
- Pantjuchoff, N. S. s. Shukoff 542.
- Paolini, Vincenzo. Spaltung der Trimethylbernsteinsäure in ihre optischen Antipoden 676; über eine neue Trimethylendicarbonsäure 686.
- Papež, A. N. Die Thomasschlacke und die Bestimmung ihres Phosphorsäuregehaltes 255.
- Pappadà, N. s. Bruni 33.
- Paris, Giulio. Nachweis des Fluors im Wein 205.
- Parmentier, F. u. A. Hurion. Über die von den Quellen des Mont-Dore ausgesandten Gase 198.
- Parr, S. W. Ein neues Kohlenkalorimeter 153; neue volumetrische Methode für die Bestimmung von Kupfer 476.
- Parry, Ernest J. Notizen zum Sandelholzöl 1338.
- Partheil, A. u. A. Gronover. Zur Kenntnis des Morphins 1432; Einwirkung von Triäthylphosphin auf Orthoxylylenbromid 1666.
- Partheil, A. u. E. Mannheim. Quecksilberantimonid und Stiboniumverbindungen 265; Einwirkung von Antimonquecksilber auf Methyljodid und Propyljodid 919.
- Partheil, A. u. A. van Haaren. Phosphorquecksilber und Phosphoniumverbindungen 919; Einfluß des Wassergehalts auf das Drehungsvermögen alkoholischer Campherlösungen und die Wertbestimmung des Campherspiritus 1308.
- Partheil, A. u. J. von Velsen. Die Grundlagen der refraktometrischen Butteruntersuchung 741.
- Partridge, Eduard A. Über Serien in Spektren 46.
- Pasea, Charles M. Über das relative Volumen verdünnter Lösungen gewisser Sulfate und ihres Lösungswassers 12.
- Pataky, H. W. Verfahren zur Darstellung von Salzsäure aus Chlor und Wasserstoff 206.
- Patein, G. Einige Verbindungen des Diantipyrinmethans (Formopyrin) 1487.
- Paternó, E. Über die Konstitution der Usmisäure 1878.
- Patterson, T. S. Einfluß der Lösungsmittel auf die Drehung optisch aktiver Verbindungen 704.
- Patterson, T. S. s. McCrae 1213.
- Pattinson, J. u. H. S. Notiz über die Bestimmung von Mangan als Sulfid 431.
- Paul, B. H. u. A. J. Cownley. Chininhydrochlorid und Coffein 1418.
- Paul, Theodor s. His jun. 904.
- Pauli, Robert. Vergleichende Bestimmung der Paraffine verschiedener Schmelzpunkte im Braunkohlenteer 536; die chemischen Funktionen der

- Schwefelsäure und ihre physikalische Bedeutung bei der Braunkohlenteereinigung 945.
- Pauly, Hermann. Verfahren zur Darstellung von  $n$ -Alkylderivaten des  $\alpha$ -Tetramethylpyrrolin- $\beta$ -carbonsäureamids 1451; Verfahren zur Darstellung von  $\alpha$ -Tetramethylpyrrolin- $\beta$ -carbonsäurealkylamiden 1452; Verfahren zur Darstellung von  $n$ -Alkylderivaten der  $\alpha$ -Tetramethylpyrrolin- $\beta$ -carbonsäurealkylamide 1452; Verfahren zur Darstellung von Dialkylamiden der  $\alpha$ -Tetramethylpyrrolin- $\beta$ -carbonsäure 1452; Verfahren zur Darstellung von  $\alpha$ -Tetramethylpyrrolidin- $\beta$ -carbonsäureamiden und deren  $n$ -Alkylderivaten 1453; Verfahren zur Darstellung von  $n$ -Alkylderivaten der  $\alpha$ -Tetramethylpyrrolidin- $\beta$ -carbonsäureamide 1453.
- Pauly, Hermann und Carl Boehm. Einwirkung von Aminen auf Dibromtriacetamin 1450.
- Pauly, Herm. u. Hans Lieck. Zur Kenntnis des Mesityloxyds 789.
- Pawcek, Heinrich. Die Anwendung der Netzelektroden in der Elektroanalyse 144.
- Pawlewski, Br. Dichte, Brechungsvermögen und Gehalt der Lösungen von Natriumwolframat 455; Änderung der Temperatur beim Erhitzen geschmolzener organischer Körper 521; neue Bildungsweise von Kanarin 909.
- Pawlow, Wladimir. Über die Doppeljodide von Quecksilber und Kalium 494.
- Peachey, S. J. s. Pope 768, 764, 921.
- Pease, H. O. Das elektrochemische Äquivalent des Kohlenstoffs 275.
- Péchar, E. Verbindungen der Metalljodide mit Schwefligsäureanhydrid 354.
- Pechmann, H. v. Über Dicrotonsäure 686; über die Spaltung des Benzenylmethylimidochlorids 1141; Einwirkung von Diazomethan auf Pikrylacetat 1473.
- Pechmann, H. v. und Otto Ansel. Über Oxyäthylidenoxanilid 1030; Vinylidenoxanilid und einige seiner Homologen 1489.
- Pechmann, H. v. u. Wilhelm Bauer. Über das benachbarte Dihydropyrazin (Osotetrazin) 1595.
- Pechmann, H. v. und E. Burkard. Pyrazolderivate aus Diazomethan und Olefinmonocarbonsäuren 1473; zur Stereoisomerie der beiden Crotonsäuren und über 4-Methylpyrazol-5-carbonsäure 1474; Anlagerung von Diazomethan an Citraconsäure und Mesaconsäure 1475.
- Peckham, S. F. Was ist Parianit? 546.
- Pélabon, H. Wirkung von Wasserstoff auf Schwefelantimon 129; Einwirkung von Wasserstoff auf die Sulfide des Arsens 261; Einwirkung von Wasserstoff auf Schwefelantimon 264; Einwirkung von Wasserstoff auf Quecksilberselenid und die umgekehrte Reaktion 495.
- Pellet, H. Bestimmung von Nitriten für sich oder in Gegenwart von Nitraten 239; Bestimmung der Phosphorsäure als Ammoniumphosphormolybdat oder durch Alkalimetrie 254; Bestimmung reduzierender Zucker durch Wägung des ausgeschiedenen Kupfers als Kupferoxyd 598; eine Fehlerquelle beim Nachweis von Salicylsäure im Wein 599.
- Pellini, G. s. Salvadori 317.
- Pellini, G. u. Alfredo Menin. Über das Refraktionsvermögen des Tellurs in einigen seiner Verbindungen 226.
- Peltzer, Frz. s. Eibner 1002.
- Peniakoff, D. Verfahren zur Darstellung von Ätzalkalien 858; Verfahren zum Leimen von Papier mit Harzseife 759.
- Pennington, Mary Engle u. George C. Küsel. Eine experimentelle Studie über die gaserzeugende Kraft des *Bacillus coli communis* unter verschiedenen Lebensbedingungen 527.
- Penny, Charles L. Ein mehrfacher Fettextraktor 723.
- Peratoner, O. u. G. Oddo. Elektrolyse der Stickstoffwasserstoffsäure 232.
- Perciabosco, F. s. Errera 878.
- Perdrix, L. Oxydation der zweibasischen Säuren der Fettreihe durch saures Kaliumpermanganat 626.
- Perino, Josef. Herstellung eines Nährextraktes aus Pflanzen 1733.
- Peritz s. Spiegel 885.
- Perkin, Arthur George. Die gelben Farbstoffe verschiedener Tanninarten III 1367; Apiin und Apigenin 1387.
- Perkin, A. G. und J. R. Allison. Rhamnazin und Rhamnetin 1393.
- Perkin, Arthur George und Louis Hubert Horsfall. Genistein II 1365; Luteolin III 1365.
- Perkin, A. G. u. E. J. Wilkinson. Der Farbstoff der Blüten von *Delphinium consolida* 1364.
- Perkin, W. H. Über das Refraktions- und magnetische Rotationsvermögen einiger Benzolkohlenwasserstoffe. Das

- Refraktionsvermögen von Mischungen. Eine verbesserte Methode der Spektrometerskalenablesung 943.
- Perkin, W. H. s. Lees 647.
- Perkin, W. H. u. Jocelyn F. Thorpe. Versuche der Synthese von Camphersäure. III. Einwirkung von Natrium und Methyljodid auf Dimethylbutantricarbonsäureester 695.
- Perkin jun., W. H. s. Bottomley 711; s. Gilbody 1360.
- Perkin jun., W. H. u. J. Yatea. Über Hämatoxylin 1368.
- Perkin jun., W. H., Jocelyn F. Thorpe u. C. Walker. Eine neue Reihe von Pentamethylenderivaten 693.
- Perkins, Bryan W. s. Hewitt 1214.
- Perman, E. P. u. G. A. S. Atkinson. Dampfdichte von Brom bei hohen Temperaturen 210.
- Perot, A. s. Fabry 176, 371.
- Perot, A. u. Ch. Fabry. Bestimmung neuer Fundamentalpunkte im Spektrum 46.
- Perrier, G. Über die Rolle des Aluminiumchlorids bei der Friedel-Crafts'schen Reaktion 1239; über die Anthraphenone 1264; Chrysanthemumöl 1330.
- Peschkes, M. s. Schroeter 986.
- Pesci, L. Über die Mercuriammoniumverbindungen 496; organische Quecksilberverbindungen der Benzoesäure 1136.
- Petermann, E. s. Zincke 1274, 1502.
- Peters. Wirkung des Dormiols, eines neuen Schlafmittels 770.
- Peters, Charles A. Volumetrische Bestimmung von Kupfer als Oxalat, mit Trennung von Cadmium, Arsen, Zinn und Zink 477; Trennung und Bestimmung von Quecksilber als Mercurioxalat 487.
- Peters, Harold s. Kipping 963.
- Peters u. Bost. Neuer Rückflußkühler 163.
- Petersen, Emil. Über den Gebrauch von Bernsteinsäure in der Alkalimetrie 145.
- Petersen, Julius. Elektrolyse der Alkalisalze der organischen Säuren 621.
- Petit, P. Über die Saccharifizierungsdextrine 836.
- Petit, P. u. G. Labourasse. Über die Löslichkeit der stickstoffhaltigen Substanzen des Malzes 1718; über die stickstoffhaltigen Substanzen des Malzes 1718.
- Petrenko-Kritschenko, P. Die Hydroxylaminderivate der Tetrahydropyronverbindungen 1512; die Konfiguration der fetten gesättigten Verbindungen 525; zur Frage über die Konfiguration der fetten Verbindungen 525.
- Petrenko-Kritschenko, P. und P. Kasanetzky. Zur Charakteristik der Ketoxime 1241; zur Kenntnis der Ketoxime 1266.
- Petri. Reagenzglasländer 171.
- Petri, Wilhelm s. Nietzki 1082.
- Petry, Eugen. Bestimmung von leicht abspaltbarem Schwefel durch den Harn 886.
- Petschnikow, Alexander. Einwirkung von Schwefelsäure auf das Glycerin, welches aus Allylmethyl-tertiärbutylcarbinol erhalten wird 590.
- Pfaundler, Meinhard. Verfahren zur Bestimmung des Amidosäurestickstoffs im Harn 886; zur Kenntnis der Endprodukte der Pepsinverdauung 1727.
- Pfeiffer, P. Über Chromiäke. I. Trichlortripyridinchrom und Triäthyl-diaminchromsalze 445; Nitriladditionen an Trichlortripyridinchrom und Dirhodanatdiäthylendiaminchromsalze 907.
- Pflüger, E. Bestimmung des Glycogens nach E. A. Austin 834; die Methode der quantitativen Glycogenbestimmung nach Pflüger-Nerking ist im Virchow'schen Jahresbericht für 1899 falsch dargestellt 835; die quantitative Bestimmung des Glycogens nach der Methode von Pflüger und Nerking im Lichte der Lehre von E. Salkowski. Eine Verwahrung 835; die quantitative Bestimmung des Glycogens nach Külz und Pflüger hat Prof. E. Salkowski in seinem soeben erschienenen Lehrbuch der physiologischen und pathologischen Chemie falsch dargestellt. Eine Verwahrung 835; Antwort auf die Erwiderung des Herrn E. Salkowski (Glycogenanalyse nach Pflüger-Nerking betreffend) 835.
- Phillips, Edward F. s. Noyes 646.
- Phipson, T. L. Über ein aus Cyan erhaltenes Gas, das mit Argon identisch zu sein scheint 242.
- Piccinini, A. Über die optischen Eigenschaften der Granatan- und Tropankerne 1411.
- Piccinini, A. u. L. Salmoni. Darstellung und Eigenschaften des  $\alpha$ -Pyrylmethans 1449.
- Pictet, Amé. Über die Reduktion des Nicotyrins zu inaktivem Nicotin 1435.

- Pictet, Amé und B. Athanasescu. Über das Laudanosin 1428; partielle Synthese des Laudanosins 1428.
- Pictet, Amé u. A. Rotschy. Über inaktives Nicotin 1434.
- Piepes-Paratynski, Jan. Polymerisation des p-Tolunitrils, p-Kyantolin 1155.
- Piepgas, Balzer. Verfahren, vegetabilisches Pergament zum Beschreiben und Bezeichnen geeignet zu machen 847.
- Pierallini, G. Kommen dem menschlichen Pankreas (post mortem) und dem Harn zuckerzerstörende Eigenschaften zu? 896.
- Pierce, G. W. Messung kurzer elektrischer Wellen mittels des Radiomikrometers 170.
- Piesenholt, W. Einwirkung von unterchloriger Säure auf Metallchloride 353.
- Pietrusky, Kurt. Die Cottonseed-Ölindustrie in den Vereinigten Staaten von Amerika 750.
- Pinner, A. Verbindungen von Bromal mit Formaldehyd 770; über Pyridincarbonsäuren 1528.
- Pinner, A. und E. Kohlhammer. Über Pilocarpin 1437.
- Pinner, A. u. J. Lewin. Über  $\alpha'$ -Methylpyridincarbonsäure 1528.
- Pinnow, Joh. Acetylierung mit Essigsäureanhydrid in wässriger Lösung 530; über zwei isomere Dinitromethyl-p-toluidine 1009.
- Pintus, A. Sanna. Über eine schnelle Methode zum Nachweis von Abrastol im Wein 599.
- Pissarjewsky, L. Die Superoxyde des Zirkoniums, Ceriums und Thoriums 335; thermochemische Untersuchungen der Übersäuren. Übersäuren und Säuren, die durch die Elemente der geraden Reihen der Schwefelgruppe gebildet werden 444; Überuran-, Übermolybdän- und Überwolframsäuren und entsprechende Säuren. Thermochemische Untersuchung 451.
- Pitmann, J. R. Untersuchung der Salpetersäure und Milchsäure mit dem von Du Pont abgeänderten Lungeschen Nitrometer 241.
- Piutti, A. u. Co. Verfahren zur Herstellung von Heiz- und Leuchtgas 278.
- Plancher, G. Neue Untersuchung über die Einwirkung von Alkyljodiden auf Indole 1461; einige Umwandlungen des Tetrahydrocarbazols 1470.
- Plattensteiner, Richard. Kondensation von Isobutyraldehyd mit Crotonaldehyd 773.
- Poda, H. und W. Prausnitz. Über Plasmon, ein neues Eiweißpräparat 1703.
- Pokrowsky, Aristarch.  $\beta$ -Methyläthyläthylenmilchsäure und  $\beta$ -Methyläthylacrylsäure 652.
- Polacco, R. s. Tschirch 1393.
- Polenske, Ed. Verhalten des Borax bei der Destillation mit Methylalkohol 269; Verhalten von Borsäure, schwefeliger Säure und künstlichen Farbstoffen in Dauerwurst 271; Borsäuregehalt des amerikanischen Pökelfleisches 272.
- Pollak, F. Die substantiven Farbstoffe 1358.
- Pollak, J. s. Herzig 1115.
- Pollet, H. Bestimmung der Luft im Wasser 195.
- Pomeranz, C. Reaktionsgeschwindigkeit bei der Einwirkung von Natriumhydroxyd auf Benzaldehyd 1229.
- Pommerehne, H. Über das Damascenin, einen Bestandteil der Samen von *Nigella Damascena* L. 1426.
- Pond, F. J. u. Arthur S. Shoffstall. Einwirkung von Natriumäthylat auf Anisylidenacetophenondibromid 1267.
- Poni, P. Über die Zusammensetzung des rumänischen Petroleums 541.
- Ponsot. Über die molekulare spezifische Wärme der dissoziierenden gasförmigen Verbindungen 8; begrenzte chemische Reaktionen in homogenen Systemen 27; chemische Reaktionen in einer Lösung; Dampfspannung des Lösungsmittels 42; Bemerkungen über die Kryoskopie der Rhamnose und der Rhamminotriensäure von Tanret 827.
- Ponzio, G. Acetyldioxime der  $\alpha$ -Diketone 785; Verwandlung von Ketonen in  $\alpha$ -Diketone. V. Isopropylisobutylketon ( $\text{CH}_3$ ):  $\text{CH} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH} : (\text{CH}_3)_2$  788.
- Ponzio, G. u. P. Rossi. Über das Methylphenyl-n-phenylosotriazol 1507.
- Ponzio, Giacomo. Einwirkung von Stickstofftetroxyd auf Benzilmonoxime 1265; Oxydation von Hydrazoximen 1506.
- Poole, Henry S. Bemerkungen über ein wolframhaltiges Mineral vom Cap Breton und über den Einfluß des Waschens auf gewisse Cap-Bretonkohlen 455.
- Pope, Th. H. s. Baker 815.
- Pope, J. u. A. W. Harvey. Die Inversion der optisch aktiven ac-Tetrahydro-



- $\beta$ -naphtylamine, dargestellt mit Hilfe der Dextro- und Lävobromcampher-sulfonsäuren 1005; die Racemisierung, die bei der Bildung von Benzyliden-, Benzoyl- und Acetylderivaten von d-ac-Tetrahydro- $\beta$ -naphtylamin eintritt 1028.
- Pope, W. J. u. S. J. Peachey. Raumkonfiguration der Derivate des vierwertigen Schwefels 763; optisch-aktive Schwefelverbindungen. d-Methyläthylthetynplatinchlorid 764; asymmetrische, optisch-aktive Zinnverbindungen. d-Methyläthyl-n-propylzinnjodid 921; die Racemisierung optisch-aktiver Zinnverbindungen. d-Methyläthylpropylzinn-d-bromcamphersulfonat 921.
- Popoff, S. Über l-Asparagin 884.
- Poppenburgs Elemente u. Akkumulatoren, Wilde u. Co. Galvanisches Element 113.
- Poquillon, F. Rasche Methode zur Bestimmung von Ton in Erden 401.
- Portier, P. Über die Glycolyse verschiedener Zucker 801.
- Posner, Theodor. Zur Kenntnis der Disulfone. IV. Die Mercaptole und Sulfone der Diketone 796; zur Kenntnis der Disulfone. V. Die Disulfone des Acetophenons und Benzophenons 1270.
- Pottevin, O. Die Tannase, das Tannin spaltende Enzym 1722.
- Pouget. Selenantimonite der Alkalien 266.
- Pouret, Ch. Bromierung durch Aluminiumbromid 565.
- Power, Frederick B. und Frank Shedden. Zusammensetzung und Bestimmung von Ceroxalat 342.
- Pozzi-Escot, M. E. Mikrochemische Analyse 142; neue mikrochemische Reaktionen des Kupfers 475; Ferrisalicylat als ein neuer Indikator für die Acidimetrie 146.
- Pozzi-Escot, M. E. s. Couquet 509.
- Pozzi-Escot, M. E. u. H. O. Couquet. Mikrochemische Untersuchungen über Yttrium, Erbium und Didym 840.
- Prandtl, Wilhelm und K. A. Hofmann. Über Platin kohlenstoffverbindungen 789.
- Prause, H. s. Weinland 226.
- Prausnitz, W. s. Poda 1703.
- Precht, J. Neue Versuche zur Theorie der photographischen Prozesse 56; Beiträge zur Theorie der photographischen Entwicklung 58; zur Sensitometrie photographischer Platten 59.
- Precht, J. u. E. Englisch. Über die Abhängigkeit der Größe punktförmiger Bilder auf Bromsilbergelatinen von der Entwicklung 59.
- Precht, J. u. W. Strecker. Versuche über die Silberkeimwirkung beim Entwicklungsvorgang 58.
- Prescott s. Gordin 1422.
- Preuss, L. u. A. Binz. Darstellung von Anthranilsäure aus Orthonitrotoluol 1146.
- Prianischnikow, N. Rückbildung der Eiweißstoffe aus deren Zerfallsprodukten 1672.
- Pfibrum, Richard. Über das Austrium. 346.
- Price, F. Slater. Reaktion zwischen Äthylalkohol und Salzsäure 583.
- Prior, E. u. D. Wiegmann. Darstellung und Eigenschaften des Diastase-Achroodextrins 836.
- Procter, H. R. u. B. W. Griffith. Die Absorption von basischen Chromsalzen durch Haut 446.
- Procter, H. R. u. E. F. Hamer. Absorption von Chromsäure durch Haut aus einer Lösung von Kaliumdichromat 443.
- Procter, H. R. u. A. Turnbull. Gebrauch von Kupfersulfat beim Kjeldahl-Prozess 227.
- Pröschner, Fr. Fällbarkeit von Farbasen durch Ammoniumpersulfat 1359; über Acetophenonazobilirubin 1367.
- Projahn, Fritz. Verfahren zur Darstellung von Ätzalkalien, alkalischen Erden oder deren Aluminaten 349.
- Prost, E. s. Cavalier 616.
- Prud'homme, Maurice. Über die Ammoniumhydrosulfite 215; neue Methode der Methylierung 955; neue Farbstoffe mit sauren Funktionen 1182; neuer blauer alkalibeständiger Farbstoff von spezieller Konstitution 1133; neue Farbstoffe mit sauren Eigenschaften 1857.
- Prunier. Über das Glycerinphosphat des Chinins 1418.
- Prunier, L. Allgemeine Beobachtungen bezüglich der Brechweinsteine 698.
- Prusse, Carl. Verfahren zur Herstellung von Sieglack 1347.
- Pschorr, R. Synthetische Versuche in der Phenanthrenreihe. Synthese von Pseudothebaol 1121.
- Pschorr, R. u. W. Buckow. Synthese von 2,3-Dimethoxyphenanthren 1113.
- Pschorr, R. u. B. Jaeckel. Synthese von 4-Oxyphenanthren 1095.
- Pschorr, R. u. C. Sumuleanu. Synthese von Dimethylmorphol und Isomethylmorphol 1112.

- Pschorr, R., O. Wolfes u. W. Buckow. Synthetische Versuche in der Phenanthrenreihe; Synthese von (1)- und (3)-Methoxyphenanthren 1093.  
 Puaux. Analyse der Thermalquellen von Dechebel Aohkel 198.  
 Puccianti, L. Noch einmal über die Absorptionsspektren im Ultrarot 45.  
 Pullmann, John u. Edward England Pullmann. Neuerung in der Fabrikation von Leder 1383.  
 Purgotti, A. u. C. Monti. Über einige Derivate des m-Nitrobenzyls 980.  
 Purucker, Georg s. Eibner 1490.  
 Quantin, H. Über die Nichtexistenz des Alkohols im Rum 581.  
 Quincke, F. Notiz zur Elektrolyse geschmolzener Salze 123.  
 Rabe, H. Über Gas- und Flüssigkeitsmessungen 151.  
 Rabe, Paul. Beiträge zur Aufklärung der Tautomerieerscheinungen 1209; über isomere Ammoniakderivate des Benzylidenbisacetessigesters 1210.  
 Rabe, Paul s. Knorr 1450.  
 Rabe, Paul u. Adolf Billmann. Beitrag zur Kenntnis der Hantzschschen Synthese des Dihydrocollidindicarbonsäureesters 697.  
 Racine, R. s. Kirchner 742.  
 Radais. Über die Reinkulturen einer grünen Alge: Bildung von Chlorophyll im Dunkeln 1362.  
 Raikow, P. N. Neue Tropf- und Scheidetrichter 172; Vorlesungsversuche zur Veranschaulichung der fraktionierten Destillation 181; Doppelverbindungen von aromatischen Aldehyden und aromatischen Estern mit Orthophosphorsäure 1228.  
 Raken, H. s. Smits 296.  
 Ramann u. Sorauer. Sogenannte unsichtbare Rauchbeschädigungen 331.  
 Ramberg, Ludwig. Über die optischen Formen der  $\alpha$ -Brompropionsäure 633; Einwirkung von Brom auf Phenylsulfonessigsäure und  $\alpha$ -Phenylsulfonpropionsäure in wässriger Lösung, ein Beitrag zur chemischen Kinetik 1176.  
 Ramsay, William s. Drugman 204.  
 Ramsay, W. u. G. Rudolf. Einwirkung von Wärme auf Äthylschwefelsäure 615.  
 Ramsay, William u. Morris W. Travers. Das Argon und seine Begleiter 241.  
 Ransom, J. H. Über o-Oxyphenylurethan und o-Aminophenyläthylcarbonat 1039; über die molekulare Umlagerung von o-Aminophenyläthylcarbonat in o-Oxyphenylurethan 1096.  
 Ransons Sugar-Prozess. Verfahren zum Entfärben von Zuckersaft durch schweflige Säure und Zinn 824.  
 Rappe s. Rickmann 372.  
 Raschig, F. Verfahren zur Trennung von m- und p-Kresol 1085; Verfahren, Metakresol in Kresolgemischen zu bestimmen 1085.  
 Raulin. Bestimmung des Kaliums durch Phosphormolybdänsäure 376.  
 Rauter, Gustav. Neue Apparate aus säurefestem Steinzeug 164.  
 Rauwerda, A. Zur Kenntnis des Cytisins und seiner Alkylderivate 1425.  
 Rayleigh, Lord. Einfluß der Temperatur auf die Viscosität von Gasen 9; die Dichte des Wasserstoffs, durch flüssige Luft getrocknet 186; Abhängigkeit der Viscosität des Argons von der Temperatur 242; Durchgang von Argon durch dünne Häute von Kautschuk 242.  
 Raynaud, Émile. Verfahren der Vorbereitung tonerdehaltiger Mineralien für die Aufschließung mittels schwefliger Säure, im besonderen behufs Gewinnung von Tonerde 400.  
 Read, Harold M. s. Dunstan 1407.  
 Rebensdorff, H. Verwendung des Hoffmannschen Wasserzersetzungapparats als Voltameter 166.  
 Rebuffat, O. Die künstlichen Puzzolane 325; Einwirkung von Meerwasser auf die Puzzolanmörtel 325; Konstitution der hydraulischen Cemente 327.  
 Recchi, V. s. Manuelli 1042.  
 Reeb s. Schlagdenhauffen 1389.  
 Reich, R. Über Filixgerbsäure 1389.  
 Reichard, C. Über den qualitativen Nachweis der Jodsäure neben Chlorsäure, Bromsäure, Überchlorsäure und Überjodsäure durch Morphinsulfat 211; zur maßanalytischen Bestimmung der Chromsäure durch arsenige Säure in alkalischer Lösung 442; über die quantitative Bestimmung des Morphins durch Reduktion mittels Silbernitrats 1430.  
 Reichardt, C. J. Verfahren zur Herstellung eines Farbstoffs aus Birkenrinde 1359.  
 Reichelt, Carl Fr. Internationales Patentbureau. Verfahren zum Auftragen von Appreturmitteln auf Textilstoffe, Filze und Papier zum Zwecke des Wasserdichtmachens, des Schutzes gegen Flecke, Motten usw. 1369.  
 Reid, Emmet. Hydrolyse von Säureamiden 1139.

- Reidemeister, O. Über sogenannten Asbest 318.
- Reinders, W. Legierungen von Antimon und Zinn 333; das Gleichgewicht von Blei und Zink mit Mischungen ihrer geschmolzenen Chloride 468; Bildung und Umwandlung der Mischkristalle von Quecksilberbromid und Quecksilberjodid 492.
- Reinmann, R. Untersuchungen über die Ursachen des Ranzigwerdens der Butter 743.
- Reinsch, A. u. H. Lüfhrig. Über die Veränderlichkeit der Milchtrockensubstanz und deren Wert für die Beurteilung von Marktmilch 733.
- Reissiger, H. s. Lippert 1354.
- Remington, J. S. s. Gross 806.
- Remsen, Ira s. Fraps 366.
- Rengade, E. s. Chabrie 466.
- Répin, Charles. Verfahren zur Behandlung von Kautschuk, Guttapercha und anderen natürlichen elastischen Gummiarten 1341.
- Reuss, C. Über die alkalischen Abfalllaugen der Petroleumfabriken und deren Verwendung bei der Fabrikation antiseptischer Mittel zum Tränken von Eisenbahnschwellen und Bauholz 544.
- Reverdin, Frédéric. Übersicht über die neuen Farbstoffe in Hinsicht auf ihre Anwendung zum Färben 1357.
- Reverdin, Frédéric u. Pierre Crepieux. Nitrierung des m-Chlortoluols 975; über 1,4-Chlornaphtylamin 1006; über die Chlorierung des m-Acetoluids 1027; Untersuchungen zur Bestimmung des Einflusses der Stellung verschiedener chromogener Gruppen im Molekül auf die Nuance und die Eigenschaften der Farbstoffe 1357; Untersuchungen über den Einfluß der Stellung verschiedener Chromophore im Molekül auf die Nuance und übrigen Eigenschaften der Farbstoffe 1612.
- Reverdin, Frédéric u. Fritz Eckhard. Über einige Chloranisidine und das m-Chloranisol 1076.
- Rey, H. Zahlenstudien in der Naphthalinreihe 922.
- Reychler, A. Das thermochemische Gesetz der größten Arbeit 41.
- Reynolds, J. Emerson. Untersuchungen über Siliciumverbindungen 1666.
- Reynolds, R. s. Nernst 80.
- Rey-Pailhade, D. J. de. Chemische Gärung mit Hefe in antiseptischem Medium 1715.
- Rheinische Gummi- u. Celluloidfabrik. Verfahren zur Herstellung von ebenholzartigem Celluloid 850.
- Rheinische Nahrungsmittelwerke Aktiengesellschaft. Verfahren zum Herstellen künstlicher steriler Milch 737.
- Rhodin, John G. A. Einige elektrolytische Prozesse zur Zersetzung von Alkalichloriden 363.
- Ribau, J. Ein neuer Gasometer für konstanten und beliebig veränderlichen Druck 154.
- Rich, E. M. s. Jackson 324, 325.
- Richard, E. Über einige Wismutphenolverbindungen 1104.
- Richards, Theodore William. Beziehung zwischen dem Geschmack von Säuren und ihrem Dissociationsgrad 26; die Triebkraft physikochemischer Reaktionen und ihr Temperaturkoeffizient 131; über eine Methode zur Eichung von Gewichten 140; Bestimmung von Schwefelsäure bei Gegenwart von Eisen: eine Notiz über feste Lösungen und die Hydrolyse von Chrom- und Eisensalzen 355.
- Richards, Theodore William u. Gregory Paul Baxter. Revision des Atomgewichts von Eisen 405.
- Richards, Theodore W., Edwards Collins u. George W. Heimrod. Das elektrochemische Äquivalent des Kupfers und Silbers 480.
- Richardson, Clifford. Bemerkungen über Texas-Petroleum 540; Petroleum vom Olinda-feld in Californien 540.
- Richmond, H. Droop. Zusammensetzung von Milch und Milchprodukten 734.
- Richmond, H. Droop u. J. Bristowe P. Harrison. Notizen über saure Milch 731.
- Richter, Max. Über Häminkristalle 1702.
- Richter, R. s. Thiele 145.
- Richtmann, W. O. s. Woltersdorf 821.
- Rickmann u. Rappe. Verfahren zur Herstellung von Fluornatrium 372.
- Rickmann, R. Verfahren zum Verarbeiten von Gummiabfällen 1345.
- Rieder, Joseph. Verfahren der elektrochemischen Metallfärbung 121.
- Riegel, M. u. Joh. Ad. Rose. Verfahren zur Herstellung wasserlöslicher Caseinverbindungen 1689.
- Riegler, E. Neue Methode zum Nachweis des Saccharins, der Salicylsäure oder auch einer Mischung dieser beiden Körper 1151.
- Rieth, Hermann. Bildung von Knallgas in Dampfkesseln 186.

- Rietzsch, A. Über die thermische und elektrische Leitfähigkeit von Kupferphosphor und Kupferarsen 485.
- Rigault, Charles Albert. Verfahren zum Entrinden von Textilfasern und Beseitigen der gummiartigen ver kittenden Bestandteile aus denselben 845.
- Riiber, O. N. Neuer Sublimations-apparat 164.
- Riiber, C. N. s. Liebermann 1158, 1297.
- Riiber, Severin H. R. s. Grünhut 729.
- Rimbach, Walter. Untersuchungen über die Bestimmung und Zusammen-setzung des Humus und seine Nitri-fikation 1380.
- Rimini, Enrico. Über eine neue Farben-reaktion des Äthylaldehyds 768; über den Isocampher 1312.
- Ripper, Maximilian. Beiträge zur Chemie des Weines und der Wein-analyse 594; eine allgemein anwend-bare, maßanalytische Bestimmung der Aldehyde 765.
- Ris, C. Über schwefelhaltige Verbin-dungen aus p-Amidophenol und Oxy-azobenzol 1617.
- Rising, Adolfs. Bamberger 989, 1268.
- Ristori, E. s. Macnab 615.
- Rivière s. Cailliet 486.
- Rivière, Ch. Refraktionskoeffizient und Dispersion des Broms 209.
- Rix, Wilton P. Bleifritten und blei-freie Glasuren und ihre relative Nütz-lichkeit in der Keramik 474.
- Roberts-Austen, W. Diffusion von Gold in festes Blei bei gewöhnlicher Temperatur 505.
- Roberts-Austen, W. u. T. Kirke Rose. Über gewisse Eigenschaften von Legierungen der Gold-Kupfer-reihe 505.
- Rocques, X. Bestimmung der schwef-ligen Säure im Wein 217; Polari-metrische Bestimmung von Zucker im Wein 597.
- Rodewald, H. Über Quellungs- und Benetzungserscheinungen 830.
- Rodewald, H. u. A. Kattain. Über natürliche und künstliche Stärke-körner 829; die spezifische Wärme der Weizenstärke als Funktion ihres Wassergehalts und der Temperatur 830.
- Röhr, Curt u. Ferd. Haupt. Verfahren zur Herstellung von Seifen für die Papierleimung 759.
- Röhrig, A. u. J. Treumann. Ver-halten von Magnesiasalzlösungen bei Gegenwart von kohlensaurem Kalk unter Druck 387.
- Rössing, A. Über Polysulfide des Kupfers 483; über Fischkonserven 1734.
- Rössler, Heinrich. Verhalten des Rho-diums in Edelmetalllegierungen 510.
- Rogers, Allen. Ein Reagens auf Zinn 352.
- Rogers, Allen u. F. H. Mitchell. Darstellung von blauem Molybdän-oxyd und metallischem Molybdän 448.
- Rogers, H. F. s. Allen 400.
- Roggatz, Heinrich s. Willgerodt 964.
- Rogow, M. Einwirkung von  $\beta$ -Naphтол auf Aldehyde 1225.
- Rohde, A. Die elektrische Reduktion einiger Nitrokörper 990.
- Rohde, G. s. Miller 1419.
- Rohland, Paul. Über einige Reak-tionen des Portlandcements 327; über molekulare und Ionenreaktionen 134; über einige Hydrationsreaktionen 327; einige Reaktionen in Wasser und Aceton 355.
- Rohmer, Martin s. Meyer 999.
- Rojahn, W. s. Soden 1123, 1124, 1325, 1340.
- Rolffs u. Co. Erzeugung von Bunt-effekten mittels basischer Farbstoffe auf Azofarbangrund 1637.
- Roman, Th. u. G. Delluc. Über die Gegenwart von Zink in gewissen Alkoholen 580; Nachweis von Uro-bilin im Harn 896.
- Romijn-Apeldoorn, G. Bestimmung von salpetriger Säure 196.
- Rondel Le Sueur, Henry. Die Pro-dukte der Einwirkung von geschmol-zenem Kali auf Dihydroxystearinsäure 664.
- Rondel Le Sueur, Henry s. Crossley 677.
- Rontschewsky, J. Elektrolytische Zinkgewinnung unter Anwendung un-löslicher Anoden, verbunden mit gleichzeitiger Verwertung des Anoden-materials 460.
- Ronus, Max s. Rupe 696.
- Rood, O. N. Elektrische Widerstände 75.
- Roozeboom, H. W. Bakhuis. Über die Erstarrung flüssiger Gemische von tautomeren Substanzen 32; die Be-deutung der Phasenlehre 128; Eisen und Stahl vom Standpunkt der Phasen-lehre 408.
- Rosauer, Otto. Das Ruymbekesche Glycerinverfahren 590.
- Rosauer, O. s. Freundlich 645.
- Rose, Joh. Ad. s. Riegel 1689.
- Rose, Thomas Kirke. Notiz über Vol-hards Methode zum Probieren der Silberkugeln 497.

- Rose, T. Kirke s. Roberts-Austen 505.
- Rosell, C. R. s. Speyers 1108.
- Rosenhain, Walter s. Ewing 851.
- Rosenheim, Arthur. Zur Kenntniss des Osmiums 517.
- Rosenheim, Arthur u. Robert Cohn. Metalldoppelrhodanide 308.
- Rosenheim, Arthur u. Hermann Itzig. Komplexe Palladiumsalze 510; über einige komplexe Salze der Weinsäure und Äpfelsäure und ihr spezifisches Drehungsvermögen 703.
- Rosenheim, Arthur u. Johannes Schilling. Über Salze des Thoriums 336.
- Rosenheim, Arthur u. S. Steinhäuser. Die unterschwefligsauren und schwefligsauren Alkalidoppelsalze des Silbers und Kupfers 501; über Doppelverbindungen von Ammoniumthiosulfat mit Silber- und Kupferhalogenüren 502.
- Rosenheim, Otto s. Tunncliffe 905.
- Rosenheim, W. Beitrag zum Studium der Beziehungen zwischen der chemischen Konstitution und der physiologischen Wirkung der alkylierten Derivate der Alkaloide 1407.
- Rosenstiehl, A. Über Vermehrung der Hefen ohne Gärung in Gegenwart einer begrenzten Luftmenge 1715.
- Rosin, Heinrich. Eine Methode zur Bestimmung der reduzierenden Kraft des Harns 885; einige weitere Bemerkungen über das Eosinmethylenblau 1557.
- Rosiny, W. s. Krafft 624.
- Rosset, G. Studie über die Tropfmethode zur Molekulargewichtsbestimmungen 25.
- Rossi, P. s. Ponzio 1507.
- Rossolimo, A. J. Einwirkung von Jodäthyl auf Coffein 903.
- Roth, E. Über das o-Nitrophenyl- $\alpha$ -Picolyalkin und einige Derivate, sowie über Phenyl- $\alpha$ -Picolyalkin 1533.
- Roth, Ernst s. Fittig 708; s. Sternberg 1206.
- Roth, W. A. Affinitätskonstanten einiger Säuren mit Kohlenstoffäbenring 620.
- Rothmund, V. Änderung der Löslichkeit durch Salze 126.
- Rotschy, A. s. Pictet 1434.
- Rotten, M. M. Verfahren zur Reinigung von Wasser 199.
- Rowland, Sidney s. Macfadyen 1711.
- Rózycki, A. s. Kostanecki 1364.
- Rubens, H. s. Du Bois 165.
- Rubner, Max. Spaltung und Zersetzung von Fetten und Fettsäuren im Boden und in Nährflüssigkeiten 721.
- Rudolf, Josef. Verfahren zur Trennung von Faserstoffen mit leicht schmelzbaren Stoffen wie Paraffin u. dgl. 1369.
- Rudolf, P. s. Autenrieth 997, 998.
- Rudolph, Chr. Darstellung von Di-oxy- $\alpha$ -naphtachinolin 1543; Darstellung basischer Farbstoffe aus Diory-naphtochinolin und den Nitrosoverbindungen tertiärer und sekundärer aromatischer Amine 1543.
- Rudorf, G. s. Ramsay 615.
- Rückforth, Richard. Verfahren zur Herstellung eines eiweißarmen Hefenextraktes mit dem charakteristischen Fleischextraktgeschmack 1704; Verfahren zur Gewinnung des Zellsaftes der Hefe 1713.
- Ruegenberg, Max u. Edgar F. Smith. Trennung von Wolframtrioxyd und Molybdäntrioxyd 448.
- Rügger, L. Konstitution des Hippuroflavins 1140; über die Py-Benzylisochinoline 1548; Diazobenzol-nitrat aus Nitrosophenylhydrazin 1603.
- Rügger, L. u. F. Fehlhaber. Über Homologe des Hippuroflavins 1154.
- Rümppler, A. Vorläufige Mitteilung über eine Methode zur Erzielung von Kristallen aus schwer kristallisierenden Stoffen 27.
- Rüst, Ernst s. Bamberger 1599.
- Ruff, Otto. Zur Kenntniss des Jodstickstoffs 236.
- Ruff, Otto s. Fischer 718.
- Ruff, Otto u. Gerhard Ollendorf. Abbau von d-Galactose und von Milchsucker (d-Lyxose und Galactoarabinose) 812.
- Ruffin, A. Über Veränderungen der Konstanten des Butterfettes unter dem Einflusse der Fütterung 739; zur Untersuchung von Leim und Bestimmung der Leimsubstanz 1707.
- Ruggeri, R. s. Tortelli 719, 726.
- Ruhemann, Siegfried u. Fred Beddow. Kondensation von Phenolen mit Estern der Acetylenreihe. II. Teil. Einwirkung von Phenolen auf Äthylphenylpropiolat und Äthylacetylendicarboxylat 1068; Kondensation von Phenolen mit Estern der Acetylenreihe. Teil I. Einwirkung von Phenolen auf Phenylpropiolessäureäthylester 1178.
- Ruhemann, Siegfried u. H. E. Stapleton. Kondensation von Estern mit Phenolen der Acetylenreihe. II. Teil. Synthese von Benzo- $\gamma$ -pyron 1069; über die Verbindung von Thiophenol

- und Guajacol mit den Säureestern der Acetylenreihe 1107; die Bildung heterocyclischer Verbindungen 1160; Kondensation von Acetylendicarbonsäureäthylester mit Basen und mit  $\beta$ -Ketonsäureestern 1574.
- Ruhfus, A. Einfluß des Kupfers auf Eisen 412.
- Rumpf, Th. u. O. Schumm. Über eine durch Fütterung mit Ammonsulfat erzeugte chemische Veränderung des Blutes 1696.
- Rung, F. s. Binz 1468.
- Runge, C. Über das Spektrum des Radiums 68.
- Rupe, Hans. Über Cineolsäure 696.
- Rupe, Hans u. Hans Labhardt. Eine neue Synthese von Phenyloxytriazolen 1504; über unsymmetrische Phenylhydrazinderivate 1652.
- Rupe, Hans u. Karl v. Majewski. Notizen 940.
- Rupe, Hans u. Max Ronus. Über Cineolsäure. II. Spaltung der racemischen Cineolsäure in die optisch-aktiven Komponenten 696.
- Rupp. Zur jodometrischen Bestimmung von Wasserstoffperoxyd 202.
- Rupp, E. Maßanalytische Bestimmungsmethode des Quecksilberchlorids 492; volumetrische Gehaltsbestimmung des Jodeisensirups 823; über den Chlornachweis in offizineller Benzoesäure 1136.
- Ruppel, W. G. s. Behring 1690.
- Ruppig, Ernst. Zur Bestimmung der oxydierbaren Substanzen im Wasser 198.
- Ruschhaupt, W. Über Acetonglycosurie 894.
- Russell, Edward John. Über die Bestimmung gasförmiger Schwefelverbindungen 214; Einfluß des status nascens auf die Vereinigung von trockenem Kohlenstoffmonoxyd und Sauerstoff 292.
- Russell, Edward John u. Norman Smith. Vereinigung von Schwefeldioxyd und Sauerstoff 216.
- Russell, H. L. s. Babcock 1729.
- Russig, Friedrich. Über die Orthocarbonsäuren des  $\alpha$ - und  $\beta$ -Hydro-naphthochinons und einige Derivate derselben 1194.
- Rutherford, E. Über Radioaktivität, die in Substanzen durch Einwirkung von Thoriumverbindungen hervorgerufen wird 66; über eine radioaktive Substanz, die aus Thoriumverbindungen entsteht 66.
- Rutherford, E. u. R. K. McClung. Energie der Becquerel- und Röntgen-Jahresber. 1. Chemie für 1900.
- strahlen und die zur Erzeugung von Ionen in Gasen nötige Energie 72.
- Ryan, Michael Bartholomew. Verfahren zum galvanischen Plattieren von Aluminium 396.
- Rydberg, S. R. Die Härte der einfachen Körper 28.
- Rzewuski, A. v. Unterbrecher für schwache Ströme 167.
- Sabatier, Paul u. J.-B. Senderens. Hydrogenation des Acetylens in Gegenwart von Kupfer 292; Hydrogenation des Acetylens in Gegenwart von reduziertem Eisen oder Kobalt 292; Einwirkung von Kupfer auf Acetylen. Bildung eines hochmolekularen Kohlenwasserstoffs, des Cuprens 291; Einwirkung von reduziertem Nickel auf Acetylen 293; Reduktion des Acetylens und des Äthylens in Gegenwart von fein verteiltem Platin 549; Reduktion des Äthylens in Gegenwart verschiedener reduzierter Metalle 549; Einwirkung fein verteilter Metalle: Platin, Kobalt, Eisen, auf Acetylen und Äthylen 550.
- Sachs, Franz. Verfahren zur Darstellung von Kondensationsprodukten aus p-Nitroverbindungen sekundärer und tertiärer aromatischer Amine und Methylenverbindungen 1007; Kondensationen von aromatischen Nitrosoverbindungen mit Methylderivaten 1013.
- Sack, Arnold. Über eine neue, aus Quecksilbercaseinat hergestellte medizinische Seife (Sapodermin) 1704.
- Sagreb, Wladimir. Geschwindigkeitskonstanten der Bildung der einfachen Äther 603.
- Saint-Martin, M. L. G. de. Neue Untersuchungen über die Absorptionseigenschaft des Hämoglobins für Sauerstoff und Kohlensäure 1697.
- Saligny, A. O. Beiträge zur Kenntnis der Erdöle Rumäniens 541.
- Salkowski, E. Über Entstehung und Ausscheidung der Oxalsäure 665; über die Gärung der Pentosen 806; Erwidern 835; Bestimmung der Oxalsäure und das Vorkommen von Oxalursäure im Harn 888; über die eiweiß-fällende Wirkung des Chloroforms 1675; über das Invertin der Hefe 1717.
- Salkowski, H. Zur Kenntnis der Usninsäure. Zirkularpolarisation anderer Flechtensäuren 1378.
- Salmoni, L. s. Piccinini 1449.
- Salomon, Harry s. Fittig 895, 1204.
- Salomon, Wilhelm. Die Kristallformen des Methyläthers des Dibrom-poxy-

- mesitylalkohols und des pp-Dimethylbenzoin 932.
- Salvadori, Roberto. Erkennung der Hydrolyse durch die elektrische Leitfähigkeit 87; Verbrennung des Stickstoffs 227.
- Salvadori, R. s. Nasini 243, 537.
- Salvadori, R. u. G. Pellini. Kolorimetrische Methode zur Bestimmung der Kieselsäure im Wasser 317.
- Salzbergwerk Neu-Staßfurt. Verfahren zur Aufschließung der Ackererde mittels Schwefelalkalien 324.
- Salzer, Th. Über Schmelzpunktregel-mäßigkeiten 664; zu meiner Kristallwassertheorie. Zweite Mitteilung. Zum Teil nach Versuchen von Tschun-  
kur 664.
- Samelson, S. Über Azoverbindungen aus m-Toluidin 1616.
- Samelson, Minna s. Friedheim 449.
- Samoilow, J. Optische Eigenschaften des Guajacols 1105.
- Sand, Julius s. Hofmann 550, 553.
- Sand, Julius u. K. A. Hofmann. Einwirkung von Propylen und Butylen auf Mercurisalze 551; Einwirkung von Allylalkohol auf Mercurisalze 585.
- Sand, H. J. L. Über die Konzentration an den Elektroden in einer Lösung mit besonderer Rücksicht auf die Entwicklung des Wasserstoffs bei der Elektrolyse einer Mischung von Kupfersulfat und Schwefelsäure 115.
- Sandelin, S. S. Über Furburnsteinsäure 1442; über Furoyllessigsäure und Furmethylketon 1442; über Furfurylbernsteinsäure 1443.
- Sanders, W. M. s. Wheeler 1046.
- Sanderson, Thomas Crisp. Verfahren zur Herstellung von Bleiweiß 474.
- Sanford, George R. s. Kinnicut 297.
- Sani, Giovanni. Über die Keimung der Olive 754.
- Sargent, Charles L. Herstellung von Wolfram- und Molybdänlegierungen im elektrischen Ofen 453.
- Sargent, Geo. Wm. Schnelle Methode zur Bestimmung von Kohlenstoff in Eisen oder Stahl durch Verbrennung des Kohlenstoffs 275; die wiederholte Verwendung der Kupferkaliumdoppelchloridlösungen zur Auflösung von Stahl oder Eisen bei der Bestimmung des Kohlenstoffs 413.
- Sarrau, Emile. Elemente der Theorie der Explosivkörper 137.
- Sarthou, J. Über einige Eigenschaften der Schinoxydase 1724; über die Rolle, welche Eisen in der Schinoxydase spielt 1725; über eine aus Schinus molle isolierte Oxydase, die Schinoxydase 1725.
- Satie s. Jeancard 1330, 1333, 1334.
- Sauer, F. Verfahren zum Altmachen alkoholischer Flüssigkeiten 601.
- Saulmann, Fritz. Über einige Thiazoline und Oxazoline 1500.
- Saunders, A. P. Die allotropen Formen des Selen 224; Reaktion zwischen Chloroform und Kaliumhydroxyd 567.
- Schaer, Ed. Zur Frage der hygienischen Bedeutung der Nitrite im Trinkwasser 195; über die Natur der Klungeschen Alöörreaktionen und die Oxydationswirkungen der Kupfersalze in Gegenwart von Cyanverbindungen 1399, 1400.
- Schall, C. Zur Dampfdichtebestimmung unter vermindertem Druck 5; zur Dampfdichte des Schwefels 213; über Phenylhydrazocarbo- und -dicarbodimide (Anilguanidine und Biguanidine) sowie über das Spaltungsprodukt der Wesselschen Dicarboxbase 1661.
- Schaposchnikow, F. s. Kehrman 1556.
- Schaposchnikow, W. s. Möhlau 1582.
- Schaposchnikow, W. G. Neue blaue Farbstoffe aus der Thiazinreihe 1554.
- Schattenfroh, A. u. R. Grassberger. Über Buttersäuregärung 635.
- Schaum, Karl. Zur Theorie des photographischen Prozesses 56.
- Scheid, Bernhard. Verfahren zur Darstellung von metallischem Silicium und von kristallisiertem Silicium 310.
- Schellhorn, B. s. Windisch 1730.
- Schenck, Rudolf. Über eine Methode zur Ermittlung des Umwandlungspunktes monotropdimorpher Körper 28; Erwiderung an Herrn Bakhuis Roozeboom 1615.
- Schenkel, Julius. Verfahren zum Imprägnieren von Holz 847.
- Scherings Chemische Fabrik. Verfahren zur Desinfektion mit Formaldehyd 767; Verfahren zur Konservierung von Fleisch mit Hilfe von gasförmigem Formaldehyd 768; Verwendung der Halogensubstitutionsprodukte des Hydrochinons, Brenzcatechins und Pyrogallols als photographische Entwickler 1104; Verfahren zur Darstellung von in der Hydroxylgruppe substituierten Alkalinen und Alkamincarbonsäureestern 1534; Darstellung von Alkalimetallverbindungen von  $\gamma$ -Oxypiperidinen 1535; Verfahren zum Unlöslichmachen von Casein, Albumosen und den flüssigen



- Umwandlungsprodukten des Leims und der Gelatine 1689; Verfahren zur Beschwerung von Seide oder anderen Fasern mit Eiweißkörpern und Formaldehyd 1705.
- Scherzer, C. v. s. Friedländer 976.
- Scheulen, F. W. Verfahren zur Veredelung von Textilfasern 1369.
- Schiavo-Leni, F. s. Grassi 996.
- Schieber, W. Einfluß von Ammoniak auf Magnesiumsalze 386.
- Schiess, Em. s. Fichter 1638.
- Schiff, H. Studien über die Polyasparter Säuren 874.
- Schiff, H. s. Wohl 1665.
- Schiff, Robert. Darstellung und Konfiguration der sechs isomeren inaktiven Benzalbisacetylacetone 1268.
- Schilling, Johannes s. Rosenheim 336.
- Schilling, R. v. s. Vorländer 1149.
- Schimansky, St. Über die Ursache der Farbenänderung des Kongorots durch Säuren 1630.
- Schimmel u. Co. Ätherische Öle 1325, 1327.
- Schindelmeyer, J. Verhalten des Morphinchlorhydrats im Bittermandelwasser 1433; zum Nachweis des Nicotins 1434.
- Schindelmeyer, J. s. Kondakov 1244.
- Schirmeisen, Karl. Zur Ausgestaltung des periodischen Systems der chemischen Elemente 3.
- Schjerner, H. Einige kritische Untersuchungen über die quantitativen Fällungsverhältnisse verschiedener Proteinfällungsmittel 1674; Bestimmung des Proteingehalts in Futtermitteln 1678.
- Schlagdenhaufen u. Pagel. Über selenhaltige Schwefelsäure 221.
- Schlagdenhaufen u. Reeb. Notiz über ein neues, aus den Samen des zur Familie der Cruciferen gehörendes *Erysimum* gewonnenes Glucosid 1389.
- Schlein, L. Vergleich der deutschen und englischen Vorschriften für Denaturierungs-Holzgeist 582.
- Schlesinger, Alfred s. Bülow 1481.
- Schloesing, Th. Löslichkeit von Tricalciumphosphat in den Bodenwässern bei Gegenwart von Kohlensäure 250; Verhalten der Phosphorsäure zu gesättigten Lösungen von Calciumbicarbonat 250.
- Schlösser, Peter s. Willgerodt 965.
- Schloss, Hermann. Verfahren zur Herstellung von Sammlerelektroden 113.
- Schlossberg, J. Zur Kenntnis einiger Racemkörper 51.
- Schlossberg, S. Über das  $\gamma$ -Brom- $\alpha$ -Indon und einige seiner Derivate 1253.
- Schlossmann, A. s. Walther 767.
- Schlotterbeck, J. O. Adlumina cirrhosa, eine neue Protopin liefernde Pflanze 1415.
- Schlotterbeck, J. O. s. Murrill 1414, 1415.
- Schmalzhofer, F. X. Kondensation von Acetaldehyd mit Propionaldehyd 768.
- Schmelck, L. Einfacher Apparat zum Abtreiben ohne Muffel 176.
- Schmid, Bastian. Kondensation der  $\alpha$ -Benzylzimtsäure (Benzylidenhydrozimtsäure) 1263.
- Schmidt, Ernst. Die Alkaloide der Samen von *Anagallis foetida* 1409; über die quantitative Bestimmung des Alkaloidgehaltes der Blätter von *Datura Stramonium*, *Hyoscyamus niger* und *Atropa Belladonna* 1410.
- Schmidt, C. Bestimmung von Wasserstoff, Methan und Stickstoff 148.
- Schmidt, O. s. Haber 971.
- Schmidt, Carl. Verfahren zur Verarbeitung von Wollfett auf Fettsäuren und Seifen einerseits und Fettalkohole bzw. Lanoglycerin andererseits 759.
- Schmidt, G. O. Über die Fluorescenz des Chinins 52; Einfluß der Temperatur auf das Potentialgefälle in verdünnten Gasen 76.
- Schmidt, Julius. Umwandlung der Maleinsäure in Fumarsäure 685; über die elektrolytische Oxydation von Ketoximen, eine neue Bildungsweise aliphatischer Nitroverbindungen 784; Studien in der Phenanthrenreihe. I. Mitteilung. Einwirkung von salpetriger Säure auf Phenanthren 978; über die Einwirkung von salpetriger Säure auf  $\alpha$ - und  $\beta$ -Naphthol 1102; Einwirkung von salpetriger Säure auf Chinon 1278; Einwirkung von Stickstofftrioxyd auf  $\alpha$ -Naphthochinon 1280.
- Schmidt, O. Über elektrische Wasserversetzung im großen 194.
- Schmidt, Oskar. Apparat zur Elektrolyse von Wasser 195.
- Schmidt, Otto s. Bamberger 1608.
- Schmidt, Paul s. Wislicenus 570.
- Schmidt, R. s. Tiemann 660.
- Schmidt, Th. s. Kostanecki 1518.
- Schmoelling, Leo v. Zur Kenntnis des Cedernußöles 752.
- Schneider, A. Aschenbestimmung nach dem Arzneibuche 535.

- Schnell. Die Vermehrung des Solanin-  
gehalts in Kartoffeln 1895.
- Schoen, Camille. Notiz über Disulfat-  
farben 1859.
- Schoen, Marcel. Herstellung photo-  
graphischer Bilder mittels diazotierter  
 $\alpha$ -Amidosalicylsäure 1554.
- Schöndorf, Bernhard. Entstehung  
von Glycogen aus Eiweiß 832.
- Schönrock, Otto. Über die Abhängig-  
keit der spezifischen Drehung des  
Zuckers von der Temperatur 800.
- Scholl, Roland. Gummimörserkappen  
zum Pulverisieren unter Luftabschluß  
176.
- Scholl, Roland u. F. Kacer. Die Be-  
ziehungen der Knallsäure zur Isocyan-  
säure und die Bildung von Phenyl-  
urethan aus Phenol und Knallqueck-  
silber 1039.
- Scholl, Roland u. Wilhelm Nörr. Über  
die Einwirkung von Chlormonoxyd  
auf Benzol 958; Einwirkung von  
Bromcyan auf Dimethyl- und Diäthyl-  
anilin 1012; Einwirkung von Brom-  
cyan auf Phenol 1073; Einwirkung  
von Bromcyan und Aluminiumchlorid  
auf Benzolkohlenwasserstoffe und  
Phenoläther 1594.
- Schollmeyer, Gustav. Reinigung von  
Zuckersäften durch Elektrodialyse und  
mit Ozon 825.
- Scholtz, M. Zur quantitativen Be-  
stimmung der Alkaloide mittels titrier-  
ter Jodlösung 1406.
- Scholtz, M. u. Hellmuth Müller. Über  
stereoisomere  $\alpha$ -Phenyl- $\alpha$ -methylpipe-  
ridine 1537.
- Scholtze, K. s. Ladenburg 1528.
- Schoorl, N. Nachweis von Natrium  
neben Kalium 371; Isolierung und  
Trennung der wichtigsten organischen  
Säuren 623; Trennung und Nachweis  
der am meisten vorkommenden orga-  
nischen Säuren 623; die Ureide, die  
sich von Zuckern ableiten 799; quan-  
titative Bestimmung von Zucker im  
Harn 892.
- Schorlemmer, Rudolf. Über den Nach-  
weis von Gallenfarbstoff 1708.
- Schreiber, Hermann s. Behrend 872.
- Schreinemakers, F. A. H. Dampf-  
drucke binärer und ternärer Gemische  
25; Gleichgewichte im System Wasser.  
Phenol und Aceton 1072; über einige  
Gleichgewichte im System Wasser,  
Phenol und d-Weinsäure oder Trau-  
bensäure 1072.
- Schröder, E. s. Muthmann 302.
- Schroeter, G. u. M. Peschkes. Über  
einige neue Hydroxylabkömmlinge  
der Ameisensäure 986.
- Schrott-Fiechtl, H. Über das Kon-  
servieren von Milchproben zum Zweck  
der Untersuchung 780.
- Schryver, S. B. u. Frederic H. Lees.  
Untersuchungen über Morphin. Teil I.  
1431.
- Schuber, Hermann. Verfahren und  
Apparat zur Regeneration von Baryt  
und Strontian 393.
- Schucht, L. Über Phosphate 249.
- Schümann, W. Zur Kenntnis des  
Diazotierungsprozesses und der sal-  
petrigen Säure 1597.
- Schüpphaus, R. C. Neue Methode  
zur Sensibilisierung von Papier und  
anderen Oberflächen 61; Prozeß zur  
Sensibilisierung von Papier 61.
- Schürger, Johann. Über das Calcium-  
amalgam 488.
- Schütz, E. u. Huppert. Über einige  
quantitative Verhältnisse bei der  
Pepsinverdauung 1726.
- Schütz, J. Bestimmung und Trennung  
der Ameisensäure, Essigsäure, Propion-  
säure und Buttersäure nach der Me-  
thode von K. R. Haberland 624;  
zur Kenntnis der quantitativen Pep-  
sinwirkung 1727.
- Schuh, Wilhelm, i. Firma Karl Kreller.  
Verfahren zur Herstellung eiweiß-  
haltiger Seife 760.
- Schuhmacher, Th. Über den Wert  
des Lactodensimeters bei der polizei-  
lichen Milchkontrolle 733.
- Schukow, Iwan. Optisch-aktive Sub-  
stanzen der Dessauer Melassechlemp  
826.
- Schulten, A. de. Darstellung kristalli-  
sierter Wismutsalze 267; Darstellung  
von Jodkalium- und Jodammonium-  
carnalliten 365; Darstellung von  
Cadmiumvanadiniten 466.
- Schulthess, Walter. Verfahren zum  
Färben von kalkhaltiger Kunststein-  
oder Mörtelmasse 1297.
- Schultze, Albert. Die Benzoylverb-  
indungen der bei der Spaltung der Ei-  
weißkörper entstehenden Amidosäuren  
866.
- Schulz, Fr. N. Kommt in der Sepia-  
Schulpe Cellulose vor? 1671.
- Schulz, Fr. N. u. Fritz Dithorn.  
Galactosamin, ein neuer Amidozucker  
als Spaltungsprodukt des Glycopro-  
teids der Eiweißdrüse des Frosches  
1679.
- Schulze, O. s. Klar 765.
- Schulze, E. Einige Bemerkungen über  
das Arginin 883; über Eiweißzerfall  
und Eiweißbildung in der Pflanze 1672;  
über den Umsatz der Eiweißstoffe in  
der lebenden Pflanze 1672.

- Schulze, Heinrich s. Paal 1211, 1266.
- Schulze, Hermann. Verfahren der Zurückführung des Zuckers der Abläufe in den Hauptsaft 824.
- Schumacher, A. s. Edinger 1539.
- Schumacher u. W. L. Jung. Eine einfache und zuverlässige Methode zur quantitativen Bestimmung des Quecksilbers im Harn 887.
- Schumann, Hans. Einwirkung von Schwefeldioxyd auf Ammoniak 231.
- Schumann, M. Leitfähigkeit und Affinitätskonstante der salpetrigen Säure 86.
- Schumm, O. s. Rumpf 1696.
- Schunck, C. A. s. Marchlewski 1362, 1363.
- Schunck, Edward. Neue Untersuchungen über Indican 1392.
- Schur, Heinrich s. Burian 901.
- Schuyten, C. Zersetzung des Jodoforms in Chloroformlösung 574.
- Schwabe, G. s. Michaelis 1477.
- Schwander jun., Friedrich. Verfahren zur Herstellung eines brennbaren Gasgemisches 287.
- Schwantke, Arthur. Zur Kristallform des Histidinchlorids 883; über Kristalle aus Taubenblut 1700.
- Schwartz, Wilhelm. Futtermittel aus Torf, Melasse und Magermilch 826.
- Schwarz s. Valentiner 567.
- Schwarz, Ph. s. Zincke 1501.
- Schweidler, E. v. Das Verhalten flüssiger Dielektrika beim Durchgange eines elektrischen Stromes 77.
- Schwickerath, Karl. Verfahren zur Reinigung von aus Hefe hergestellter Rohrnucleinsäure 1693.
- Scott, Alexander. Darstellung reiner Bromwasserstoffsäure 211; ein neues Sulfid des Arsens 261.
- Scudder, Heyward s. Mulliken 582.
- Sébillot, Amédée. Darstellung von Schwefelsäure 219.
- Sebor, J. Die Kohlehydrate des Caragheenmooses 808.
- Seebeer, Oskar. Verfahren zur Herstellung von Salmiakseife 759.
- Seel, Eugen. Über die Oxydation des Aloins mit Kaliumpersulfat und mit der Caroschen Säure 1398.
- Segaller, D. s. Lunge 217.
- Seger, H. u. E. Cramer. Hochfeuerfester Ton von Breitscheid 324; über verschiedene im Handel befindliche Schamottesteine 326.
- Seidel, Heinrich. Über Sulfitecelluloseablauge 848.
- Seidel, H. s. Blumenfeld 720.
- Seifart, A. s. Kostanecki 1516.
- Seifert, Felix. Verfahren zur Konservierung von Eiern 1687.
- Seitz, E. s. Bullnheimer 702.
- Seldis, R. s. Krafft 643.
- Sell, Ludwig u. Co. Verfahren zur Darstellung eines Kondensationsproduktes aus Saligenin und Gerbsäuren 1384.
- Sell, W. J. u. F. W. Dootson. Die Chlorderivate des Pyridins. IV. Teil. Konstitution der Tetrachlorpyridine 1523; die Chlorderivate vom Pyridin. V. Teil. Die Konstitution der Citrazinsäure. Bildung des 2,6-Dichlorpyridins und der 2,6-Dijodisonicotinsäure 1523; Chlorderivate des Pyridins. VI. Teil. Orientierung einiger Aminochlorpyridine 1524.
- Selve s. Basse 397.
- Semmler, F. W. Über Carvotanacetone, Tanacetone und Terpenone,  $C_{10}H_{16}O$  (aus Tetrahydrocarvon) 1247; Borneol und Isoborneol 1306; Pseudo- und Orthoklasse der Terpene, Terpenalkohole, Terpenketone usw. 1317; über Tanacetone und seine Derivate 1318; zur Camphenfrage 1321.
- Senderens, J.-B. s. Sabatier 291, 292, 293, 549, 550.
- Senf, Fr. A. s. Eibner 1663.
- Senft, E. Einige seltenere Formen der Harnsäure 890.
- Sernow, W. Jodierung mit Hilfe von Jodchlorür und Jodbromür 633.
- Servais, Léon. Über die  $\alpha$ -Chlorovaleriansäuren 636.
- Servant s. Coninck 531.
- Setlik, B. u. J. Frie. Neue Form von Gläsern 171.
- Seubert, Karl. Jodometrische Bestimmung der Chromsäure 441.
- Seubert, Karl u. A. Henke. Einwirkung von Kaliumbichromat auf Kaliumjodid bei Gegenwart von Schwefelsäure 441.
- Severin, E. C. Über die Dichlorphthalensäuren. Kondensationsprodukte 1185; Kondensationsprodukte des Dichlorphthalensäureanhydrids mit Diäthylanilin 1186; Darstellung von Dialkylamidodichloranthrachinonen 1291.
- Seyboth, Joh. Leonh. Darstellung von Phosphorzinn und Phosphorzink auf nassem Wege 246.
- Seyda, Anton. Über die Bestimmung der flüchtigen Fettsäuren in Butter nach der Methode von Leffmann-Beam durch Glycerin-Natronverseifung 742.
- Seyewetz, A. Verbindungen von sauren Farbstoffen mit basischem Chromophor und Fuchsin 1131; Zusammen-

- setzung der Verbindungen, welche aus Fuchsin und Farbstoffen mit saurem Chromophor erhalten werden 1131; Zusammensetzung von Verbindungen aus Fuchsin und sulfonierten Azofarbstoffen 1132; über die Kombination der basischen Farbstoffe mit den sauren Farbstoffen 1358.
- Seyewetz s. Lumière 60, 61.
- Sharps, William Edward u. Reuben H. Chase. Verfahren zur Herstellung eines Ersatzes für Kautschuk 1342.
- Shearer, James s. O'Brien 1371.
- Shedden, Frank. Die Zusammensetzung von Berberinphosphat 1413.
- Shedden, Frank s. Power 342.
- Sherman, H. C. u. Henry St. John Hyde. Bestimmung der Phosphorsäure als Phosphormolybdänsäureanhydrid 253.
- Shoffstall, Arthur S. s. Pond 1267.
- Shukoff, A. A. u. N. S. Pantjuchoff. Über Paraffin in russischer Naphta 542.
- Shukow, Iwan. Verbindungen und Eigenschaften der Trehalose 828.
- Sieber, N. Über die Umikoffsche Reaktion in der Frauenmilch 728.
- Siebert, S. Zur Bereitung von Bittermandelwasser 1228.
- Siegfeld, M. s. Vieth 731.
- Siegfried, M. Über Antipepton 1684; über Antipepton und Amphopepton 1684.
- Siemens u. Halske. Galvanische Batterie mit flüssigkeitsdichtem, den Abzug von Gasen durch den Depolarisator zulassendem Verschluss 112.
- Sieverts, A. Zur Kenntnis der elektrolytischen Herstellung von Hypochloriten 208.
- Sigel, Alb. s. Haeussermann 209.
- Silber, P. s. Ciamician 55.
- Silberrad, Oswald. Zur Chemie der Hydrotetrazine und Triazole 1595.
- Silberrad, O. s. Hantzsch 909.
- Silberstein, Ernst. Darstellung von Kondensationsprodukten des Phenyl-dimethylpyrazolons mit primären aromatischen Aminen 1488.
- Silberstein, M. s. Kehrman 1580.
- Simon, L. J. Über die Isopyrottritisäure, ein neues pyrogenes Produkt der Weinsäure 705; über die Isobrenzschleimsäure 1442; Stereochemie des Stickstoffs. Die stereoisomeren Hydrazone des Brenztraubensäureäthylesters 1663.
- Simonis, H. u. G. Wenzel. Über die gebromten Cumarine und einige Derivate derselben 1512; über ein Tribromcumin und einige Derivate desselben 1513.
- Simons, F. D. s. Crampton 601.
- Simpson, Henry Valentin. Verfahren zum Imprägnieren von Holz 847.
- Sisley, P. Untersuchungen über die Färbetheorien 1355.
- Sisley, P. s. Cazeneuve 1656.
- Skinner, S. Das elektrochemische Äquivalent des Kohlenstoffs 117.
- Skraup, Zd. H. Zur Konstitution der Chinasalkaloide. VI. Überführung der Cincholoiponsäure in eine stickstofffreie Säure 1415.
- Skraup, Zd. H. u. R. Zwerger. Über  $\alpha$ - und  $\beta$ -Isocinchonin 1422.
- Skraup, Zd. H., H. Copony u. G. Medanich. Zur Konstitution des  $\beta$ -Isocinchonins 1421.
- Skubich. Über den zeitlichen Verlauf und das chemische Gleichgewicht der Reaktion zwischen Schwefelsäure und Alkohol 615.
- Slowtzoff, B. Zur Kenntnis der pflanzlichen Oxydasen 1724.
- Smetham, Alfred u. F. Robertson Dodd. Einige Eigenschaften der Harze mit besonderer Berücksichtigung der Analyse der Fettsubstanzen in den Seifen 1346.
- Smiles, Samuel. Einwirkung von Alkyljodiden auf die Mercurijodidsulfide der aliphatischen Reihe 618; ein Beitrag zur Stereochemie des Schwefels: Eine optisch-aktive Sulfonbase 1247.
- Smith, Arthur. Verfahren zur Herstellung eines Ersatzmaterials für Ebonit 766.
- Smith, Arthur W. s. Jones 461.
- Smith, Edgar F. s. Ruegenberg 448; s. Merzbacher 947.
- Smith, H. M. s. Auwers 16.
- Smith, H. Metcalfe s. Leonard 1309.
- Smith, J. F. s. Colman 951.
- Smith, Norman s. Russel 216.
- Smith, Robert H. u. B. Tollens. Über Verbindungen der Fructose (Lävulose) mit den Haloidsalzen der Erdalkalimetalle, sowie über die Oxydation der Fructose 812; Untersuchungen über die Polarisation und die Reduktionskraft der Sorbose 814.
- Smith, S. W. J. Über die Natur der elektrokapillaren Phänomene. I. Ihre Beziehung zu den Potentialdifferenzen zwischen Lösungen 97.
- Smithells, Arthur, H. M. Dawson u. H. A. Wilson. Über die elektrische Leitfähigkeit von heißen Salzdämpfen 77.
- Smits, A. Über einen Monostat 178.
- Smits, A., H. Baken u. P. C. H. Meerum Terwoigt. Neue Methode

- zur volumetrischen Bestimmung von Kohlenoxyd im Leuchtgas 296.
- Smythe, John Armstrong s. Garrett 1520.
- Smythe, J. S. s. Hantzsch 1602.
- Snapé, H. Lloyd. Racemische und optisch-aktive Formen des Amarins 1496.
- Soave, M. Über die angebliche Flüchtigkeit des Kalomels bei einer Temperatur von 37°. Reduzierende Kraft der tierischen Gewebe auf Kalomel und auf andere Mercuroverbindungen 489; Beitrag zum Studium der physiologischen Funktion der chemischen Fermente oder Enzyme im Leben der Pflanzen 1209.
- Société anonyme de blanchiment, teinture, impression et apprêt. Verfahren zum Mercerisieren von Geweben ohne Spannen mittels eines die Mercerisierlauge übertragenden Drucktuches 1373.
- Société anonyme des matières colorantes et produits chimiques de St. Denis. Verfahren zur Umwandlung von substituierten Amidobenzoylbenzoesäuren in Anthracenverbindungen 1290; Verfahren zur Umwandlung von substituierten Amidobenzoylbenzoesäuren in substituierte Amidoanthrachinone 1290; Verfahren zur Umwandlung der Äthylbenzylamidobenzoylbenzoesäure in Äthylbenzylamidoanthrachinon 1291; Verfahren zur Umwandlung der Äthylbenzylamidobenzoylbenzoesäure in Äthylbenzylamidoanthrachinon 1292; Verfahren zur Umwandlung der Diäthylamido-m-oxybenzoylbenzoesäure in Diäthylamidooxyanthrachinonsulfosäure 1296; Fixieren von mittels Schwefelfarbstoffen erhaltenen Färbungen durch Kupfersalze 1560; Verfahren zur Darstellung substantiver schwarzer Farbstoffe 1571.
- Société anonyme „Le Ferro-Nickel“. Verfahren zum Versilbern von Eisen und Eisenlegierungen, insbesondere Ferronickel, Nickelstahl u. dgl. 412.
- Société Chimique des Usines du Rhone, anct. Gilliard, P. Monnet u. Cartier. Verfahren zur Darstellung von Eosin und anderen Halogenderivaten der Fluoresceingruppe mit Hilfe des elektrischen Stromes 1214; Darstellung aromatischer Aldehyde 1220; Verfahren zur Isolierung zweier zur Indigodarstellung verwendbarer Nitro-m-toluylaldehyde aus dem durch Nitrierung von m-Toluylaldehyd erhaltenen Öl 1234; Verfahren zur Darstellung von Doppelsalzen des Wisnits mit Milchsäure und Gerbsäuren 1384.
- Société délainage verviétois Peltzer u. Co. Verfahren zum Färben von Leder durch Aufpressen einer mit wasserlöslichen Farben bedruckten Unterlage 1383.
- Société française de couleurs d'aniline de Pantin. Darstellung von direkt färbenden Baumwollfarbstoffen 1559.
- Société française de désinfection in Paris. Verfahren zur Herstellung eines Desinfektionsmittels 767.
- Société Marseillaise d'Hygiène Publique et de Désinfection. Verfahren zur Desinfektion mittels Formaldehyddämpfen 767.
- Soden, Hugo v. Bestandteile des ostindischen Sandelholzöles 1338; über die Bestandteile des westindischen Sandelholzöles 1340.
- Soden, H. v. u. W. Rojahn. Vorkommen des Phenyläthylalkohols in Rosenölen 1124; über die Auffindung eines aromatischen Alkohols im deutschen Rosenöl 1123; über das Sesquiterpen des Ingweröles 1325; über die Bestandteile des westindischen Sandelholzöles 1340.
- Sötét, Sam s. Kovács 547.
- Sohlmann, J. Leitfähigkeit von Oxyden bei hohen Temperaturen 80.
- Soltsien, P. Prüfung der Margarine und Butter auf Sesamöl 744; die Welmannsche Reaktion zum Nachweis pflanzlicher Öle 748.
- Sommer, F. Über m-Xylylamin und m-Methylphenyläthylamin 1002.
- Sonneborn, H. Die elektrolytische Reduktion des p-Nitroanilins 1001.
- Sonneborn, H. s. Foerster 362.
- Sorauer s. Ramann 331.
- Southerden, F. s. Streatfeild 159, 163.
- Sparre, Fin. Bestimmung von Ameisensäure bei Gegenwart von Essigsäure 623.
- Speransky, A. W. u. E. G. Goldberg. Die Elektrolyse von Metallsalzlösungen in organischen Lösungsmitteln 118.
- Specht, Leop. u. Fritz Lorenz. Neue Gerbstoffbestimmung 1381.
- Speyers, C. L. Einige Siedepunktkurven 23.
- Speyers, C. L. u. C. R. Rosell. Lösungswärme von Resorcin in Äthylalkohol 1108.
- Spiegel u. Peritz. Kritische Bemerkungen über die Rosinsche Methode

- zur Bestimmung der reduzierenden Kraft des Harns usw. 885.
- Spiegel, L. Die Bedeutung des Nitratschmelzes im Wasser 197; Zusammensetzung von Nierensteinen 891; p-Nitrophenol als Indicator 1080.
- Spiegel, L. u. Max Naphtali. Untersuchungen über Naphtalan 544.
- Spilker, A. s. Krämer 944, 949.
- Spiro, K. Beeinflussung der Eiweißkoagulation durch stickstoffhaltige Substanzen 1676.
- Spitteler, Adolf. Verfahren zur Herstellung durchsichtiger Massen aus Casein 1689.
- Spitzer, O. Einwirkung von Nitrosobenzol auf aromatische Hydrazine 1641.
- Sprankling, Charles H. G. s. Bone 682, 683.
- Spring, W. Durchleuchtung einiger Glassorten 323.
- Springer, Edm. Darstellung von Phosphortrisulfid 246.
- Springer, L. s. Georgiewics 1467, 1625.
- Ssaposchnikow, A. W. Über den Zustand der salpetrigen Säure in wässrigen Lösungen (Vorläufige Mitteilung) 238.
- Staněk, V. Zusammensetzung eines Aussüßwassers aus Sodafiltern 651.
- Staněk, V. s. Andrlík 666.
- Staněk, Vl. Automatischer Apparat zur Bestimmung der Pentosane 850.
- Stansfield, A. Der gegenwärtige Stand der Lösungstheorie in bezug auf kohlenstoffhaltiges Eisen 411.
- Stapleton, H. E. Eine Ausdehnung des Gesetzes von Dulong und Petit 2.
- Stapleton, H. E. s. Ruhemann 1069, 1107, 1160, 1574.
- Starck, J. Änderung der Leitfähigkeit von Gasen durch einen stetigen elektrischen Strom 76.
- Stassano, H. Über die Verbindung der Nucleine mit Metallverbindungen, Alkaloiden und Toxinen 1693.
- Stead, J. E. Über die wechselseitigen Beziehungen von Eisen, Phosphor und Kohlenstoff, wenn sie zusammen in Gußeisen und Stahl vorhanden sind 407.
- Stearn, Charles Henry. Verfahren zur Herstellung von Fäden, Bogen, Films u. dgl. aus Viscose 846.
- Stechele, F. s. Braun 788.
- Steele, B. D. s. Collie 1510.
- Stefani, Pio de. Versuche, aktive Isomere der Hydro- und der Hexahydromellithsäure zu erhalten 1219.
- Stefanini, A. s. Battelli 17.
- Steffens, Carl. Portlandcement aus Hochofenschlacke nach dem Forellschen Verfahren 330.
- Steiner, G. s. Kehrman 1102, 1580, 1581.
- Steinhäuser, S. s. Rosenheim 501, 502.
- Steinmann, Émile. Über die Thermo- elektrizität einiger Legierungen 92.
- Steller, Wilhelm s. Curtius 862.
- Stelzer, Wilhelm. Apparat zur elektrolytischen Herstellung von Bleichflüssigkeit 207.
- Stelzer, Wilhelm und Paul Opitz. Verfahren zur Reinigung von Petroleum 542.
- Stenz, A. s. Walther 1045.
- Stephan, Karl. Über süßes Pomeranzenschalenöl 1335.
- Stephan, Karl s. Walbaum 1336.
- Steppes, Friedrich. Über p- und o-Toluidoesigsäure und  $\alpha$ -p- und  $\alpha$ -o-Toluidopropionsäure 1029.
- Stern, A. L. Das Verhältnis der Volumina von Zuckerlösungen vor und nach der Gärung 818.
- Stern, Max s. Tafel 1455.
- Sternberg, Wilhelm s. Fittig 1205.
- Steuart, Basil. Beitrag zur Zusammensetzung des Schieferöls 543.
- Steuart, D. R. Paraffinöl und Petroleum 538.
- Steudel, H. Konstitution des Thymins 899.
- Steudel, H. u. A. Kossel. Über das Thymin 898.
- Stevens, H. P. s. Chataway 238.
- Steward-Remington, John s. Cross 829.
- Stieglitz, Julius u. R. H. Mc. Kee. Über Methylisoharnstoff 882; über die Sauerstoffäther der Harnstoffe: Methylisoharnstoff 1040.
- Stobbe, Hans. Umlagerung gefärbter ungesättigter Dicarbonsäuren in ihre farblosen Stereoisomeren 1200; über die Anlagerung des Bernsteinsäureesters an  $\alpha$ - $\beta$ -ungesättigte Ketone und Säureester 1206.
- Stock, Alfred. Volumetrische Bestimmung der Borsäure 270; zur quantitativen Bestimmung des Aluminiums 398; Konstitution des Auramins 1259.
- Stockhausen, Julius. Verfahren zur Herstellung einer gelatineartigen Seife 758.
- Stocký, A. Vanillin in Weinessig 1237.
- Stocký, Alb. s. Hanuš 744.
- Stoeckl, K. u. L. Vanino. Zur Kenntnis kolloidaler Metallösungen.

- Erwiderungen auf Zsigmondys Angriff 34.
- Störmer, F. Apparat zur Elektrolyse von Alkalichloridlösungen unter Benutzung einer Quecksilberkathode 363.
- Stoermer, R. Synthesen und Abbaureaktionen in der Cumaronreihe 1443; IX. Die Aufspaltung des Cumarons und Naphtofurans 1447.
- Stoermer, R. u. F. Bartsch. Synthesendes Cumarons (Ketocumaran) und seiner Homologen aus Phenoxyessigsäuren 1447.
- Stoermer, R. u. I. Boes. Vorkommen homologer Cumarone im Teer 1443.
- Stoffel, F. s. Zincke 1274.
- Stoffel, M. s. Kehrman 1592.
- Stokes, H. N. s. Hillebrand 412.
- Stolle, F. Zusammensetzung der finnischen Moosbeere 802; ist die Verminderung der Inversionsgeschwindigkeit bei Gegenwart der neutralen Salze der invertierenden Säuren einer Esterbildung zuzuschreiben? 821; Untersuchungen über Karamel. II. Zur quantitativen Bestimmung 851.
- Stollé, B. Über die Hydrierung des Succinylornsteinsäureesters 1207.
- Stollé, R. u. A. Benrath. Über einige Metallverbindungen des Dibenzoylhydrazins und die Überführung des Dibenzoylhydrazins in Azodibenzoyl 1652.
- Stolz, Friedrich. Die sogenannten Isopyrazolderivate 1480.
- Storch s. Moscheles 173.
- Storer, F. H. Sind in den Produkten der Hydrolyse des Holzes von Baumstämmen noch andere Zuckerarten vorhanden als Xylose und Dextrose? 810.
- Stortenbeker, W. Über die Löslichkeit von hydratischen Kristallen 32.
- Strache, H. u. R. Jahoda. Zur Theorie des Wassergasprozesses 281.
- Stransky, Sigmund und Alexander Gurwitsch. Das Ragosin-Destillationsverfahren 542.
- Strasser, H. s. Merz 1061, 1109.
- Strasser u. Gahl. Über die Gas-polarisation im Bleiakкумуляtor 472.
- Strauss, E. s. Hofmann 64.
- Strauss, Eduard. Über Aminopropanol-(2,1) und Aminobutanol-(2,3) 864.
- Streatfield, F. W. und F. South-herden. Glasrohfen 159; Dampfröhrkühler 163.
- Streatfield, Frederick William s. Meldola 1499.
- Strebel, Adolf. Verfahren zur Darstellung von Cyklocitral aus Citral und Cyaneessigsäure 1235.
- Strecker, W. s. Precht 58.
- Street, Ernest Auguste G. Verfahren zur elektrolytischen Darstellung von Chromoxyd 440.
- Streintz, Franz. Elektrische Leitfähigkeit von gepreßten Pulvern. I. Mitteilung. Leitfähigkeit von Platinmohr, amorphem Kohlenstoff und Graphit 79.
- Strömholm, D. Über einige Sulfid- und Thetinverbindungen 618.
- Strohbach, E. s. Möhlau 1622.
- Stroppa, Cesare s. Vitale 1423.
- Strutt, B. J. Entladung der Elektrizität durch Argon und Helium 243.
- Struve, Heinrich. Zur Kenntnis der Eigenschaften des Glycerins 589; zur Bedeutung der Florenceschen Reaktion 1694.
- Strzykowski, Casimir. Die Halphensche Reaktion und ihre Verwertung zur quantitativen Bestimmung von Baumwollamenöl 751.
- Stubbs, Fred. s. Martino 503, 504.
- Stuchlik, Leo. Über Papaverinol 1433.
- Stützel, L. s. Muthmann 341.
- Sudendorf, Th. s. Michaelis 1479.
- Sudre, Charles und Charles Victor Thierry. Verfahren zur Gewinnung des Glycerins aus den Destillationsrückständen der alkoholischen Gärung 588.
- Süss, P. Zum Nachweis von Natriummono- und -bicarbonat in der Milch 737; über den Salicylsäurenachweis in der Milch 737; zur Prüfung von officineller Benzoesäure auf Chlorgehalt 1186.
- Sulc, O. Notiz über die Löslichkeit der Quecksilberhaloidsalze, insbesondere des Quecksilberjodids in organischen Lösungsmitteln 493; über das sogenannte elektrolytische Silbersuperoxyd 498; Leitfähigkeit einiger natriumsubstituierter Nitroparaffine 576; Hydrolyse der Polysaccharide und Esterersetzung unter der katalytischen Wirkung einiger Metalle 818.
- Sumuleanu, C. s. Pschorr 1112.
- Surie, J. J. Der Milchsaft von der Hura crepitans 1379.
- Suzuki, U. Bildung von Arginin in den Koniferen 883, zur Kenntnis des Arginins 883.
- Swarts, Fred. Einige Fluoroderivate des Toluols 957.
- Swoboda, J. Zur maßanalytischen Bestimmung der freien Fettsäuren 621.



- Sworn, S. A. Untersuchungen über absolute Quecksilberthermometrie 37.  
 Swyngedauw s. Camichel 114.  
 Szanecki, J. s. Meyer 1216, 1520.  
 Szarvasy, Emerique Charles. Elektrolyse der Stickstoffhydride und des Hydroxylamins 231; elektrolytische Darstellung von Indulinfarbstoffen 1588.  
 Szolayski, Bogdan s. Bamberger 987.  
 Täuber, O. Kristallographische Untersuchungen organischer Verbindungen 533.  
 Täuber, Ernst u. Franz Walder. Direkte Mitwirkung eines aromatischen Amins 1054; über Bismarckbraun III 1616.  
 Tafel, J. Über den Verlauf der elektrolytischen Reduktion schwer reduzierbarer Substanzen in schwefelsaurer Lösung 119; elektrolytische Reduktion schwer reduzierbarer Substanzen in schwefelsaurer Lösung 532.  
 Tafel, Julius u. Max Stern. Reduktion von Succinimiden zu Pyrrolidonen 1455.  
 Tafel, Jul. u. Arth. Weinschenk. Elektrolytische Reduktion von Barbitursäure 897; elektrolytische Reduktion des Methyluracils 897; über 3-Methyldesoxyxanthin und Desoxyheteroxanthin 902.  
 Tagiuri, C. C. s. Miolati 512.  
 Tagliani, Giovanni. Verfahren zur einseitigen Verstärkung von Ausfärbungen auf Geweben durch Ätzalkalilaugen und Oxyde 1871.  
 Talanzew, Sinovius.  $\beta$ -Methyltertiärbutyläthylmilchsäure 653.  
 Talbot. Kontinuierlicher Siemens-Martin-Prozeß 408.  
 Talbot, H. P. u. M. Henze. Darstellung der geometrisch-isomeren symmetrischen Dimethyläthylene aus der Tiglinsäure und Angelikasäure 556.  
 Tambor, J. Einige Indogenide der Pyrazolreihe 1483.  
 Tambor, J. s. Czajkowski 1517; s. Kostanecki 1364, 1515.  
 Tanatar, S. Die Verbrennung der Gase 137; über Superoxyde 201.  
 Tanatar, S. u. B. Klimenko. Salzbildung in alkoholischer Lösung 621.  
 Targetti, G. Ozonerzeugung auf elektrolytischem Wege 120.  
 Tarugi, N. Über die Dichloroxybenzoësäuren 1166.  
 Tarugi, N. u. Giuseppe Bombardini. Beitrag zum Studium der verdünnten Lösungen 13.  
 Tauss, Siegfried s. Cohn 659.  
 Taverne, H. J. Über den Methyl-ester, das Amid und die Löslichkeit des Silbersalzes der  $\alpha$ -Valeriansäure (Methyl-2-butansäure) 636.  
 Taylor, A. Ernest. Dampfdruckbeziehungen in Gemischen zweier Flüssigkeiten 24, 25.  
 Teclu, Nic. Zur quantitativen Bestimmung des Ozons 193.  
 Ter Horst, A. s. van Breukeleveen 296.  
 Ter Meulen, H. Über einige Senföle enthaltende Glucoide 1385.  
 Ter Meulen, H. s. Hoogewerff 1391.  
 Termier, P. Kristallographische Studien am Cadmium und am Zink 460.  
 Ternájdó, Ludwig. Neue Darstellungsweise der  $\gamma$ -Pyridincarbonensäure und über einige Derivate derselben 1527.  
 Terrisse, Henri u. Georges Darier. Darstellung von Acridinfarbstoffen mittels Formaldehyd 1550.  
 Terwogt, P. C. H. s. Smits 296.  
 Testoni, Giuseppe. Über die in den Galangawurzeln enthaltenen kristallinen Körper 1402.  
 Teyxeira, Giuseppe u. Bimbi Ferruccio. Natürlicher und künstlicher Pfeffer 1538.  
 Thaeter, Karl. Schlußbemerkungen über die quantitative Bestimmung des Santonins 1194.  
 Thalwitzer, Richard. Verfahren zur Erzeugung von Ruß durch Verbrennen eines Gemisches von geringwertigen Gasen mit Benzoldampf 273.  
 The Clayton Aniline Co., Limited. Verfahren zur Darstellung von Farbstoffen der Stilbenreihe 982; Darstellung echter Triphenylmethanfarbstoffe 1128; Verfahren zur Darstellung substantiver brauner Farbstoffe 1278; Darstellung schwefelhaltiger substantiver Farbstoffe 1558; Darstellung von Farbstoffen der Stilbengruppe 1636.  
 The Godfrey Calceiner Limited. Verfahren und Ofen zum Rösten von Erzen usw. 348.  
 The Publishing, Advertising and Trading Syndicate, Limited. Verfahren zum Imprägnieren von Geweben mit Celluloidlösungen von wechselnder Dichte und wechselndem Ölgehalt 850.  
 The Vidal Fixed Aniline Dyes Limited u. Louis Haas. Herstellung von Triphenyl- und Diphenylnaphtylmethanfarbstoffen 1133.  
 Theel, Walter s. Witt 337.  
 Theer, Franz s. Herzig 1117.

- Theilgaard, Albert Edward Jens  
Valdemar Johann. Verfahren zum  
Entvulkanisieren von Kautschuk,  
Guttapercha u. dgl. 1341.
- Theisen, Eduard. Schnelles Ver-  
dampfen und Destillieren von Flüssig-  
keiten 163.
- Thibault, Paul. Das hydratisierte  
Wismutoxyd 267.
- Thiel, A. Bemerkungen zu Vaubels  
Betrachtungen über Neutralisations-  
wärme und elektrolytische Disso-  
ziation 41; das Potential des Silbers  
in Mischungen von Bromsilber mit  
Rhodansilber 106; umkehrbare Elek-  
troden zweiter Art mit gemischten  
Depolarisatoren 107.
- Thiel, A. s. Küster 106, 221, 222,  
496.
- Thiele, Edmund. Eine neue Büretten-  
form 152.
- Thiele, Herm. Über die Geschwindig-  
keit der Verbrennung in der kalori-  
metrischen Bombe 39; über das  
Leuchten der Auerglühkörper 43;  
aus der Laboratoriumspraxis. I. Ver-  
änderungen von Gewichtssätzen 140;  
über eine Fehlerquelle bei der An-  
wendung von Bürettenschwimmern  
152.
- Thiele, Herm. u. R. Richter. Zur  
Titerstellung der Normalsäuren 145.
- Thiele, Johannes. Über die räum-  
liche Deutung der Partialvalenzen  
526; über Ketonreaktionen bei dem  
Cyclopentadien 563; zur Kenntnis  
der ungesättigten Verbindungen. 13.  
Über Cyclopentadiendibromide 571;  
Kondensationsprodukte des Indens  
und Fluorens 1183; über Konden-  
sationsprodukte des Indens 1231.
- Thiele, Johannes u. Heinrich Eich-  
wede. Zur Konstitution des Tri-  
bromphenolbroms 1077; Einwirkung  
von Äthylnitrit auf trisubstituierte  
Phenole 1088.
- Thiele, Johannes u. J. Meisen-  
heimer. Über die Addition von  
Blausäure an Chinon 1277.
- Thiele, Johannes u. Ernst Winter.  
Über Oxydationen bei Gegenwart von  
Essigsäureanhydrid und Schwefel-  
säure 1221; Einwirkung von Essig-  
säureanhydrid und Schwefelsäure auf  
Chinone 1272.
- Thierfelder s. Günther 730.
- Thierry, Charles Victor s. Sudre  
588.
- Thomas, J. C. A. Die flüssige Kohlen-  
säure des Handels 299.
- Thomas, V. Gewichtsanalytische Be-  
stimmung des Thalliums 379; über  
einige Thalliumchlorobromide 384;  
Einwirkung des Quecksilbers auf  
Methylenjodid 572.
- Thomas-Mamert, R. u. St. Weil.  
Einwirkung von Cyanwasserstoffsäure  
auf Ketipinsäureester 880; Konden-  
sation von Ketipinsäureester und  
Orthodiaminen. I. Kondensation mit  
Äthylendiamin und Naphtylenortho-  
diaminen 1577.
- Thomaschewski, P. s. Lohse 173.
- Thoms, H. Über Telfairöl 757; über  
die Rauchprodukte des Tabaks 1434;  
chemische Untersuchung des Pfeil-  
giftes der Kamerunneger Enaeé 1435.
- Thoms, H. u. G. Fendler. Zur  
Kenntnis der Undecylensäure 643.
- Thorpe, Jocelyn Field. Konstitution  
des Natriumcyanessigesters 878.
- Thorpe, Jocelyn F. s. Howles 681.
- Thorpe, Jocelyn F. s. Perkin 693,  
695.
- Thorpe, Jocelyn F. u. William J.  
Young. cis- und trans- $\alpha'\beta\beta$ -Tetra-  
methylglutarsäure 678.
- Thudichum, J. L. W. Einige wissen-  
schaftliche und ethische Fragen der  
biologischen Chemie 1367.
- Thür, Mathias. Verfahren zur Her-  
stellung erhabener Verzierungen auf  
Holz, Leder u. dgl. 847.
- Tiemann, Ferd. Konstitution der  
 $\alpha$ -Cyclogeraniumsäure 648; über  
Pinolsäure und deren Umwandlungs-  
produkte 649; über die beiden Cam-  
pholytsäuren und die Lauronolsäure  
654; über die Inversion der Ver-  
bindungen der Citralreihe. (Mit-  
bearbeitet und veröffentlicht von  
R. Schmidt) 660; über die beiden  
raumisomeren Formen des Citrals.  
Mitbearbeitet von M. Kerschbaum  
774; über das Methyl-2-hepten-4-on-6  
und die Synthese einer aliphatischen  
Isogeraniumsäure. (Veröffentlicht von  
H. Tigges) 790; die Konstitution  
der  $\beta$ -Camphernitrilsäure 908; über  
eine eigentümliche Aufspaltung des  
Campherringes 908; über Cyclocitral  
1234; Verbindungen der Cyclocitral-  
reihe 1249; Konstitution des  $\alpha$ -Jonons  
1250.
- Tiemann, F. s. Mahla 642.
- Tigges, H. s. Tiemann 790.
- Tilden, W. A. Über die spezifische  
Wärme der Metalle und die Be-  
ziehung von spezifischer Wärme zu  
Atomgewichten mit einem Anhang  
von John Perry 28; spezifische  
Wärme von Metallen und die Be-  
ziehung von spezifischer Wärme zum  
Atomgewicht 351.

- Tingle, Alfred. Einwirkung von Anilin und Hydroxylamin auf Hydroxyl- und ungesättigte Verbindungen 530; eine neue Synthese sekundärer Amine 851.
- Tingle, J. B. u. A. Tingle. Kondensationsprodukte von Aminen mit Campheroxalsäure 1032.
- Tischler, Emil. Kondensation von o-Amidobenzophenon mit Brenztraubensäure 1542.
- Tixier, A. Einwirkung von Calciumchlorid auf die Silikate 317.
- Tollens, B. s. Smith 812, 814; s. Widtsoe 839, 1441.
- Tolloczko, St. s. Bruner 137, 1187.
- Tomarchio, G. s. Grassi 1218.
- Tombeck, D. Untersuchungen über die Verbindungen von Metallsalzen mit einigen aromatischen Aminen 991; Studien über einige Verbindungen, welche aus Salzen mit Aminen und Pyridinbasen entstehen 992.
- Tommasi, D. Bemerkung zur Arbeit von Thomas Tommasina 121.
- Tommasina, Thomas. Photographische Wirkungen, die von dem strahlenden Draht der Hertzschen Wellen erzeugt werden 73; Antwort an Herrn D. Tommasi 121; Bildung von Metallkristallen durch Überführung gewisser Metalle in destilliertem Wasser 121; Bestätigung der Fluorescenz des Aluminiums und Magnesiums in Wasser und Alkohol unter der Einwirkung von Induktionsströmen 395.
- Tompkins, Henry Kneebone s. Dreaper 845.
- Tone, F. J. Verwendung von Siliciumcarbid in der Stahlfabrikation 403.
- Torelli, Pericle. Analytische Winke bezüglich der Verfälschung des süßen Mandelöles 753.
- Torré, L. Zur Färbung des Weines 600.
- Torrey, jr., Joseph u. Otis Fisher Black. Über einige Derivate des  $\alpha$ -Nitro- $\beta$ -dinitropropionaldehyds 772.
- Tortelli, M. u. R. Ruggeri. Bestimmung der absoluten (inneren) Jodzahl der Fettsubstanzen 719; über das Öl und den Talg von *Stillingia sebifera* 726.
- Tortorici, R. Oliveri. Untersuchungen in der Pyrongruppe. VIII. Über das Diäthylconamat 1511.
- Touren, Charles. Löslichkeit eines Gemisches von Salzen mit einem gemeinsamen Ion 127.
- Tower, O. F. Fällung der Sulfide von Nickel und Kobalt in Alkalitartratlösung nebst einer Untersuchung über die Natur gewisser Tartrate dieser Metalle 427; Potentialdifferenz mit Mangansuperoxydelektroden 432.
- Townsend, John S. Diffusion der Ionen, welche durch die Wirkung der radioaktiven Substanzen, von ultraviolettem Licht und von Spitzenentladungen in Luft hervorgebracht werden 71.
- Trabert, H. s. Marekwald 1525.
- Traps, G. S. Reinigung des Phloroglucins 1114.
- Trasciatti, D. s. Balbiano 871.
- Traube, Wilhelm. Verfahren zur Herstellung eines Guanidin- und Pyrimidinderivates 882; der synthetische Aufbau der Harnsäure des Xanthins, Theobromins, Theophyllins und Caffeins aus der Cyansäure 900; über eine neue Synthese des Guanins und Xanthins 906.
- Traube, Wilhelm u. Ernst v. Wedelstädt. Zur Kenntnis des Phenylcyanamids 1034.
- Travers, Morris W. s. Ramsay 241.
- Treff s. Duden 1456.
- Trener, Giovanni Battista. Einwirkung von Aldol und Crotonaldehyd auf Phenylhydrazin 1640.
- Tretzel, F. Zur Bestimmung der Medizinalweine 595.
- Treumann, J. s. Röhrig 387.
- Trillat, A. Über die Umformung des photographischen Bildes eines Klichs in einen lamellaren Zustand und über die Farbenercheinungen, welche sich dabei ergeben 59; Studium einiger Derivate der Leukobase  $C_{15}H_{24}N_2$  1127; über das unsymmetrische Tetramethyldiamidodiphenyläthan 1127; Einwirkung von salpetriger Säure auf die Leukobase  $C_{15}H_{24}N_2$  1128.
- Trillat, A. s. Adrian 1363.
- Tritschler, F. s. Krafft 644.
- Troeger, J. u. E. Ewers. Über alkylthiosulfonierte Acetessigester 982; über arylthiosulfonsäure und arylsulfinsäure Diazosalze 1604.
- Troeger, J. u. O. Linde. Über alkylthiosulfonsäure Salze von organischen Basen 1418.
- Troeger, J. u. W. Meine. Zur quantitativen Bestimmung des Zuckers im diabetischen Harn 894.
- Troili-Petersson, Gerda. Studien über saure Milch und Zähhmilch 731.
- Trowbridge, John. Die Spektren des Wasserstoffs und das Spektrum des Wasserdampfes 47.
- Trowbridge, P. J. Über einige Abkömmlinge des Strychnins 1439.

- Truchon. Ein neuer Farbstoff für Rotweine 600.
- Truchon, B. Nachweis von Saccharin in Nahrungsmitteln 1151.
- Truchot, P. Bestimmung des Schwefels in Erzen, Abbränden usw. 214.
- Tscherdynzew, Wl. s. Markownikow 972.
- Tschernik, G. P. Einige Bemerkungen über die Zusammensetzung einer Gadolinitart aus dem Batumgebiet 346.
- Tschirch, A. Neue Untersuchungen über die Abfuhrmittel, welche Emodine enthalten 1302; neue Untersuchungen über die Coniferenharze 1347.
- Tschirch, A. u. Ed. Brüning. Untersuchungen über die Sekrete. 33. Über den Harzbalsam von *Abies canadensis* (Canadabalsam) 1351; 34. Über den Harzbalsam von *Picea vulgaris* Link (Juraterpentin) 1351, 1352; 35. Über den Harzbalsam von *Pinus Pinaster* (Bordeauxterpentin) 1352.
- Tschirch, A. u. E. Hiepe. Zur Kenntnis der Senna 1395.
- Tschirch, A. u. H. Kritzler. Mikrochemische Untersuchungen über Aleuronkörner 1882.
- Tschirch, A. u. R. Polacco. Über die Früchte von *Rhamnus cathartica* 1393.
- Tschirch, A. u. G. Weigel. Untersuchungen über die Sekrete. 31. Über den Harzbalsam von *Larix decidua* (Lärchenterpentin) 1348; 32. Über den Harzbalsam von *Abies pectinata* (Straßburger Terpentin) 1349.
- Tschirner, Fred. s. Bamberger 985, 999.
- Tschugaeff, L. Über die Umwandlung von Carvon in Limonen 1248; über das Thujen, ein neues bicyklisches Terpen 1319.
- Tsuruta, E. Beeinflussung der thermoelektrischen Eigenschaften des Eisens durch Torsion 406.
- Tsuruta, K. Über Dampfdrucke und Verdampfungswärme, dreifache Punkte von Brom und Jod 210.
- Tsvett. Über umkehrbare Verflüssigung. Neue physikalisch-chemische Eigenschaft der Albuminoide 1706.
- Tswett, M. Das Ohloroglobin 1361; über das blaue Chlorophyllin 1363.
- Tucker, G. M. Neuer Veraschungsapparat 175.
- Tucker, S. A. u. H. R. Moody. Elektrolyse von Calciumchlorid in Hinsicht auf die hierbei stattfindende Chloratbildung 389.
- Türin, Vl. v. Über den Beitrag, um welchen die Wechselwirkungen der Ionenladungen den osmotischen Druck vermindern 14.
- Tunncliffe, F. W. u. Otto Rosenheim. Beitrag zur Kenntnis der Harnsäuresalze 905.
- Turnbull, A. s. Procter 227.
- Turner, B. Bernard. Dielektrizitätskonstanten reiner Flüssigkeiten 77.
- Tutton, A. E. Eine vergleichende kristallographische Studie über die Doppelselenate vom Typus  $R_2M(SeO_4)_2 \cdot 6H_2O$  225.
- Twitchel, Ernst. Verfahren zur Zerlegung von Fetten oder Ölen in Glycerin und Fettsäuren 721; Benzolsteearinsulfonsäure und andere Sulfonsäuren, welche das Stearinsäureradikal enthalten 981.
- Udall, William s. Howles 681.
- Uellenberg, Emil s. Fichter 1482.
- Uhlenhuth, Rudolf. Darstellung des freien Hydroxylamins 232; Platinverbindungen mit Hydroxylamin 233; Kristallform der Verbindung von Nickelsulfat mit Hydroxylamin 234.
- Uhlfelder, E. s. Vanino 1138.
- Ullmann, Fritz. Verfahren zur Reinigung von Carbidacetylen 287; Darstellung von Farbstoffen der Naphtacridinreihe 1552.
- Ullmann, F. u. E. Naef. Synthesen in der Naphtacridinreihe. I. 2'-Methyl-1,2-naphtacridin 1551; II. 2'-Methyl-3'-amido-1,2-naphtacridin 1551; über Amidonaphtacridiniumverbindungen 1552.
- Ullmann, F. u. P. Wenner. Über Dimethylsulfat als Alkylierungsmittel 616.
- Ulpiani, O. u. S. Condelli. Asymmetrie und Vitalismus 528; Gang der Spaltung eines Racemkörpers durch Schimmelpilze 523.
- Ulzer, Ferdinand. Neuerungen und Fortschritte auf dem Gebiete der Fette und Naphtaprodukte 542; Verwertung der Abfallprodukte in der Erdölindustrie 544.
- Unruh, M. v. s. Erdmann 286.
- Urbain, G. Über die Trennung der seltenen Erden 338.
- Urbasch, Ottokar. Zur Theorie der Rotation von Elektrolyten durch magnetische Felder 74.
- Ussow s. Zuntz 738.

- Utz, F. Nachweis von Salpetersäure im Wasser und in der Milch 197; Verwendung von Natriumthiosulfat zur quantitativen Bestimmung von Quecksilberchlorid 490; Verflüchtigung des Sublimats mit den Wasserdämpfen und Bestimmung des Sublimatgehaltes in Verbandstoffen auf maßanalytischem Wege 491; gegenwärtiger Stand und Beiträge zur refraktometrischen Untersuchung von Fetten und Ölen 717; die Welmansche Reaktion zum Nachweis pflanzlicher Öle 749; Sesamöl 749; quantitative Zuckerbestimmung der Zuckerarten 801; Beiträge zur refraktometrischen Untersuchung ätherischer Öle 1328.
- Vagt, A. s. Hantzsch 915.
- Vaillant, V. Einwirkung von Hydroxylamin und Phenylhydrazin auf das Dithiobenzoylacetone 1482.
- Valencien, Ch. s. Kehrman 1592.
- Valenta, E. Über Silberphosphatkolloidiumpapier 61; Herstellung von Photographien auf Holz für die Zwecke der Xylographie 62; zur Prüfung von Druckfarben auf Leuchtechtheit 1355.
- Valentiner u. Schwarz. Verfahren zur Darstellung luftfreien Fluoroforms 567.
- Valeur, Amand. Bestimmung der Halogeneinorganischen Verbindungen 535; Beitrag zum thermochemischen Studium der Chinone 1271; volumetrische Bestimmung von Benzochinonen 1277.
- Vámosy, Zoltán v. Ist Phenolphthalein ein unschädliches Mittel zum Kennlichmachen von Tresterweinen? 600.
- van Ark, H. Hartong. Einwirkung von Bromacetophenon auf Pyridin 1532, 1535.
- van Aubel, Edm. Physikalische Eigenschaften des Kobalts und Nickels 423.
- van Bemmelen, J. M. Die Absorption. 6. Abhandlung. Die Absorption von Stoffen aus Lösungen 35; die Absorption. 5. Abhandlung. Absorption von HCl und KCl aus wässriger Lösung durch kolloidales Zinnoxid 335.
- van Breukeleveen, M. Über einige kristallisierte Verbindungen des Succinimids mit Phenolen 1068.
- van Breukeleveen, M. u. A. Ter Horst. Die Verbindungen des Kohlenoxyds mit dem Eisen und ihre Wichtigkeit in der Technik des Wassergases 296.
- van Dam, W. u. J. H. Aberson. Über die Geschwindigkeit der intramolekularen Umlagerung der Bromamide unter dem Einflusse eines Alkalis 940.
- Vandenbergh, Ad. Beitrag zum Studium der Dissoziation der gelösten Körper 25, 128.
- van den Driessen Mareeuw, W. P. H. Ein kleiner Beitrag zur Kenntnis des Maripafettes 724.
- van der Bellen, E. Zur Kenntnis des Asbestes 318.
- van der Lee, N. J. Einfluß des Druckes auf den kritischen Lösungspunkt 126.
- van der Marck, J. L. B. Zur Kenntnis der Simarubaceen. I. Samadera Indica Gaertn. 1403.
- van der Ven, E. Spezifische Leitfähigkeit des Wassers 81.
- van der Want, G. s. Geitel 685.
- Vandevelde, A. J. J. Untersuchungen über Plasmolyse: Bestimmung der Giftigkeit von Alkoholen 580; die Breinische Reaktion zum Nachweis von Sesamöl 750.
- Vandevyver-Grau. Bestimmung der spezifischen Wärme von Fetten 717.
- van Dorp, W. A. u. P. M. van Haarst. Über Maleinanilid 1031.
- van Ekenstein, W. Alberda s. Bruyn 813.
- van Ekenstein, W. Alberda u. C. A. Lobry de Bruyn. Über einige neue zur Zuckerklasse gehörige Derivate 799.
- van Gelder, Arthur P. Die Analyse der Salpetersäure und der Mischsäure 241.
- van Geuns, J. W. Die Explosivität eines Gemenges von Kaliumcyanid und Kaliumnitrit 378.
- van Haaren, A. s. Partheil 919.
- van Haarst, P. M. s. van Dorp 1031.
- Vanino, L. s. Hauser 471, 991; s. Stoeckl 34.
- Vanino, L. u. O. Hauser. Notiz über die Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Bleisuperoxyd 471.
- Vanino, L. u. E. Uhlfelder. Über organische Peroxyde 1138.
- van Laar, J. J. Beziehungen zwischen Lösungswärme und Löslichkeit bei Elektrolyten 41.
- van Leent, F. H. Methode zur Unterscheidung des Indigos von anderen blauen Farbstoffen auf Gespinnstfasern 1466.

- van Liew, Randolph. Verluste bei der Bestimmung des Goldes und Silbers in Kupferbarren, die Ursachen dieser Verluste und eine Methode zur Vermeidung derselben 508.
- van Name, R. G. Die Sulfocyanide von Kupfer und Silber in der Gewichtsanalyse 476.
- Vannini s. Magnanini 286.
- van Reyment, Léon. Über das Methyläthylketon  $\text{CH}_3\text{CO}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_3$  787.
- van Scherpenzeel, L. Über die Oxydation des Mesitylmethylketons mit Kaliumpermanganat und über die Darstellung der Trimethylbenzoesäure 1177.
- Vanzetti, L. Versuche, optische Antipoden unter den Derivaten des vierwertigen Schwefels zu erhalten. Zwei neue Thetinderivate 764.
- Vargas-Vergara, J. M. Chinarinde 1415.
- Vater, Heinrich s. Maschke 890.
- Vaubel, Wilhelm. Über die chemische Affinität 3; über das Verhältnis zwischen Reaktionsvermögen und Konzentration der Schwefelsäure 220; über das Kohlenstoffmolekül und die vermeintliche negative Bildungswärme verschiedener Kohlenstoffverbindungen 521; über das fünfwertige Stickstoffatom 524; über die Abspaltung bzw. den Ersatz der Sulfogruppen in Naphtalinderivaten durch naszierendes Chlor 980; zur Kenntnis der Millonschen Reaktion 1064; über die bei der Jodierung der Phenole entstehenden Körper 1064; über das Phenylidimid 1611; über die zwei isomeren Formen der Diazoamidobenzol-p-disulfosäure 1611.
- Velich, Alois. Über die Wirkung der Hopfenbittersäure und des im Bier vorkommenden Hopfenbitterstoffs 1403.
- Velsen, J. von s. Partheil 741.
- Venable, F. P. Die Natur der Änderung von Violett zu Grün in Lösungen von Chromsalzen 446.
- Venburé s. Moissan 435.
- Verbièse. Analyse des Wassers in Rücksicht auf dessen Enthärtung 197.
- Verein chemischer Fabriken. Verfahren zur Darstellung von Schwefelsäureanhydrid unter Benutzung einer oxydhaltigen Kontaksubstanz 217; Verfahren zur Entfernung von Arsen aus arsenhaltigen Röstgasen 255.
- Vereinigte Elektrizitäts-Aktien-Gesellschaft in Wien. Verfahren zur Herstellung einer schwer schmelzbaren Masse aus Asphalt 546.
- Verley, Albert. Verfahren zur Darstellung von nach Jasmin riechenden Stoffen 1135.
- Verneuil, A. s. Arnaud 1842.
- Vespignani, G. B. s. Carrara 183.
- Viard, Em. Bestimmung des Extraktes in Weinen, welche durch Alkohol stumm gemacht sind 596.
- Vidal, Henri Raymond. Verfahren zur Darstellung von Diphenylaminderivaten 1014; Verfahren zur Darstellung direkt färbender, schwefelhaltiger Farbstoffe aus m-Amidooxyverbindungen der Benzolreihe bzw. aus den entsprechenden Nitroverbindungen 1559; Darstellung eines braunen, direkt färbenden schwefelhaltigen Farbstoffes 1560; Darstellung eines substantiven schwarzen Farbstoffes 1568.
- Vieth, P. u. M. Siegfeld. Acidität der Milch 731.
- Vieth, S. Gehalt des Butterfettes an flüchtigen Fettsäuren 742.
- Vignon, Léo. Cellulose, mercerisierte Cellulose, gefällte Cellulose, Hydrocellulose 840; Oxycellulose aus Baumwolle, Flachs, Hanf und Ramie 844; Reduktion der Nitrocellulosen 849; über die Nitrocellulosen 849.
- Vignon, Léo u. F. Gerin. Acetyl-derivate der Cellulose und der Oxy-cellulose 843.
- Vignon, Léo u. Louis Meunier. Schnelles Verfahren zur Bestimmung der Kohlensäure in verschiedenen Gasen 148; schnelle Methode zur Bestimmung der Kohlensäure in verschiedenen Gasen 302.
- Villard, P. Über Radiumstrahlung 69; Reflexion und Refraktion der Kathodenstrahlen und der ablenkbaren Radiumstrahlen 71; Entladung elektrischer Körper und die Bildung von Ozon 192; Durchlässigkeit geschmolzener Kieselsäure für Wasserstoff 315.
- Ville, J. u. Ch. Astre. Eine neue Quecksilberverbindung des Antipyrins 1485; neue Halogenquecksilberderivate des Antipyrins 1485.
- Villier, A. u. E. Dumesnil. Bestimmung des Ammoniaks und des Stickstoffs 228.
- Villiger, Victor s. Baeyer 200, 528, 604, 780, 781, 1137.
- Virchow, O. Über den Keimgehalt der Eiweiß-, im besonderen der Milcheiweißpräparate 1703.
- Vis, G. N. Neues Vakuummeter 157.

- Vischner, Emil s. Bamberger 1346.
- Vitali, Dioscoride. Beitrag zum chemisch-toxikologischen Studium des Sulfonals und analoger Verbindungen 796; über die Bestandteile der Digitalis und ihren chemisch-toxikologischen Nachweis 1388; Bildung von Alkohol bei der Fäulnis von Protein-substanzen, die von Kohlehydraten befreit sind 1681; über die Art, Rostflecke von Blutflecken zu unterscheiden und über den Nachweis dieser in jenen 1699.
- Vitali, Dioscoride u. Cesare Stroppa. Beitrag zum chemisch-toxikologischen Studium des Coniins 1423.
- Vogtherr, M. Kjeldahls Stickstoffbestimmung 227.
- Voigt, W. Nochmals die Liebenowsche thermodynamische Theorie der Thermoelektrizität 91.
- Volhard, J. Einwirkung von Jodiden und Jodwasserstoff auf schweflige Säure 216.
- Volpert, Franz. Neuerung in der Fabrikation von Sprengstoffen zur Erhöhung ihrer Wettersicherheit 349.
- Vongerichten, E. Über den Nachweis der Identität von Dimethylmorphol und 3,4-Dimethoxyphenanthren 1113; über Apin 1387; über Luteolinmethyläther als Spaltungsprodukt eines neuen Glucosids der Petersilie 1388; über die stickstofffreien Spaltungsprodukte des Morphins 1432.
- Vorländer, D. Über die Anlagerung von Ketomethanderivaten an ungesättigte Verbindungen 1243.
- Vorländer, D. u. C. Koettnitz. Bildung von Indigo aus Anthranilsäuremalonester 1465.
- Vorländer, D. u. W. Meusel. Über Ester der Acylphenylglucin-o-carbonsäuren 1150.
- Vorländer, D. u. A. T. de Mouilpied. Einwirkung von Natriumalkoholat auf Anilinoessigsäureester 1029.
- Vorländer, D. u. E. Mummé. Anilidiessig-o-carbonsäure 1148.
- Vorländer, D. u. R. v. Schilling. Isomere Estersäuren der Phenylglycin-o-carbonsäure 1149.
- Vorländer, D. u. H. Weissbrenner. Einwirkung von Ammoniak und Anilin auf Phenylglycin-o-carbonsäure 1149; Acetylierung der Phenylglycin-o-carbonsäure 1150.
- Voswinkel, Arnold. Über Salicin und seine Spaltung 1394.
- Voswinkel, Hugo. Über Derivate des Triazans 1612.
- Votoček, E. Über die Rhodeose, einen neuen Zucker aus der Reihe der Methylpentosen 805; über die Zuckerbestandteile einiger Glucoside 1386.
- Votoček, E. u. V. Frič. Die Zuckerbestandteile des Xanthorhammins und Quercitrins 809.
- Vulte, Hermann T. u. Harriet Winfield Gibson. Die Chemie von Maisöl. Bestimmung der Konstanten 754.
- Vg. Zum Nachweis von Phosphor in organischen Substanzen 535.
- Wacker, Leonhard. Zur Ätiologie der Chlorentwicklung mittels Mangansuperoxyd 432.
- Wade, E. M. u. L. M. Wade. Nachweis von Borsäure 270.
- Wagner jun., E. Über Allylmethylisopropylcarbinol 585.
- Wagner, Georg u. Waclaw Brykner. Bornylen, ein neues Terpen 1321.
- Wagnitz, Reinhardt. Verfahren zur Herstellung eines magnesiumhaltigen Präparates 385.
- Wahl, A. s. Bouveault 640, 641.
- Walbaum, Heinrich. Vorkommen von Phenyläthylalkohol in Rosenblüten 1123; Vorkommen von Methylanthranilsäure-Methylester in Mandarinenöl 1147; über Zibet, Jasmin und Rosen 1134; zur Kenntnis des Neroliöls 1334.
- Walbaum, Heinrich u. Karl Stephan. Über das deutsche Rosenöl 1336.
- Walck, Gustav. Über Milchsäurebestimmung mittels Alkohol 732.
- Waldbaum, Heinrich. Über den Geruchassin und die wichtigsten Riechstoffe 520.
- Walden, P. Über einige anorganische Lösungs- und Ionisierungsmittel 87; über einige zusammengesetzte Rhodan- und Cyanverbindungen 309.
- Walder, Franz s. Täuber 1054, 1616.
- Waldvogel. Die Salkowskische Blutalkalescenzbestimmung 1695.
- Walker, C. s. Perkin 693.
- Walker, James. Beziehung zwischen d. Dissoziationskonstanten schwacher Säuren und der Hydrolyse ihrer Alkalisalze 132; Bestimmung von atmosphärischer Kohlensäure 300; Konstitution der Camphersäure 688.
- Walker, James u. William Cormack. Dissoziationskonstanten sehr schwacher Säuren 87; Campholitsäure und Isolauronolsäure 646.
- Walker, James u. John E. Wood. Darstellung und Eigenschaften des



- festen Ammoniumcyanats 307; Konfiguration der Camphersäuren 688.
- Wallach, O. Zur Kenntnis der Terpene und ätherischen Öle. Über Ringsprengung cyclischer Ketone 782; zur Kenntnis der Terpene und ätherischen Öle 1245; zur Kenntnis der Terpene und ätherischen Öle. 49. Abhandlung. I. Über Phellandren 1323.
- Walter, Johann. Verfahren zur Darstellung von Amidocarbonsulfonsäuren 1158; zur Geschichte der Fabrikation des Auramins aus Tetramethyldiaminodiphenylmethan 1259.
- Walther, J. Zur Wertbestimmung des Citronenöles 1380.
- Walther, Reinhold. Desinfektionsverfahren 767.
- Walther, R. v. u. J. Olemen. Zur Kenntnis des  $\alpha$ -Methylketols 1460.
- Walther, R. v. u. A. Schlossmann. Über „neue“ Verwendungsarten des Formaldehyds zu Zwecken der Wohnungdesinfektion 767.
- Walther, R. v. u. A. Stenz. Einwirkung von Chloressigsäure und Chloraceton auf Thiocarbamilide und Thiosemicarbazide 1045.
- Walther, R. v. u. A. Wetzlich. Über die Einwirkung von Aldehyden auf Phenyllessigsäure und Benzylcyanid und einige Abkömmlinge derselben zur Erzeugung von Stilben und Stilbenderivaten 1225.
- Warburg, E. Bildung des Ozons bei der Spitzenentladung in Sauerstoff 192.
- Warmbrunn, Quilitz u. Co. Trockenschrank mit elektrischer Heizung 160; Universalstativ aus Magnalium für den Laboratoriumsgebrauch 171.
- Warren, F. W. s. Griffiths 1366.
- Wartenberger, Franz. Verfahren zum Unschädlichmachen der bei der Gerbung mittels Pikrinsäure im Leder zurückbleibenden freien Pikrinsäure 1383.
- Waterhouse, J. Empfindlichkeit von Silber und anderen Metallen gegen Licht 54.
- Watters, L. L. s. Mathews 509.
- Wavelet. Bestimmung des Kaliums durch Phosphormolybdänsäure 375.
- Weber, Carl Otto. Die Natur des Kautschuks 1343.
- Wechsler, Elkan s. Meldola 1096, 1599.
- Wedekind, Edgar. Zur Stereochemie des fünfwertigen Stickstoffs 1017; stereochemische Beobachtungen über das Verhalten von Pikrylchlorid gegen aromatische Amine 1083; neue Synthese von Ketonen 1241.
- Wedekind u. Co. Verfahren zur Herstellung von schwefelsäurefreiem Natriumbichromat 442.
- Wedel, J. Einwirkung von Hydrazinhydrat auf einige Lactone 941.
- Wedelstädt, Ernst v. s. Traube 1034.
- Wegener, Friedrich. Intramolekulare Umlagerung der Äther einiger Isoaldoxime 1228.
- Wegener, Hans. Verfahren zur Verwertung von Hefe für Nahrungs- und Genußzwecke 1704.
- Wegner. Quellungserscheinungen von Kieselsäure im Kalkwasser 316; über die Ljaminschen Methoden der Bestimmung des freien Kalkhydrats im erhärteten Portlandcement 329.
- Wegscheider, Rud. Über die allgemeine Form der Gesetze der chemischen Kinetik homogener Systeme 134; über die Veresterung unsymmetrischer zwei- und mehrbasischer Säuren. I. Abhandlung. Über die Veresterung der Nitroterephthalsäure 1193; über die Umlagerung des Cinchonins. (Ein Beitrag zur Theorie der katalytischen Wirkung) 1420.
- Wegscheider, Rud. u. Karl Bittner. Untersuchungen über die Veresterung unsymmetrischer zweibasischer Säuren. II. Abhandlung. Über die Veresterung der Brom- und Oxyterephthalsäure 1192.
- Wegscheider, Rud. u. Alfred Lipschütz. Untersuchungen über die Veresterung unsymmetrischer zwei- und mehrbasischer Säuren. III. Abhandlung. Über die Veresterung der 3- und 4-Nitroptalsäure 1193.
- Wehmer, O. Chemische Leistungen der Mikroorganismen im Gewebe 527; über Ersatz der Gärungsmilchsäure durch technische Milchsäure 650; die chinesische Hefe und der sogenannte Amylomyces (*Mucor Rouxii*) 1716.
- Wehrlin, H. s. Lorenz 372.
- Weigel, G. s. Tschirch 1348, 1349.
- Weigert, Richard. Über das Verhalten der in Äther löslichen Substanzen des Blutes bei der Digestion 1696.
- Weil, Hugo. Zur Kenntnis der gefärbten Rosanilinbase 1131.
- Weil, Richard. Die Entstehung des Solanins in den Kartoffeln als Produkt bakterieller Einwirkung 1395.
- Weil, St. s. Thomas-Mamert 880, 1577.

- Weiler, M. Synthese von Homologen des Diphenylmethans durch Oxydation von Toluol und seinen Homologen 947; zur Aufklärung der Wurtz-Fittigschen Synthese. 4. Mitteilung. Brommesitylen und Natrium; Mesitylbromid und Natrium 952.
- Weinland, Ernst. Bildung von Glycogen nach Galactosefütterung 832.
- Weinland, R. F. Einwirkung von Natronlauge auf Arsenpentasulfid 283.
- Weinland, R. F. u. H. Prause. Verbindungen der Tellursäure mit Jodaten 226.
- Weinschenk, Arthur s. Tafel 897, 902.
- Weis, Fr. Über das proteolytische und ein eiweißkoagulierendes Enzym in keimender Gerste (Malz) 1731.
- Weisberg, J. Neuer Beitrag über die Löslichkeit von Kalk in Zuckerlösungen 819; neue Klärmethode der Zuckerprodukte bei der Analyse 823.
- Weiss, Bruno s. Busch 1649.
- Weiss, Maurus s. Harries 882.
- Weissberg, J. s. Engler 191.
- Weissbrönnner, H. s. Vorländer 1149, 1150.
- Welch, F. G. Verbesserungen in der Fabrikation von Natriumnitrat 373.
- Welcome, Henry Salomon. Verfahren zur Darstellung der sauren Phenol-ester zweibasischer organischer Säuren 1067.
- Welmans, P. Die Hüblsche Jodadditionsmethode 718; Fettbestimmung in feingepulverten Substanzen, speziell in Kakao und Kakaopräparaten 723; nochmals die Welmanssche Phosphormolybdänsäurereaktion 748; über Oleum Cacao 753; Nachweis von Tragant und Dextrin in Kakao und Schokoladen und annähernde Bestimmung des Dextrins durch Polarisation 889.
- Wender, Neumann u. Georg Gregor. Neue Methode zur quantitativen Bestimmung des ätherischen Öles in Drogen und Gewürzen 1328; die terpenfreien Citronen- und Pomeranzenöle des Handels 1335.
- Wendt, Gustav. Über einige Unvollkommenheiten des Substanzgesetzes und ihre Abstellung 1.
- Wenner, P. s. Ullmann 616.
- Wenzel, G. Einwirkung von Brom und Schwefelkohlenstoff auf Natriummethylenverbindungen 670.
- Wenzel, G. s. Simonis 1512, 1513.
- Werder, J. Zur Untersuchung von Bienenwachs 760; zur quantitativen Bestimmung des Quecksilbers im Urin 887.
- Wessely, Leo. Einwirkung von Kali auf 2-Dimethyl-3-oxypropionaldehyd 777.
- West, Charles Alfred. Dissoziationskonstante des Azoimids 231.
- West, John H. s. Lowry 222.
- Weston, Robert Spurr. Apparat zur Bestimmung von Ammoniak in Wasser nach der Wanklin-Methode und von Gesamtstickstoff nach der Kjeldahl-Methode 195.
- Weszelszky, Julius von. Eine neue titrimetrische Bestimmung der Bromide neben Chloriden und Jodiden 211.
- Wetzel, G. Die organischen Substanzen der Schalen von Mytilus und Pinna 1707.
- Wetzel, J. Eine Verbesserung am Geisslerschen Kaliapparat 155.
- Wetzlich, A. s. Walther 1225.
- Weygange Oil Products Company Ltd. Herstellung eines Ersatzes von trocknendem Öl durch Anwendung von Petroleum 760.
- Wheeler, Henry L. Untersuchungen über die Natriumsalze der Amide 1139; Umlagerung von Imidoestern 1143.
- Wheeler, Henry L. u. Bayard Barnes. Über die molekulare Umlagerung der Thiocarbinsäure-, Thiocarbanilsäure- und Thiocarbazinsäureester:  $\beta$ -Alkyl- $\alpha$ - $\mu$ -diketotetrahydrothiazole 1657.
- Wheeler, Henry L. u. Guy K. Dustin. Über die molekulare Umlagerung von disubstituierten Thiocarbinsäureestern. Phenylimidothiocarbonsäurederivate und Thiosemicarbazidsäureester 1036.
- Wheeler, Henry L. u. Treat B. Johnson. Verhalten von Acylthiocarbinsäureestern gegen Alkyljodide und Amine: Benzoylimidothiokohlensäureester, acyclische Benzoylpseudoharnstoffe und Benzoylharnstoffe 1140.
- Wheeler, H. L. u. W. M. Sanders. Über Carbamid-, Thiocarbamid-, Acylthiocarbamidimidoester und Carbamidamide 1046.
- Wheeler, J. Darstellung des Betulins durch Sublimation 1379.
- Whetham, W. C. D. Dissoziation verdünnter Lösungen beim Gefrierpunkt 81.
- White, Alfred H. Bürette für genaue Gasanalysen 150.
- White, A. H. u. H. W. Hess. Zusammensetzung einiger Steinkohlenteere aus amerikanischen Gaswerken 945.

- White, John. Zeiss' Butterrefraktometer 742.
- Whiteley, C. E. s. Cohen 926.
- Whiteley, Martha Anna. Das Oxim des Mesoxamids und einige verwandte Verbindungen 884.
- Widtsøe, J. A. u. B. Tollens. Über Arabinose, Xylose und Fucose aus Tragant 839; über die Reaktionen des Methylfurfurols und der Methylpentosane 1441.
- Wiechmann, Ferdinand G. Einfluß der Temperatur auf die spezifische Drehung der Saccharose 819.
- Wieczorek, A. Verfahren zur Herstellung von Phosphoreisen aus phosphorsäurehaltigen Eisenschlacken 246.
- Wiedermann, F. s. Lanser 1254; s. Liebermann 1219.
- Wiegand, O. s. Limpricht 1184.
- Wiegmann, D. s. Prior 886.
- Wijs, J. J. A. Bestimmung der Jodzahl 718.
- Wikander, Hjalmar. Über einige neue Derivate des o-p-ana-Trimethylchinolins 1541.
- Wilbert, Martin J. Über Bilderzeugung im Dunkeln 52.
- Wild, W. s. Nernst 340.
- Wilde, Julius. Verfahren zum Mercisieren ohne Spannung unter Anwendung von Türkischrotöl und verdünntem Glycerin 1372.
- Wildermann, Meyer. Die Gefrieremethode in verdünnten Lösungen und die Theorie der Lösungen 17.
- Wilke, W. s. Krafft 979.
- Wilkinson, E. J. s. Perkin 1364.
- Willenz. Zur Bestimmung des Bleies im Bleiglanz 469.
- Willenz, M. Zur Bestimmung des Kupfers 476.
- Willgerodt, C. Darstellung von Jodoso- und Jodoverbindungen 963; zur Kenntnis der Ableitung und rationellen Benennung der gesamten „Chinopyridine“ 1522; zur Kenntnis der Nomenklatur und Schreibweise von Chinopyridinen und Chinochinolinen, zu denen die sogenannten „Phenanthroline“ gehören 1522.
- Willgerodt, C. u. Vincent Allen Howells. Über as-Jodoso-, Jodo- und Jodoniumverbindungen aus m-Xylol 963.
- Willgerodt, C. u. Siegfried Jablonski. Über Chino-p-a- $\alpha$ -phenyl- und Chino-p-a- $\alpha$ -methylchinolin- $\gamma$ -carbonsäure und Derivate derselben 1543.
- Willgerodt, C. u. Erwin v. Neander. Über Chino-a-p-a-phenyl- und Chino-a-p-a-methylchinolin- $\gamma$ -carbonsäure 1545.
- Willgerodt, C. u. Heinrich Roggatz. Über Jodoso-, Jodo- und Jodoniumverbindungen, die sich vom Jod- und Chlorjodmestilen ableiten 964.
- Willgerodt, C. u. P. Schlosser. Über  $\alpha$ -Naphthyljodidchlorid,  $\alpha$ -Jodosonaphthalin,  $\alpha$ ,  $\alpha$ ,  $\alpha$ -Dijod- $\alpha$ ,  $\alpha$ -dinaphthyl,  $\alpha$ -Naphthylphenyljodiniumhydroxyd u. Derivate derselben 965.
- Williams, P. s. Dawson 128.
- Williams, Rowland. Die Jod- und Bromzahlen von Ölen und Fetten 717; Maisöl 754.
- Wills, A. P. s. Liebknecht 31.
- Willstätter, Richard. Zur Kenntnis der Einwirkung von Kaliumpermanganat auf Basen 1411; über die Reaktion des Dimethylpiperidins mit Halogenen 1453; Synthese der Hygrinsäure 1454.
- Willstätter, Richard u. Adolf Bode. Über Alkalisalze von Amidoketonen 1413.
- Willstätter, Richard u. Fritz Igler. Einwirkung von unterchloriger Säure auf tertiäre Amine 1411; über Oxy-methylentropinon 1412; Reduktion von Tropinon zu Tropin und Tropan 1412.
- Willstätter, R. u. R. Lessing. Über Benzolsulfamide primärer Basen 937.
- Wilmore, N. T. M. Über Elektrodenpotentiale 103.
- Wilson, D. R. s. Luther 109.
- Wilson, Harold A. Über die Erstarrungsgeschwindigkeit unterkühlter Flüssigkeiten 12.
- Wilson, H. A. s. Smithells 77.
- Wilton, Thomas. Verfahren zum Reinigen von Alkalicyaniden 303; Verfahren zum Reinigen von Anthracen 954.
- Windaus, Adolf s. Fischer 1018, 1019.
- Windisch, W. Über Furfurolbildung mit besonderer Berücksichtigung der Bedingungen beim Maisch- und Würzekochprozeß 1440.
- Windisch, W. u. B. Schellhorn. Über das eiweißspaltende Enzym der gekeimten Gerste 1730.
- Winkelmann, A. Zu der Arbeit des Herrn B. Wöringer: Über die Dampfspannungen einer Reihe von Benzolkörpern 924.
- Winkler, Clemens. Die elektrolytische Metallfällung unter Anwendung von Elektroden aus Platindrahtgewebe 144; Darstellung von Schwefelwasserstoffgas und Schwefelwasserstoffwasser

- 218; vermeintliche Umwandlung des Phosphors in Arsen 244.
- Winkler, Ferdinand s. Jolles 887.
- Winkler, L. W. Zur Analyse von Salzgemengen 147.
- Winteler, E. Über die Anforderungen, welche an Kohle als Elektrodenmaterial zu stellen sind 275; Löslichkeit von Chloralkalien in Ätzalkalien 364.
- Winter, Berthold s. Fischer 588.
- Winter, Ernst s. Thiele 1221, 1273.
- Wintgen, M. Ein Nachwort zu der Formaldehydbestimmung in der Luft 766.
- Wintrebert, L. Über einige Osmyl-oxalate 518.
- Wirth u. Co. Verfahren zur Herstellung von künstlichem Leder 1384.
- Wirthle, F. Nachweis von Saccharinen im Wein und Bier, wenn dieselben keine Salicylsäure enthalten 599.
- Wischin, Rudolf. Die russische Erdölindustrie am Anfang unseres Jahrhunderts 541.
- Wischin, R. A. Verwertung der Abfallprodukte in der Mineralölindustrie 544.
- Wisinger, Oskar. Über einige Derivate des Brenzkatechins 1107.
- Wislicenus, Johannes. Über die geometrisch-isomeren symmetrischen Dimethyläthylene, ihre Bromderivate und  $\beta$ -gebromten Monocarbonsäuren 556.
- Wislicenus, Johannes u. Paul Schmidt. Derivate des Pseudo-butylendibromürs und Bromwasserstoffcrotonylens 570.
- Wislicenus, Wilhelm. Über die Isomerie der Formylphenylessigester 1180; über Fluoren- und Indenoxal-ester 1183.
- Wislicenus, Wilhelm u. Max Goldschmidt. Über die Umlagerung von Imidoäthern durch Hitze 1023.
- Wissell, L. von. Vergleichende Stickstoffbestimmungen im Salpeter 378; Erwiderung auf die Bemerkungen von Dr. Böttcher 378.
- Witham, Ernest s. Young 1230, 1504.
- Witt, Hugo. Konstitution des Wassers 193.
- Witt, Otto N. u. Walter Theel. Zur Kenntnis der Ceriterden 337.
- Wittorf, N. Untersuchung der Reaktion der Addition der unterchlorigen und unterbromigen Säure an das Acetylen und monosubstituierte Acetylene 558.
- Witzel, Anton. Trockenelement mit Eisenchlorid als Depolarisator 112.
- Wobbe, Willy. Darstellung von Li-  
quor Ferri oxydati dialysati 417.
- Wöhlk, Alfred. Acrylsäure aus Glycerin 638.
- Wöhlk, Alfred s. Biilmann 638.
- Wogrinz, A. Kondensation von Isovaleraldehyd und Acetaldehyd 769.
- Wohl, Alfred. Neuerungen bei der Abscheidung von Zucker als Bleisaccharat 824.
- Wohl, A. Über ein Triazanderivat aus Nitrosoformylphenylhydrazin 1652.
- Wohl, A. u. W. Emmerich. Über den Halbaldehyd der Malonsäure 780.
- Wohl, A. u. C. Neuberg. Zur Kenntnis des Glycerinaldehyds 778.
- Wohl, A. u. C. Oesterlein. Über das Benzylhydrazin 1647.
- Wohl, A. u. H. Schiff. Über Diazohydrazide und Bisdiazotetrazone (Octazone) 1665.
- Wohlgemuth, Julius s. Bendix 833.
- Wohlwill, Heinrich. Zur Chloratbildung. Antwort an Herrn Professor Foerster 209.
- Wolf, C. G. L. Elektrolyse von Natriumchlorid 373; der Schmelzpunkt von Chloralhydrat 769; der Schmelzpunkt von Formylphenylessigester 1179.
- Wolf, Jules. Bestimmung des Formaldehyds 766.
- Wolfes, O. s. Pschorr 1093.
- Wolff, H. s. Kehrman 1284, 1579.
- Wolff, Jules. Ein neuer Indicator in der Acidimetrie. Seine Anwendung zur Bestimmung der Alkalicarbonate und der Borsäure 146; Ferrisalicylat als neuer Indicator für die Acidimetrie 147; volumetrische Bestimmung der Borsäure 270; Anwesenheit von Methylalkohol in den vergorenen Säften verschiedener Früchte 581; Bestimmung des Extraktes in Weinen, welche durch Alkohol stumm gemacht sind 596.
- Wolff, Ludwig. Substitutionsprodukte der Tetronsäure 671; das 4-Hydroxypyrazol und einige Abkömmlinge desselben 1471.
- Wolff, L. u. E. Fertig. Jodtetronsäure und Sulfotetronsäure 671.
- Wolff, L. u. W. Herold. Verhalten der  $\alpha$ -Methyltetronsäure gegen Diazobenzolchlorid 1664.
- Wolff, L. u. A. Lüttringhaus. Nitrotetronsäure, Amidotetronsäure und Abkömmlinge derselben 672; Phenylhydrazon des Diketobutyrolactons 1663.
- Wolff, Paul. Verfahren zum Reinigen von Acetylen 287.

- Wolffenstein, B. s. Mamlock 854.  
 Wolkow, A. A. u. B. N. Menschutkin. Einwirkung von Zinkstaub auf Trimethylenbromid 569.  
 Woltersdorf, A. H. u. W. O. Richtmann. Die Inversion von Rohrzucker in verschiedenen pharmazeutischen Präparaten 821.  
 Wood, James Robert. Verfahren zur Herstellung eines Lackes für Wachtuch, Fußböden u. dgl. 1330.  
 Wood, John E. s. Walker 307, 688.  
 Wood, Thomas Barlow s. Adie 375.  
 Woods, John Edward Tenison u. William Ascroft Byram. Verfahren zur Erzeugung von Heizgas 281.  
 Woollatt, G. H. Universal-Eudiometer 149.  
 Woring, Benedikt. Dampfspannungen einer Reihe von Benzolkörpern 923; Erwiderung zu Herrn A. Winkelmanns Bemerkung zu meiner Arbeit: Über die Dampfspannungen einer Reihe von Benzolkörpern 924.  
 Wormser, S. Chemische Studien über Portlandcement 328, 329.  
 Wortmann, J. Untersuchungen über das Umschlagen der Weine 595.  
 Wrewsky, M. S. Über den Dampfdruck von wässrig-alkoholischen Salzlösungen 23.  
 Wright, R. s. Farr 1438.  
 Wrochem, J. von s. Mylius 443.  
 Wülfing, A., Anilinölfabrik. Verfahren zur elektrolytischen Reduktion von Halogennitrobenzolen, Nitrobenzolsulfosäuren und Nitrobenzolsulfonsäuren zu Azo- und Hydrazokörpern 1614.  
 Wyruboff, G. Kristallform einiger Alkalioxalate 667; über einige Oxalate 668.  
 Wyss, H. R. Experimentaluntersuchungen über die Änderung elektromotorischer Kräfte im magnetischen Felde 90.  
 Yates, J. s. Gilbody 1360, 1368.  
 Yoon. Glycosimeter 894.  
 Young, Georg u. William Eyre. Oxydation des Benzalthiosemicarbazons 1507.  
 Young, George u. Ernest Witham. Hydrolyse von Semicarbazonen 1230; C-Derivate des Hydroxytriazols 1504.  
 Young Sidney. Dampfdruck, spezifisches Volumen und kritische Konstanten des normalen Octans 538.  
 Young, Sidney u. Emily C. Fortey. Dampfdruck, spezifisches Volumen und kritische Konstanten des Diisopropyls und Diisobutyls 537; Notiz über die Refraktion und die magnetische Rotation des Hexamethylens, Chlorhexamethylens und Dichlorhexamethylens 558.  
 Young, William J. s. Thorpe 678.  
 Zahn, Oskar. Zur Kenntnis der o-Amidosalicylsäure 1167.  
 Zaleski, J. s. Nencki 1697.  
 Zaloziecki, R. u. L. Gans. Über hochschmelzende feste Kohlenwasserstoffe aus den letzten Destillationsprodukten des Erdöls 543.  
 Zawidski, Jan von. Über die Dampfdrucke binärer Flüssigkeitsgemische 23; Berichtigung 24; Zusammensetzung der Oberflächenschichten wässriger Lösungen 26; über Rhodanatokobaltiake 430.  
 Zay, C. Chemisches Studium der schwarzen Malve. (Althea rosea) 1379.  
 Zecchini, Mario. Schnelle Methode zur Bestimmung des Kupfers für den Gebrauch des Weinbaues 479.  
 Zega, A. Manur 746.  
 Zeiss, Carl. Spiegel aus einer Aluminium-Magnesiumlegierung 397.  
 Zeland, Oliver. Verfahren und Einrichtung zur Herstellung von Baumaterial aus Torfmasse u. dgl. 846.  
 Zeleny, John. Geschwindigkeit von Ionen, welche durch Röntgenstrahlen in Gasen erzeugt werden 72.  
 Zeynek, Rich. v. Über das durch Pepsinsalzsäure aus Oxyhämoglobin entstehende Hämatin und Hämochromogen 1727.  
 Ziegler, J. H. Darstellung von Aldoximen der aromatischen Reihe 1227.  
 Zimmer u. Co. Vereinigte Chininfabriken. Verfahren zur Herstellung von Substitutionsprodukten des Chinkohlensäureamids 1419.  
 Zimmermann, R. s. Kunckell 1242.  
 Zincke, Th. Einwirkung von salpetriger Säure auf Brom- und Chloride von Phenolen 1075; über Ketochloride und Chinone heterocyclischer Verbindungen und deren Umwandlungsprodukte. I. Mitteilung. Über Ketochloride und Chinone des Azimidobenzols von Th. Zincke, F. Stoffel und E. Petermann 1274.  
 Zincke, Th. u. E. Petermann. Über Ketochloride und Chinone des Phenylazimidobenzols 1502.  
 Zincke, Th. u. Ph. Schwarz. Über Azimide 1501.

- Zopf, W. Oxalsäurebildung durch Bakterien 666.
- Zopf, Wilhelm. Zur Kenntnis der Flechtenstoffe 1877.
- Zrzawy, Julius s. Hüttemann 1882.
- Zsigmondy, Richard. Bemerkungen zu der Abhandlung: „Über die Natur der sogenannten kolloidalen Metallösungen“ 34.
- Zühl u. Eisemann. Verfahren zur Herstellung von Lack aus Holz und anderen ligninhaltigen Stoffen 847.
- Zürn, Feodor. Verfahren zur Gewinnung von Platin aus seinen Erzen auf elektrolytischem Wege 512.
- Zulkowski, Karl. Konstitution des Andolusits und des Disthens 317;
- Konstitution des Glases und verwandter Erzeugnisse 319; Beurteilung des Glases auf stöchiometrischer Grundlage 320; Zusammensetzung unserer Flaschengläser 321.
- Zunino, V. Entwässerung des Gipses und Hydratation des Anhydrids 390; über ein neues Tonerdehydrat 400; Einwirkung von Kalilauge auf Epichlorhydrin in Gegenwart von Alkoholen. II. Mitteilung 604.
- Zunino, V. s. Magnanini 8, 39.
- Zuntz, N. u. Ussow. Über die Herkunft der flüchtigen Fettsäuren in der Butter 738.
- Zwenger, R. s. Skraup 1422.
- Zwick, Carl G. Über den Farbstoff des Orléan 1866.
-

# Sachregister.

- Abfallungen, alkalische, der Petroleumfabriken und ihre Verwendung für antiseptische Mittel zum Tränken von Eisenbahnschwellen und Bauholz 544.
- Abführmittel, die Emodine enthalten 1302.
- Abrastol, Nachweis des im Wein 599.
- Absorption von Stoffen aus Lösungen 85; von HCl und KCl aus wässeriger Lösung durch kolloidales Zinnoxid 335.
- Absorptionsapparat, Abänderung an dem von Péligot 155.
- Absorptionskoeffizient, Bestimmung im ultravioletten Spektralgebiet 46.
- Absorptionsspektren im Ultrarot 45; von Ammoniak, Methylamin, Hydroxylamin, Aldoxim und Acetoxim 523.
- Absorptionsspektalanalyse, Anwendung der zum Nachweis der Metallsalze unter Verwendung von Alkanna 47.
- Abwasser, Reinigungsverfahren, biologische 199.
- Acetaldehyd, Kondensation des mit Propionaldehyd 768; Kondensation von mit Isovaleraldehyd 769.
- Acetaldol 776.
- Acetale einwertiger Alkohole 586.
- Acetamidester aromatischer Carbonsäuren, Darstellung der 1165.
- Acetamidopropionsäure,  $\alpha$ -, kristallographische und optische Eigenschaften der 871.
- Acetaminonaphthochinon 1284; und die daraus erhaltenen Isorosinduline 1582.
- Acetaminophenylacetat, Nitrierung von 1096.
- Acetessigester, Kondensation des und ihre Umkehrung 658; Acetylierung des 659; Umlagerung der O-Acylderivate desselben in die isomeren C-Acylderivate 660; Synthese der höheren Homologen des 795; alkylthio-sulfonierte 982; Verbalten gegen Phenylcyanat 1035.
- Acetessigsäurementhylester 659.
- Acetoalkylcyanessigester, Darstellung von, isomer mit den Alkylcyanocrotonsäureestern 879.
- Aceton, chemische Dynamik der Kondensation des 786; Gewinnung, Erstarrung und Prüfung von 786; Einwirkung von Ammoniumcyanid auf 787; Kondensation des mit Citral 1249; und Wasser, Reaktionen in 355.
- Acetondicarbonsäureester, Einwirkung von Chlorcyan auf 693; Einwirkung von auf Anilin 1031; Einwirkung von auf Metaphenylendiamin 1541.
- Acetonglycosurie 894.
- Acetonylacetone, Synthesen mit 715; Darstellung des 795.
- Acetophenon, Disulfone des 1270.
- Acetophenonazobilirubin 1367.
- Acettoluid, Ableitung der substituierten Stickstoffchloride und -bromide 1027; Chlorierung des m- 1027.
- Acetylide, Sulfonsäuren der 1028.
- Acetylacetone, Synthese der höheren Homologen des 795.
- Acetylanthranil und Isatosäureanhydrid, Umwandlung von Chloryl- u. Bromylphtalimid in 1147.
- Acetylen, Apparat zur Bestimmung des aus Handelsacetylen gewinnbaren 286; Reinigung des und Methode zur gleichförmigen und kontinuierlichen Erzeugung von 287; Verbrennung in einer mit Sauerstoff bereicherten Luft 289; Produkte der Explosion desselben auch von Mischungen mit Stickstoff 289; Schnelligkeit der Explosion von 290; Einwirkung von Kupfer auf und Bildung eines hochmolekularen Kohlenwasserstoffs, des Cuprens 291; Metallderivate des 291; Hydrogenation des in Gegenwart von Kupfer, von reduziertem Eisen oder Kobalt 292; Einwirkung von reduziertem Nickel und von wasserfreiem Aluminiumchlorid auf 293; Reduktion des in Gegenwart von fein verteiltem Platin



- und anderen Metallen 549, 550; Reaktion der Addition der unterchlorigen und unterbromigen Säure an dasselbe und monosubstituierte Acetylene 558; Verhalten des gegen einige Oxydationsmittel 558.
- Acetylenbeleuchtung, gegenwärtiger Stand der 282.
- Acetylendicarbonsäureäthylester, Kondensation des mit Basen und mit  $\beta$ -Ketonsäureestern 1574.
- Acetylenflamme 288.
- Acetylenegas, Verwendung des als Brenngas im chemischen Laboratorium 288.
- Acetylenegasometer, Explosion eines 290.
- Acetylen Silberjodid 291.
- Acetylierung mit Essigsäureanhydrid in wässriger Lösung 580.
- Acetylindoxyl, Darstellung von 1463.
- Acetylonanthyliden und Benzoylonanthyliden, Überführung in  $\beta$ -Diketone 791.
- Acetylphenylacetylen und Benzoylphenylacetylen 1255.
- Acetylthioharnstoffe, isomere der Naphthalinreihe 1044; Verhalten der gegen Natronlauge 1044.
- Achroodextrin, Diastase des 836.
- Acidimetrie, Elektrolyse des Kupfersulfats als Grundlage der 144; der Aldehyde und Ketone 531; der mehrbasischen organischen Säuren 145; in der volumetrischen Analyse 146.
- Acidität, Versuch einer allgemeinen Theorie der 3.
- Acidylmorphincarbonensäureester, Darstellung von 1433.
- Ackererde, Aufschließung der mittels Schwefelalkalien 324.
- Aconit, Alkaloide des japanischen und das Japaconitin 1407.
- Aconitin, Einwirkung von Jod auf 1408.
- Acridinfarbstoffe, Darstellung gelber basischer 1548, 1549; Darstellung brauner 1550; Darstellung von mittels Formaldehyd 1550.
- Acridingruppe 1546.
- Acrose, Bildung von  $\alpha$ - und  $\beta$ -aus Glycolaldehyd 808.
- Acrylsäure, Darstellung der 638; wasserfreie, Darstellung der 638.
- Actinium, radioaktives Element 67.
- Acylphenylglycincarbonensäuren, Ester der 1150.
- Acylthiocarbamidimidoester 1046.
- Acylthiocarbaminsäureester, Verhalten von gegen Alkyljodide und Amine 1140.
- Adipinsäure, thermische Untersuchung der normalen 676.
- Adlumia cirrhosa, eine neue Protopin liefernde Pflanze 1415.
- Adsorptionserscheinungen 33.
- Äpfelsäure, Bestimmung der 690; Komplexe Salze der und ihr spezifisches Drehungsvermögen 703; Oxydation der mit Kaliumpermanganat 713.
- Äther 603; Apparat zur Destillation der 603; Geschwindigkeitskonstanten der Bildung der einfachen 608.
- Ätherische Öle 1325, 1327; Absorptionsapparat für die Analyse der 1328; refraktometrische Untersuchung der 1328; Bestimmung der in Drogen und Gewürzen 1328, 1329.
- Ätherisches Öl des Tannenholzes 949.
- Äthoxymethylenacetessigester, Einwirkung von auf Cyanacetamid 1530.
- Äthylacetylendicarboxylat, Einwirkung von Phenolen auf 1068.
- Äthylaldehyd, Farbenreaktion des 768.
- Äthylaldehyddisulfosäure, Darstellung von 768.
- Äthylalkohol, Darstellung desselben, des Acetaldehyds und der Essigsäure durch Oxydation von Äthan 581; und Salzsäure, Reaktion zwischen beiden 583.
- Äthylbenzylamidobenzoylbenzoesäure, Umwandlung der in Äthylbenzylamidoanthrachinon 1291.
- Äthylbenzylamidobenzylbenzoesäure, Umwandlung der in Äthylbenzylamidoanthrachinon 1292.
- Äthylchinolon, Leuchten des 1541.
- Äthylcrotonat, Kondensation des mit Äthylloxalat 696.
- Äthylene, Reduktion des in Gegenwart reduzierter Metalle 549; Einwirkung von fein verteiltem Platin, Kobalt, Eisen auf 550; Einwirkung von auf Mercurisalze 552; Verbindungen des mit Mercurisalzen 553.
- Äthylendiamin, Kondensation von mit Naphtylenorthodiaminen 1577.
- Äthylharnsäure, Darstellung einer 9-906.
- Äthylidenchlorid, Einwirkung von auf Phenole 1067.
- Äthylmercaptan, Einwirkung von auf zweiatomige Ketone 1265.
- Äthylmorphin, Darstellung des 1433.
- Äthylnitrit, Einwirkung von auf trisubstituierte Phenole 1088.
- Äthylloxalat, Kondensation des mit Äthylcrotonat 696.
- Äthylloxalalsäureanhydrid 670.
- Äthylphenylpropiolat, Einwirkung von Phenolen auf 1068.
- Äthylpiperidin, Bildung des und seine Eigenschaften 1536; Links- und Rechts- 1537.
- Äthylschwefelsäure, Einwirkung von Wärme auf 615.

- Ätzalkalien, Darstellung derselben, der alkalischen Erden und deren Aluminate 349; Darstellung von 358.
- Ätzkali, Einwirkung des und des Chloroforms auf o-Amidobenzoësäure 1148; Einwirkung von auf Dypnon 1263.
- Affinität, chemische 3.
- Akkumulatorenplatten, Bestimmung der wahren Oberfläche von 114.
- Alaun, Nachweis von im Wein 598.
- Albumin, Vorkommen von in den vegetativen Pflanzenteilen 1673; aus Ochsen Serum 1685; Einwirkung von verdünnten Säuren, Alkohol und Erwärmen auf 1687.
- Albumine 1685.
- Albuminoide 1705; Geschwindigkeit der Absorption und der Assimilation derselben und der Fette 1706; neue physikalische Eigenschaft der 1706.
- Albumose, Vorkommen von in den vegetativen Pflanzenteilen 1673.
- Albumosen, Darstellung von 1682; Verfahren zum Unlöslichmachen von 1689.
- Alcornocorinde, Vorkommen derselben im Handel als Jaborandi 1386.
- Aldazine, Reduktion der aromatischen 1641.
- Aldehyd, Nachweis von in Gärungssig 768; Kondensationsreaktion des mit  $\beta$ -Naphthol und Ammoniak 1099.
- Aldehydaumoniakbasen, Addition der an Naphthole 1098.
- Aldehyde 1220, 765; Superoxyde der 528; Acidimetrie der 531; Bestimmung der 765; Amidoderivate von 864; Darstellung aromatischer 1220; Darstellung aromatischer aus den zugehörigen Säuren mittels Hydrazin 1220; Bestimmung der mittels Hydrazin 1222; neue Reaktion aromatischer gegenüber Natriumborneol 1222; Doppelverbindungen aromatischer u. aromatischer Ester mit Orthophosphorsäure 1223; Kondensationsversuche von aromatischen o- mit Isobutyraldehyd 1223; Einwirkung von aromatischen auf Derivate von  $\beta$ -Naphthylamin 1224; Einwirkung von  $\beta$ -Naphthol auf 1225; Einwirkung von auf Phenyllessigsäure und Benzylcyanid und Derivate derselben zur Erzeugung von Stilben und Stilbenderivaten 1225; und Ketone, spezifischer Unterschied zwischen vom experimentellen Standpunkt aus 531.
- Aldol und Crotonaldehyd, Einwirkung von auf Phenylhydrazin 1640.
- Aldoxime der aromatischen Reihe, Darstellung der 1227.
- Aleuronkörner, mikrochemische Untersuchungen von 1682.
- Alizarin, Homologe des 1297.
- Alkaliantimonide, Darstellung von 368.
- Alkaliarsenide, Darstellung von 368.
- Alkalicarbonate, Bestimmung der in Gegenwart von Bicarbonaten 369.
- Alkalichloride, elektrolytische Zersetzung von 363; und -nitrate, elektrisches Leitvermögen wässriger Lösungen von 84.
- Alkalichloridlösungen, Elektrolyse von in der industriellen Praxis 359; Erscheinungen bei der Elektrolyse von mit Diaphragma 359; Anodische Sauerstoffentwicklung bei der Elektrolyse von 362; Apparat zur Elektrolyse von unter Benutzung einer Quecksilberkathode 363.
- Alkalicyanide, Reinigung von 303.
- Alkalien, Einwirkung der auf Arylhydroxylamine 983.
- Alkalihydrat, Darstellung von möglichst wasserfreiem aus Alkalibelegerungen mittels Dampf 358.
- Alkalijodate, elektrisches Leitvermögen von Lösungen der und Formel zur Berechnung 364; Leitvermögen von Lösungen der 85.
- Alkalimetalle 357; Apparate zur elektrolytischen Abscheidung derselben aus Alkalichloridschmelzen 357; mikrochemischer Nachweis von 358.
- Alkalimetrie, Gebrauch der Bernsteinsäure in der 145; in der volumetrischen Analyse 146.
- Alkalinitrate, Bestimmung des Perchlorats in 364.
- Alkalioxalate, Kristallform einiger 667.
- Alkaliphosphate, Darstellung von aus den sauren Kalkphosphatlauge der Leimfabrikation 249.
- Alkalisalze, Elektrolyse der unter Anwendung einer Quecksilberkathode 357; der organischen Säuren, Elektrolyse der 621; von Amidoketonen 1413.
- Alkalisilikat, Darstellung von leicht löslichem 317.
- Alkalisulfide, Einwirkung der auf Kaliumferrocyanid 366.
- Alkaloid in Pflanzen, maßanalytische Bestimmung des durch Ermittlung der zur Neutralsalzbildung nötigen Säuremengen 1405; Gehalt an in japanischer Granatrinde 1428.
- Alkaloide 1404; Konstitution der 1404; maßanalytische Bestimmung der 1405; acidimetrische Bestimmungsmethode der 1406; Bestimmung der mittels titrierter Jodlösung 1406; australischer Pflanzen 1407; Beziehungen zwischen chemischer Konstitution und physiologischer Wirkung der alkylirten Derivate der Alkaloide 1407; der

- Samen von *Anagryis foetida* 1409; der Blätter von *Datura Stramonium*, *Hyoscyamus niger* und *Atropa Belladonna* 1410; von *Ceanothus americanus* und von *Bocconia cordata* 1414; von *Corydalis cava*, Überführung des *Corybulbins* in *Corydalin* 1423; Verbreitung der in der Familie der Kompositen 1427.
- Alkaloidhaltige Rückstände, Anwendung von Gerbsäure zur Reinigung der in der gerichtlich-chemischen Analyse 1404.
- Alkaloidsalzlösung, Ausschüttelungssystem der wässrigen 1404.
- Alkamine, Darstellung von in der Hydroxylgruppe substituierten 1534.
- Alkaminsäureester, Darstellung von in der Hydroxylgruppe substituierten 1534.
- Alkohol, Farbenreaktion des 579; Verarbeitung von Zuckerabfall auf 582; fünfatomiger, aus Methylallylcarbinol 593; und Schwefelsäure, chemisches Gleichgewicht und Reaktion zwischen 615; Auffindung eines aromatischen im deutschen Rosenöl 1123.
- Alkohole 579, 1122; magnetisches Verhalten der 579; Acidität der 579; elektrolytische Oxydation von 580; Bestimmung ihrer Giftigkeit 580; Gegenwart von Zink in 580; Acetale mehrwertiger 593; Einwirkung von Kalilauge auf Epichlorhydrin in Gegenwart von 604; und Ketone, Reaktion mit Salpetrigsäureestern bei Gegenwart eines Überschusses von Chlorwasserstoff 605; Schwefelderivate der 617; Amidoderivate von 864; Nachweis von Benzol in den regenerierten 946; Verwendung von metallorganischen Verbindungen des Magnesiums zur Synthese derselben und der Kohlenwasserstoffe 1122.
- Alkoholfreie Getränke, kohlenensäurehaltige, aus Bier 602.
- Alkoholische Flüssigkeiten, Altmachen von 601.
- Alkoholische Getränke 594.
- Alkylcyanocrotonsäureester, Darstellung von, isomer mit den Acetoalkylcyanessigestern 879.
- Alkyldiketotetrahydrothiazole 1657.
- Alkylierung mit Hilfe von trockenem Silberoxyd und Alkyljodiden 529.
- Alkyljodide, Einwirkung von auf die Mercurijodidsulfide der aliphatischen Reihe 618; Verhalten von Acylthiocarbaminsäureestern gegen 1140; Einwirkung von auf Indole 1461.
- Alkylsulfonessigsäuren. Anilide von 1021.
- Alkylthiosulfonsaure Salze von organischen Basen 1413.
- Allosäuren, Siede- und Sublimationspunkte von 1158.
- Alloxan, Darstellung von Kondensationsprodukten des mit Phenolen 1068.
- Allylacetone 788.
- Allylalkohol, Einwirkung von auf Mercurisalze 552; Verbindungen des mit Mercurisalzen 553; Einwirkung von auf Kaliumplatochlorid 584; Einwirkung von auf Mercurisalze 585.
- Allyldimethylcarbinol, Kohlenwasserstoff  $C_8H_{18}$  aus 561.
- Allylmethylisopropylcarbinol 585.
- Allylmethyltertiärbutylcarbinol, Einwirkung von Schwefelsäure auf das aus ihm erhaltene Glycerin 590.
- Allylphenole, isomere, Farbenreaktion zur Unterscheidung von Propylphenolen 1064.
- Aloe-Emodin 1301; Reduktions- und Oxydationsversuche mit 1302.
- Aloëreaktionen, Aufklärung der 1398; Klugesche und die Oxydationswirkungen der Kupfersalze in Gegenwart von Cyanverbindungen 1399, 1400.
- Aloin, Oxydation des mit Kaliumpersulfat und mit der Caroschen Säure 1898.
- Aloine 1398; aus Natalaloë und aus Kapaloë 1397.
- Aluminate 495.
- Aluminium 395; Durchlässigkeit des für Radiumstrahlen 69; Metallurgie auf Grundlage desselben und die Erzeugung hoher Temperaturen 347; Bandenspektrum des 395; Fluorescenz des in Wasser und in Alkohol unter der Einwirkung von Induktionsströmen 395; Herstellung eines festhaltenden Anstriches auf 396; Verwendung des für Leitungen 396; Niederschlagen von Metallen auf 396; Galvanische Verkupferung von 396; Galvanisches Plattieren von 396; Erhöhung der Bearbeitungsfähigkeit des 396; Herstellung einer stark zinkhaltigen, schmie-, walz- und preßbaren Legierung des 397; Molekulargewicht von Verbindungen des 397; Bestimmung des 398, 399; Untersuchung nach Lösung des in Salzsäure 399; Einwirkung von alkalischen Hydroxyden auf 400; Hydroxyde des 400; Darstellung von Verbindungen desselben und der entsprechenden Wasserstoffderivate 402; Eigenschaften des und die Bereitung des gasförmigen Phosphorwasserstoffs 402.
- Aluminium-Magnesiumlegierung 397.

- Aluminiumchlorid, Einwirkung von auf Benzolkohlenwasserstoffe und Phenoläther in Gegenwart von Bromcyan 1594.
- Aluminiumplatten, Anwendung als Ersatz für Drahtnetze u. Sandbäder 159.
- Aluminiumsulfid, Gerben mit 402.
- Amalgame 487; schwache, Einfluß der Temperatur auf die Leitfähigkeit der 79; Destillation von und die Reinigung des Quecksilbers 486.
- Amarin, Konstitution des und seiner angeblichen Dialkyl- und Diacetyl-derivate und des Isoamarins 1491; racemische und optisch-aktive Formen des 1496.
- Ameisensäure, Bestimmung der bei Gegenwart von Essigsäure 623; Bestimmung und Trennung derselben, sowie der Essigsäure, Propionsäure und Buttersäure nach der Methode von Haberland 624; gemischte Anhydride der 628; Darstellung ihrer Ester und Amide 629; Darstellung ihrer gemischten Anhydride mit anderen aliphatischen Säuren 630; Hydroxylaminderivate der 986.
- Amide, Natriumsalze der 1139.
- Amidoaldehyde, Darstellung aromatischer 1233.
- Amidoamidine der Naphtalinreihe 1062.
- Amidoammoniumbasen, Darstellung von Diazofarbstoffen aus 1626.
- Amidoanthrachinon, Darstellung von Halogenderivaten des 1289.
- Amidoanthrachinonmonosulfosäuren, Darst. von Halogenderivaten der 1289.
- Amidoantipyrin und Pyramidon, Reaktionen von 1485.
- Amidoazobenzoltrisulfosäure 1615.
- Amidobenzaldehyd, Darstellung von o- und p- 1233.
- Amidobenzoesäure, Einwirkung von Chloroform und Ätzkali auf 1146.
- Amidobenzophenon, Derivate des 1258; Kondensation von o-mit Brenztraubensäure 1542.
- Amidobenzoylbenzoesäuren, Umwandlung von substituierten in Anthracenverbindungen 1290.
- Amidobenzylphylamine, Darstellung von in der  $\text{CH}_2$ -Gruppe substituierten und deren Homologen 1059.
- Amidobenzylanilin, p-, Darstellung von Alkylderivaten des und seiner Homologen 1059.
- Amidobenzylbenzoesäuren, Umwandlung von substituierten in substituierte Amidoanthrachinone 1290.
- Amidobenzylsulfosäuren, Anwendung zur Darstellung primärer Azofarbstoffe 1626.
- Amidocarbonsäuren, aromatische, Darst. von Glycocollderivaten der 1148.
- Amidocarbonsulfonsäuren, Darstellung der 1153.
- Amidoderivate von Alkoholen, Säuren, Aldehyden und Ketonen 864.
- Amidodimethylanilinthiosulfosäure, Darstellung eines Kondensationsproduktes des mit Dinitrochlorbenzol 1055.
- Amidofettsäuren, Überführung der in die entsprechenden Monochlorfettsäuren 868.
- Amidoketone, Darstellung aromatischer 1251; halogenisierte aromatische 1252; Alkalisalze von 1413.
- Amidomethylnaphtimidazol 1499.
- Amidomethylnaphtimidazolsulfosäure 1498.
- Amidonaphtacridiniumverbindungen 1552.
- Amidonaphtimidazole, Herstellung schwarzer Farbstoffe auf der Faser mit substituierten 1499.
- Amidonaphtoldisulfosäure, Darstellung der 1103.
- Amidonaphtolmonosulfosäure, Darstellung der 1103.
- Amidooxyanthrachinonsulfosäuren, Überführung von in Polyoxyanthrachinonsulfosäuren 1296; Verfahren zum Färben mit 1296.
- Amidooxybenzoesäureester, Darstellung von 1175.
- Amidooxybenzoesäuremethylester, Sulfosäurederivate des 1169.
- Amidooxycarbonsäuren, Darstellung von Glycocollderivaten der aromatischen 1148; Darstellung von Farbstoffen aus denselben und ihren Substitutionsprodukten 1279.
- Amidophenol, p-, schwefelhaltige Verbindungen aus demselben und Oxyazobenzol 1617.
- Amidophenole, Mechanismus der Umlagerung von Arylhydroxylaminen in 1268.
- Amidophenylglycinsulfosäuren, Darstellung der und deren Homologen 1150.
- Amidosäuren 1160; Benzoylverbindungen der bei der Spaltung der Eiweißkörper entstehenden 866.
- Amidosäurestickstoff, Bestimmung des im Harn 886.
- Amidosalicylsäure 1167; diazotierte o-, Anwendung zur Herstellung photographischer Bilder 1554.
- Amidotetronsäure und Derivate 672.
- Amin, direkte Nitrosierung eines aromatischen 1054.
- Aminbasen, primäre und sekundäre, Diagnose der 851; Acetylierung von 852.

- Aminbasen, aromatische, Einführung von Nitrogruppen in die Seitenkette der 993.
- Amine 851; sekundäre, Synthese der 851; der Grenzkohlenwasserstoffe, Reaktion zur Unterscheidung von verschieden substituierten 853; gesättigte sekundäre, Geschwindigkeit der Verbindung von mit Bromhydrinen 853; tertiäre, Einwirkung von Bromcyan auf 854; die den Campherkerneln enthalten 858; Verbindungen der mit Metallsalzen der aromatischen 991; Verbindungen der mit Salzen 992; aromatische, Einwirkung von Cyan auf 995; Einwirkung von Methylenchlorhydrin auf die aromatischen 996; Einwirkung von Phosphorsulfochlorid auf aromatische bei Gegenwart von Alkali 998; der Naphtalinreihe, Einwirkung von Formaldehyd auf 1006; aromatische, Kondensationsprodukte aus Nitrosoverbindungen sekundärer und tertiärer mit Methylenverbindungen 1007; tertiäre, Einw. von Bromcyan auf 1012; Kondensationsprodukte von mit Campheroxalsäure 1032; Einwirkung von Urethan auf aromatische 1042; mit zwei und mehr Atom Stickstoff 1052; tertiäre aromatische 1055; Verhalten von Pikrylchlorid gegen aromatische 1083; Verhalten von Acylthiocarbaminsäureestern gegen 1140; Darstellung von Kondensationsprodukten der aromatischen mit Halogenchinizarinen 1298; Einwirkung von unterchloriger Säure auf tertiäre 1411; Einwirkung von auf Dibromtriacetonamin 1450; Einwirkung von Bromcyan auf tertiäre 1536; geschwefelte Derivate aromatischer 1548; aromatische primäre, Einwirkung von unterchlorigsauren Salzen auf 1613.
- Aminoalkohole 865; Bildung von 864.
- Aminobenzylanilin, p- und o-, Darstellung von Diphenylmethanderivaten des und deren Homologen 1059.
- Aminobutanol-(2,3) 864.
- Aminochlorpyridine, Orientierung einiger 1524.
- Aminocrotonsäureester,  $\beta$ - 871; Einwirkung von Phenylisocyanat 1034.
- Aminoderivate 983.
- Aminoävininduline 1590.
- Aminoglycole, Darstellung von 866.
- Aminophenole 1096.
- Aminophenyläthylcarbonat, Umlagerung des in Oxyphenylurethan 1039; o-, molekulare Umlagerung des in o-Oxyphenylurethan 1096.
- Aminophenyltartronsäuren, Darstellung von 1202.
- Aminopropanol-(2,1) 864.
- Aminosäuren 867; Ester der 868; racemische, Spaltung der in die optisch-aktiven Komponenten 871, 1157.
- Ammoniak, Bestimmung in Wasser nach Wanklin und von Gesamtstickstoff nach Kjeldahl 195; Bestimmung des 228; Eigenschaften des flüssigen 228; Leitfähigkeit von Lösungen im flüssigen 228; Einfluß von Neutralsalzen auf die Tension des in wässriger Lösung 229; Leitvermögen wässriger Lösungen des 229; Temperaturkoeffizient der Leitfähigkeit einiger Substanzen, die in verflüssigtem gelöst sind 229; Beziehung des zu Salzen in wässrigen Lösungen 230; Einwirkung von Schwefeldioxyd auf 231; Untersuchung des bei der Darstellung desselben abgetriebenen Wassers und des Gaswassers aus Zwickauer Kohle 280; Kondensationsreaktion des mit  $\beta$ -Naphtol und Aldehyd 1099; Einwirkung des und des Anilins auf Phenylglycin-o-carbonsäure 1149.
- Ammoniakbestimmungsapparat 155.
- Ammoniakchromosulfat 446.
- Ammoniumalkoholate, Theorie der sogenannten 938.
- Ammoniumamalgam 488.
- Ammoniumamidosulfat 234.
- Ammoniumchlorid, Temperatur des Maximums der Dichte wässriger Lösungen von 370.
- Ammoniumcyanat, Darstellung und Eigenschaften des festen 307.
- Ammoniumcyanid, Einwirkung des auf Aceton 787.
- Ammoniumerdalkaliphosphate 394.
- Ammoniumhydrogensulfat 215.
- Ammoniummagnesiumarsenat der Analyse 262.
- Ammoniummagnesiumarsenate der Analyse 386.
- Ammoniumoxalat, Zersetzung des neutralen 667.
- Ammoniumsulfat, -thiosulfat und -trithionat, Produkte, die beim Erhitzen von entstehen 216.
- Ammoniumverbindungen, Bildung quaternärer bei den Homologen des Anilins 1018; Bild. quaternärer bei den gebromten Homologen des Anilins 1019.
- Ammonsulfat, Einfluß von auf das Blut 1696.
- Amperèmanometer 165.
- Amphopepton 1684.
- Amylchlorid, Einwirkung von auf Calciumcarbid 568.
- Amylolytische Fermente, Vorkommen von im Inhalt des menschlichen Kotes 1681.

- Anagyris** 1409.  
**Analogie** von O, N und C in analoger Bindung 524.  
**Analyse**, mikrochemische 142; der Schwefelammoniumgruppe 143; organische 534; organische, Apparat zur Selbstregulierung des Verbrennungsprozesses in der 534.  
**Analytische Methoden** 140.  
**Andalusit**, Konstitution desselben und des Diastems 317.  
**Anethol** und seine Isomeren 1092; Oxydation desselben und analoger Körper, die eine Propenylseitenkette enthalten 1093; Oxydation des und analoger Körper, die eine Propenylgruppe enthalten 1239.  
**Angriffsgeschwindigkeit** der Säuren in organischen Lösungsmitteln 138.  
**Anhydride**, gemischte, fetter und aromatischer Säuren 624.  
**Anilidiessigcarbonsäure** 1148.  
**Anilide** 1020; Alkylsulfonessigsäuren von 1021.  
**Anilidomalonsäureäthylester**, Einwirkung von salpetriger Säure auf 1031.  
**Anilidosäuren** 1020.  
**Anilin**, Einwirkung desselben und des Hydroxylamins auf Hydroxyl- und ungesättigte Verbindungen 530; Umwandlung von Nitrobenzol in durch ein reduzierendes und hydrierendes Ferment im Organismus 998; Oxydation des 999; Bildung quaternärer Ammoniumverbindungen bei den Homologen des 1018; Bildung quaternärer Ammoniumverbindungen bei den gebromten Homologen des 1019; Einwirkung von Acetondicarbonsäureester auf 1031; Einwirkung des und des Ammoniaks auf Phenylglycincarbonsäure 1149.  
**Aniline** 1020; Reaktionen substituierter 1007.  
**Anilinoessigsäureester**, Einwirkung von auf Natriumalkoholat 1029.  
**Anilinreduktionsapparat**, Explos. eines 998.  
**Anionen**, Berichtigung zu dem systematischen Analysengang der 142.  
**Anisylidenacetophenondibromid**, Einwirkung von Natriumäthylat auf 1267.  
**Anorganische Chemie** 140.  
**Anstrichmasse**, konservierend wirkende, für Schiffböden 783.  
**Anthracen**, Gewinnung eines hochprozentigen aus Rohanthracen 954; Reinen von 954; Ketone des 1263.  
**Anthracenfarbstoffe**, Darstellung von Sulfosäuren von 1295.  
**Anthracenreihe**, stickstoffhaltige Farbstoffe der 1288; Darstellung von Farbstoffen der 1291, 1293, 1294; Darstellung von wasserlöslichen, gelblich roten bis rotvioletten Farbstoffen der 1294; Darstellung von Chinonimiden der 1298; Darstellung von blauen Farbstoffen der 1299.  
**Anthrachinon**, Additionsprodukte des und der Derivate mit Phenol 1288; Darstellung von Bromderivaten des 1288; Darstellung von Farbstoffen durch Kondensation von und Anthrachinonderivaten mit Resorcin 1288; Darstellung von Farbstoffen aus halogensubstituierten Dialdehydiamidoderivaten des 1294.  
**Anthranilsäure**, Darstellung von aus Orthonitrotoluol 1146.  
**Anthranilsäuremethylester**, neuer Riechstoff, Darstellung 1146.  
**Anthraphenone** 1264.  
**Antidiazonaphthalinsalze** und Naphtylnitrosamin 1601.  
**Antimon** 255; Fällung des aus seinem Sulfosalz durch Elektrolyse mit Anwendung eines Diaphragmas 263; Legierung von mit Zinn 333.  
**Antimonpentachlorid**, Dissoziation des 264.  
**Antimonquecksilber**, Einwirkung des auf Methyljodid und Propyljodid 919.  
**Antimonverbindungen** 919.  
**Antipepton** 1683.  
**Antipoden**, optische, Erstarrungs- und Umwandlungserscheinungen 49.  
**Antipyrin**, Ausscheidung des aus dem Tierkörper 1484; Chlorquecksilberverbindungen des 1485; Halogenquecksilberderivate des 1485; und Toly-pyrin 1485; Einw. von Jod auf 1486.  
**Antipyrincarbonsäure** 1479.  
**Apiin** und **Apigenin** 1387.  
**Apios tuberosa**, Zusammensetzung von 1378.  
**Aposafuranon** 1583.  
**Apparat** zum Abtreiben ohne Muffel 176.  
**Apparate** 149; aus Aluminium für die chemische Industrie 170.  
**Arabinose**, Gewinnung von aus Tragant 839.  
**Aräometer** mit konstantem Gewicht und konstantem Volum, Verbesserung und Vermeidung des Kapillaritätsfehlers bei den 150; mit totaler Immersion, mit veränderlicher Neigung und für Reflexion 150.  
**Aragorit**, physikalisch-chemische Beziehungen zum Calcit 391.  
**Arginin**, Bildung von in den Koniferen 883; pflanzliches und tierisches 883.  
**Argon**, Reaktionen des und des Stickstoffs mit den Quecksilberalkylverbindungen 53; Durchgang des durch

- dünne Häute von Kautschuk 242; Abhängigkeit der Viskosität des von der Temperatur 242; Identität eines aus Cyan erhaltenen Gases mit 242; neue Linien im ultravioletten Teil des Spektrums des 243; und Helium, Entladung der Elektrizität durch 243; und seine Begleiter 241; und seine Verbindungen 53.
- Argongruppe 227.
- Aromatische Reihe 922; Isomerie in der 922; Schwefligsäureäther der 1065; Darstellung von Aldoximen der 1227.
- Arsen 255; Entfernung von aus arsenhaltigen Röstgasen 255; Verbreitung, Ausscheidung und Ursprung des bei Tieren 255; Nachweis und Bestimmung des 256; Bestimmung des als arsensaures Ammoniummagnesium 256; Bestimmung des in Metallen und Legierungen 257; biochemische Reaktion des 257; Einwirkung von Schimmelpilzen auf dasselbe und seine Verbindungen 258; Einwirkung von Wasserstoff auf die Sulfide des 261; neues Sulfid des 261.
- Arsenhaltige Insektenvergiftungsmittel, Analyse der 259, 260.
- Arsenhaltiges Gas von Tapeten, Zusammensetzung und Konstitution des 259.
- Arsenige Säure, Kondensator für dieselbe und für Blei-, Zink- und ähnliche Dämpfe 262.
- Arsenpentasulfid, Einwirkung von Natronlauge auf 263.
- Arsensäure, jodometrische Bestimmung von 262.
- Arsentribromid, Darstellung von 261.
- Arsenverbindungen, organische 1666.
- Arum maculatum, chemische Vorgänge im zellfreien Gewebessaft von 1718.
- Arylhydroxylamin, Oxydation wässriger Lösungen desselben durch den Luftsauerstoff 984.
- Arylhydroxylamine,  $\beta$ -, Einwirkung von Formaldehyd auf 983; Einwirkung der Alkalien auf 983; Mechanismus der Umlagerung derselben in Amidophenole 983;  $\beta$ -, Einwirkung von Diazomethan auf 984; Mechanismus der Umlagerung von in Amidophenole 1268.
- Arzneimittel, neue 1170, 1173.
- Asa foetida, Analyse von 1347.
- Asbest 318.
- Asbestfilterröhrchen 173.
- Asbestluftbäder, Anwendung als Ersatz der Wasser- und Sandbäder 159.
- Aschenbestimmung nach dem Arzneibuche 535.
- Asparagin, l- 884.
- Aspergillus niger, Protease des 1733.
- Aspergillus Oryzae, Zusammensetzung der Sporen von 1679.
- Asphalt, Herstellung einer schwer schmelzbaren Masse aus 546.
- Asphaltbitumen, Unterscheidung des natürlichen von Petroleumpech oder Petroleumasphalt und von Steinkohlenteerpech 547.
- Astragalus caryocarpus, Untersuchung von 808.
- Asymmetrie und Vitalismus 523.
- Atmosphäre, brennbare Gase der Stadtluft 185.
- Atome, Bewegung der eines Moleküls der ponderablen Materie nach dem Newtonschen Gesetz 2.
- Atomeigenschaften, Additivität von 2.
- Atomgewicht, wahres, von 10 Elementen, abgeleitet aus neueren Arbeiten 4.
- Atomgewichte, zweiter Bericht der Kommission für die Festsetzung der 4; siebenter Jahresbericht der Kommission für 4; der Elemente für praktisch-analytische Rechnungen 4.
- Atomgewichtskomitee, siebenter Jahresbericht des. Im Jahre 1899 veröffentlichte Resultate 4.
- Atomgewichtstabelle 4.
- Atomgruppen, negative Natur ungesättigter 525.
- Atomtheorie 1; Schlußfolgerungen aus der 923.
- Atomwärmen, Additivität der 2.
- Atomwanderung 1087.
- Atropa Belladonna, Alkaloidgehalt der Blätter von 1410.
- Atropin, Bildung des aus dem Hyoscyamin unter dem Einfluß von Alkali in alkoholischen Lösungen 1411.
- Auerglühkörper, Leuchten des 43.
- Auerlicht, Theorie des 43.
- Auflösungsgeschwindigkeit fester Körper 137.
- Aufschließen schwer bzw. unlöslicher Verbindungen durch Erhitzen derselben mit Ammoniumsalzen in geschlossenen Gefäßen 142; von Chromeisenstein 143.
- Auramin, Konstitution des 1259; zur Geschichte der Fabrikation desselben aus Tetramethyldiaminodiphenylmethan 1259.
- Auramine, Darstellung von 1259.
- Ausglühen größerer Substanzmengen, Vorrichtung für 158.
- Aussüßwasser, Bestimmung eines aus Spodiumfiltern 651.
- Austrium 346.
- Autoxydation 190.
- Azimidobenzol, Ketochloride u. Chinone des 1274.



- Azimidole** 1501.
- Azinderivate**, Synthesen von mittels Acetaminonaphtalinsäure 1553.
- Azoderivate** des Ortho-p-nitranilins, Darstellung von 1625.
- Azofarben**, Erzeugung von auf der Baumwollfaser unter Anwendung von Harzseifen 1638.
- Azofarbstoffe**, sulfonierte, Verbindungen der mit Fuchsin 1132; dynamische Untersuchungen über die Bildung der 1618; aus  $\beta$ -Naphtol und den Monosulfosäuren des  $\alpha$ -Naphtylamins 1623; Verhalten der aus  $\beta$ -Naphtol und den Monosulfosäuren des  $\alpha$ -Naphtylamins erzeugten gegen Schafwolle 1625; sulfurierter des  $\beta$ -Naphtylamins, Darstellung von Oxydationsprodukten des und seiner Derivate 1626; Darstellung primärer unter Verwendung der Amidobenzylsulfosäuren 1626; Darstellung blauer 1627; Darstellung blauschwarzer substantiver aus p-Diazobenzol-o-sulfosäureazo-m-phenylendiamin bzw. m-tolylendiamin 1628; Darstellung beizenfärbender aus Pikraminsäure 1631; die sich von  $\beta_1\beta_2$ -Diazonaphtolsulfosäure ableiten zur Erzeugung schwarzer bis dunkelgrüner Färbungen 1632; Darstellung von aus Nitro- $\beta_1$ -diao- $\beta_2$ -naphtol- $\beta_2$ -sulfosäure 1633; Darstellung von aus  $\alpha_1\alpha_2$ -Alkylamidonaphtol- $\beta_2\alpha_2$ -disulfosäure 1635; Darstellung von schwarzen aus acetylierten Amidonaphtoldisulfosäuren 1635; Darstellung von Baumwolle direkt färbenden aus Dioxynaphtylaminisulfosäure 1636; Darstellung beizenfärbender aus  $\beta_1\beta_2\alpha_2$ -Trioxynaphtalin 1636; Erzeugung von auf der Faser unter Anwendung von wolframsauren Salzen 1637.
- Azoimid**, Dissoziationskonstante des 231.
- Azoverbindungen** 1612.
- Azoxyanisol**, kryoskopische Untersuchung von 16.
- Azoxbenzol**, Beziehung von zu Diazobenzol 1614; Umlagerung von 1615.
- Azoxbenzylidenanilin**, Darstellung des und seiner Homologen 1615.
- Barbitursäure**, Darstellung von Pyrimidin aus 1574; elektrolytische Reduktion der 897.
- Barometer**, Luftdruckaräometer 149.
- Baryt**, Regeneration von 393; Einwirkung von Wasserstoffsuperoxyd auf 394.
- Baryum** 392; künstliches radioaktives 63; radioaktives und Polonium 63; Nachweis des und Einwirkung von Chlorammonium auf Strontiumchromat 392; Trennung des von Strontium und Calcium durch gemischte Sulfat- und Carbonatlösungen wechselnder Konzentration 392; Atomgewicht des radiumhaltigen 393.
- Baryumborate**, Einwirkung von Kohlen-säureanhydrid auf 395.
- Baryumoxyd** und Baryumsulfid, gleichzeitige Darst. im elektrischen Ofen 394.
- Baryumsuperoxydhydrate** 394.
- Basen**, Alkylierung von 1007; aromatische, Phosphorylierung von 997; organische, alkylthiosulfonsaure Salze von 1413; primäre, Benzolsulfamide der 937; primäre, Einwirkung von Nitrosacylaminen auf primäre Basen 1022; tertiäre, Einwirkung von Chloressigsäuremethylläther auf 1012.
- Baumwolle**, Beizen der oder anderer Pflanzenfasern mittels Chrombisulfits 1870.
- Baumwollfarbstoff**, Darstellung eines braunen aus Oxydinitrodiphenylamin 1561; brauner, direkt färbender 1560, 1562; Darstellung eines schwefelhaltigen blauen aus Oxyamidodiphenylamin-carbonsäure 1564; Darstellung eines direkten blauen, eines olivgrünen und eines grünschwarzen 1566; Darstellung eines grauen und eines schwarzen schwefelhaltigen 1567.
- Baumwollfarbstoffe**, Darstellung substantiver mittels Nitro-m-phenylen-diaminsulfosäure 1054; Darstellung schwarzer substantiver 1098; Darstellung direkt färbender 1559; Darstellung von blauen 1564; Darstellung substantiver schwarzer und blauschwarzer 1568; Darstellung schwarzer substantiver 1570; Darstellung schwarzer 1572; Darstellung von 1628; Darstellung substantiver aus p-Diamidodiphenylamin-o-monocarbonsäure 1630; Darstellung schwarzer substantiver 1629; Darstellung chlorerchter aus  $\alpha_1\alpha_2$ -Naphtacetol- $\beta_2\beta_2$ -disulfosäure 1637.
- Baumwollsamöl**, Prüfung der Halphenischen Farbenreaktion auf ihren Wert zum Nachweis von 751; Untersuchung des auf Fälschung mit Maisöl 751.
- Becquerel- und Röntgenstrahlen**, Energie derselben und die zur Erzeugung von Ionen in Gasen nötige Energie 72.
- Beizen** von Baumwolle oder anderen Pflanzenfasern mittels Chrombisulfits 1370.
- Beizen tierischer Gespinnstfasern** 1370.
- Beizenfarbstoff**, Darst. eines schwarzen aus  $\beta$ -Oxynaphtoesäure 1631.

- Beizpulver, Darstellung von 1370.  
 Benzalacetglutarsäure 1205.  
 Benzalacetylglutarsäure, Darstellung des Dilactons derselben aus dem Ketodilacton der  $\beta$ -Acetglutarsäure 1206.  
 Benzalbisacetylacetone, Konfiguration der sechs isomeren inaktiven 1268.  
 Benzaldehyd, Reaktionsgeschwindigkeit bei der Einwirkung von Natriumhydroxyd auf 1229; und Propionaldehyd, Aldol und Glycol aus 1230.  
 Benzaldehydsulfosäuren, Darstellung substituierter 1233.  
 Benzalhydrazin, Reduktion von zu Benzylhydrazin 1646.  
 Benzaldoxim, Oxydation des 1229.  
 Benzalthiosemicarbazone, Oxydation des 1507.  
 Benamid, Hexachloride von 1135.  
 Benzamide, primäre, Einwirkung der Urethane auf 1040.  
 Benzantialdoxim und Benzsynaldoxim, Kurven der molekularen Schwingungen von 1228.  
 Benzazole und deren Farbstoffderivate 1499.  
 Benzenylmethylimidchlorid, Spaltung des 1141.  
 Benzhydrole, Kondensation von mit Paraoxyazokörpern 1622.  
 Benzidin, elektrolytische Darstellung des 1057.  
 Benzochinone, volumetrische Bestimmung der 1275.  
 Benzoësäure, Hexachloride von 1135; Gewinnung von aus dem Steinkohlenteer 1136; organische Quecksilberverbindungen der 1136; Prüfung von offizineller auf Chlorgehalt 1136.  
 Benzoësäureanhydrid, Einwirkung von auf tricarballysäures Natrium 1204.  
 Benzol, Ringsystem des 925; Nitrierung seiner Disubstitutionsprodukte 934; Nachweis von in den regenerierten Alkoholen 946; Verhalten eines Gemenges des Dampfes desselben und von Wasserstoff zu Platin- und Palladiumschwarz 947; Einwirkung von Chlormonoxyd auf 958; dynamische Beobachtungen über die Bromierung des 960; gleichzeitige Bildung isomerer Substitutionsprodukte des 973.  
 Benzolazonitrophenol, Darstellung von 1620.  
 Benzolazophenol, Bromierung des 1619.  
 Benzolazosalicylaldehyd 1621.  
 Benzolazosalicylsäure, Nitrierung der 1621.  
 Benzolkern, Gesetzmäßigkeit bei der Abpaltung von Halogen aus dem 955.  
 Benzolkette, schrittweise Synthese der 1261.  
 Benzolkörper, Dampfspannungen der 923.  
 Benzolkohlenwasserstoffe, Refraktions- und magnetisches Rotationsvermögen der 943; Einwirkung von Bromcyan und Aluminiumchlorid auf 1594.  
 Benzolstearinsulfonsäure mit dem Stearinsäureradikal 981.  
 Benzolsulfamide primärer Basen 937.  
 Benzonitril, Hexachloride von 1135.  
 Benzophenon, Allotropie und Löslichkeit des 1255; Derivate des 1256; Disulfone des 1270.  
 Benzophenondicarbonsäure 1183.  
 Benzophenonsulfosäure und Homologe 1257.  
 Benzopyron, Synthese von 1069.  
 Benzoylönanthryliden, Überführung in  $\beta$ -Diketone 791.  
 Benzoylphenylacetylen und Acetylphenylacetylen 1255.  
 Benzoylsulfimid, Chloride der 1152.  
 Benzoylwasserstoffsperoxyd und die Oxydation des Benzaldehyds an der Luft 1137.  
 Benzylalkyloxycyanacrylsäureester 1203.  
 Benzylcyanid, Kondensation von mit Fumarsäureester 1155; Einwirkung von auf Zimtsäureester 1158; Einwirkung von Aldehyden auf dasselbe und einige seiner Derivate zur Erzeugung von Stilben und Stilbenderivaten 1225.  
 Benzylhydrazin 1647.  
 Benzylhydrazine, Synthese der 1641; Einwirkung von salpetriger Säure auf 1647.  
 Benzylhydroxylamin,  $\beta$ , Einwirkung von Luft und Wasser auf 987.  
 Benzylidenbisacetessigester, isomere Ammoniakderivate des 1210.  
 Benzylidencampher, Spaltung des r- und Isomorphismus der beiden aktiven Komponenten 1311; Einwirkung von Bromwasserstoff auf r- 1312.  
 Benzylidencampholsäure, Einwirkung von Bromwasserstoff auf 1312.  
 Benzylidenhydrindon,  $\alpha$ , Kondensation der  $\alpha$ -Benzylzimtsäure zu 1263.  
 Benzylisochinoline 1548.  
 Benzylsenfö, Wirkung des auf das Wachstum des Kahmpilzes 1036.  
 Benzylzimtsäure, Kondensation der  $\alpha$ - zu  $\alpha$ -Benzylidenhydrindon 1263.  
 Berberinphosphat, Zusammensetzung von 1413.  
 Bernsteinsäure, Gebrauch der in der Alkalimetrie 145.  
 Bernsteinsäureester, Anlagerung des an  $\alpha\beta$ -ungesättigte Ketone und Säureester 1206.

Betulin, Darstellung des durch Sublimation 1379.  
 Bienenwachs 760.  
 Bier 601; Gärverfahren zur Beschleunigung der Klärung und Aromatisierung desselben unter Vermeidung seiner Nachgärung 601; Herstellung eines alkoholfreien, kohlenensäurehaltigen Getränkes aus 602.  
 Bierstammwürzen, Berechnung der Dichte von und die Genauigkeit aräometrischer Ablesungen 602.  
 Bilderzeugung im Dunkeln 52.  
 Bildungswärme verschiedener Kohlenstoffverbindungen und das Kohlenstoffmolekül 521.  
 Biologische Chemie, wissenschaftliche und ethische Fragen der 1367.  
 Bisazoxymethan 914.  
 Bisdiazotetrazone und Diazohydrazide 1665.  
 Bisdimethylcarbozimsäure, Bildung der bei der Oxydation der Bisdihydrosantinsäure 1218.  
 Bisdimethylphthalsäure, Bildung der bei der Oxydation der Bisdihydrosantinsäure 1219.  
 Bismarckbraun 1616.  
 Bisnitrosoketoncarbonsäureester und  $\alpha$ -Oximidodicarbonsäuren 660.  
 Bisphenyläthylentetrahydropyrylcarbonsäure und Derivate 1511.  
 Bittermandelwasser, Darst. von 1228; Verhalten des Morphinchlorhydrats im 1433.  
 Bitterstoffe 1397.  
 Bitumen aus Libollo 546.  
 Bitumina, Best. des Schwefels in 546; Destillation der flüssigen und der Fettstoffe und die dabei erhaltenen Pechrückstände 547.  
 Blasapparat für saure Gase 157.  
 Blausäure, Nachweis der und der giftigen Cyanide bei Anwesenheit von Ferrocyanverbindungen in der toxikologisch-chemischen Analyse 907; Addition der an Chinon 1275.  
 Blei 466; radioaktives 64; im Trinkwasser 197; Trennung des von Wismut 286; elektrolytische Ausfällung von metallischem aus Lösungen und die Bleischwammabildung 467; Bestimmung von auf trockenem Wege 468; Bestimmung des in blei-kupferhaltigen Mineralien mit kalkhaltiger Gangart 469; Bestimmung des im Bleiglanz 469; Bestimmung des durch Elektrolyse im Sulfat und Chromat und Anwendung auf die Analyse bleihaltiger Gläser und der Blei-

Jahresber. f. Chemie für 1900.

der Friedrichgrube nach Hampe 470; Polysulfide des 473; Selenide und Chloroselenide des 473; und Zink, Gleichgewicht von mit Mischungen ihrer geschmolzenen Chloride 468.  
 Bleiakкумулятор, Temperaturkoeffizient des 471; Gaspolarisation im 472; Theorie des 472.  
 Bleichen mittels schwefligsauren Kalks 1370; durch Dämpfen 1369; mittels Wasserstoffsuperoxyds 1370.  
 Bleicherei 1355.  
 Bleichflüssigkeit, Apparat zur elektrolytischen Darstellung von 207.  
 Bleierze, Behandlung der im elektrischen Ofen 347; Analyse derselben und der wichtigsten Bleipräparate 469.  
 Bleierzröstmethode 466.  
 Bleiferrocyanide 474.  
 Bleifritten und bleifreie Glasuren und ihre relative Nützlichkeit in der Keramik 474.  
 Bleiglätte, Apparat zur Reduktion von Bleisuboxyd 471.  
 Bleisalze, Unterscheidung von Silbersalzen durch Natriumthiosulfat 471.  
 Bleischlacken, Aufschließung von zink- und baryumhaltigen 467.  
 Bleisuperoxyd, Darstellung einer haltbaren Schicht des auf Sammlerelektroden 113; Bildungsweise des 471; Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf 471.  
 Bleiweiß, Darstellung von 474.  
 Blut 1691; Alkalescenzbestimmung von 1695; Gegenwart von Jod im 1695; elektrische Leitfähigkeit des 1695; Apparat zur Bestimmung des Phosphors im 1696; chemische Veränderung des bei Fütterung mit Ammonsulfat 1696; Verhalten seiner in Äther löslichen Substanzen bei der Digestion 1696; spektraler Nachweis von 1697; gleichzeitige Bestimmung zweier Farbstoffe in demselben mit Hilfe des Spektrophotometers 1699; Bindungsverhältnisse des Sauerstoffs im menschlichen 1700; Gewinnung von entfärbtem Eiweiß aus 1703.  
 Blutfarbstoff, Untersuchungen über 1697; Derivate des 1699; Einwirkung von Chloroform und Chloralhydrat auf den 1700.  
 Blutflecke, Unterscheidung von Rostflecken 1699.  
 Blutpräparate, Wertbestimmung der 1702.  
 Bocconia cordata, Alkaloide von 1414.  
 Bohnenbaum, Zusammensetzung des Sameneiweißes des 817.

- Bor 268; Atomgewicht des 268.  
 Boragineenalkaloide, giftig wirkende 1424.  
 Borate der Magnesiumreihe 354.  
 Borax, Verhalten des bei der Destillation mit Methylalkohol 269.  
 Bordeauxterpentin 1352.  
 Bornylamin, Trennung des von Neobornylamin 857.  
 Bornylen, neues Terpen 1321.  
 Borsäure, Gewinnung von 269; Nachweis von, besonders in Boraten 270; volumetrische Bestimmung der 270; Verhalten der in Dauerwurst 271; Bestimmungsmethoden der mit Einschluß der Turmalinanalyse 272; Gehalt der im amerikanischen Pöckelfleisch 272.  
 Borsiliciumverbindungen, Darstellung und Eigenschaften von zwei 312.  
 Brantwein 601; Darstellung von aromatischen aus vergorenen Würzen 601.  
 Brasilin, Konstitution des 1360; Funktionen des und des Hämatoxylins als Entwickler des latenten Bildes 1361.  
 Brassylsäure, Bildung derselben aus der Umwandlung der Undecylensäure 643.  
 Bratfette, Darstellung solcher, die sich beim Erhitzen bräunen 725.  
 Braunkohlenteer, chemische Funktionen der Schwefelsäure und ihre physikalische Bedeutung bei der Reinigung des 945.  
 Braunkohlenteerpech, Unterscheidung des von den pechartigen Rückständen der Fettdestillation 547.  
 Brechung 43.  
 Brechungsexponenten normaler Salzlösungen 44.  
 Brechweinsteine 698, 699.  
 Brenneraufsatz zum Erhitzen tief hängender Gefäße 159.  
 Brennöle, Erhöhung der Leuchtkraft von 543.  
 Brennstoff, Herstellung von künstlichem 273.  
 Brennstoffe, feste, Bestimmung des Wärmeerzeugungsvermögens 40.  
 Brennwert fossiler Kohlen, technischer Apparat für die Bestimmung des 39.  
 Brenzkatechin, Derivate des 1104, 1107; Halogensubstitutionsprodukte des als photographische Entwickler 1104; Einwirkung von Pikrylchlorid auf 1105.  
 Brenzkatechinessigsäure 1189.  
 Brenztraubensäureäthylester, stereoisomere Hydrazone des 1663.  
 Brikkettpsch, Untersuchung von 946.  
 Brillantechtrot 1627.  
 Brom, Refraktionskoeffizient und Dispersion des 209; Dampfdichte des bei hohen Temperaturen 210; Einwirkung von auf Phenylsulfonesigsäure und  $\alpha$ -Phenylsulfonpropionsäure in wässriger Lösung 1176; Einwirkung von auf Strychnin und Brucin 1438; Einwirkung von auf  $\beta$ -Picolin 1524; und Jod, Dampfdrucke und Verdampfungswärme, dreifache Punkte von 210.  
 Bromacetophenon, Einwirkung von auf Pyridin 1532, 1535.  
 Bromal, Verbindungen des mit Formaldehyd 770.  
 Bromalacetat, Chlorid und Bromid des Acetylbromals 770.  
 Bromallozimtsäure, Kondensation der  $\alpha$ - 1159.  
 Bromamide, Geschwindigkeit der intramolekularen Umlagerung der unter dem Einflusse eines Alkalis 940.  
 Bromamine mit tertiärer Stellung der Amidogruppe, Einwirkung von Silberoxyd auf 855.  
 Bromaminocrotonsäureester 872.  
 Brombenzol, Einwirkung konzentrierter Salpetersäure auf 974.  
 Brombenzylcampher, Einwirkung von Bromwasserstoff auf 1312.  
 Bromcyan, Einwirkung von auf tertiäre Amine 854; Einwirkung von auf Dimethyl- und Diäthylanilin und auf tertiäre Amine 1012; Einwirkung von auf Phenol 1073; Einwirkung von auf tertiäre Amine 1536; Einwirkung von auf Benzolkohlenwasserstoffe und Phenoläther in Gegenwart von Aluminiumchlorid 1594.  
 Bromdiazoniumchloride, Umlagerung von in Chlordiazoniumbromide 1602.  
 Bromessigsäure, Einwirkung des Hexamethylentetramins auf die Ester der 632.  
 Bromfettsäureäthylester  $\alpha$ -, Umsetzungen des mit Natriumverbindungen einwertiger Phenole 1076.  
 Bromfettsäureester, Einwirkung der Natriumkresolate auf  $\alpha$ - 1086;  $\alpha$ - und Natriumxylenolate 1087; Umsetzung der  $\alpha$ - mit Carvacrolnatrium, Thymolnatrium und Pseudocumenolnatrium 1089;  $\alpha$ -, Umsetzungen der mit Natriumphenolaten 1100.  
 Bromhydrine, Geschwindigkeit ihrer Verbindung mit gesättigten sekundären Aminen 853.  
 Bromide, titrimetrische Bestimmung derselben neben Chloriden und Jodiden 211.  
 Bromierung durch Aluminiumbromid 567; fettaromatischer Kohlenwasserstoffe 956.

- Bromindon und Derivate 1253.  
 Bromisobuttersäureester, Einwirkung von Zink auf ein Gemisch mit Ameisensäureester 679.  
 Brommesitylen und Natrium 952.  
 Bromnitrobenzol, Einwirkung von auf p-Phenylendiamin 1056.  
 Bromoform, Einwirkung von auf Pyrole 1448.  
 Bromphenylmethylchlorpyrazol 1477.  
 Brompropionsäure  $\alpha$ -, optisch-aktive Formen der 635.  
 Bromsilbergelatine, zeitlicher Verlauf der durch das Licht verursachten Veränderung der 58; Abhängigkeit der Größe punktförmiger Bilder auf derselben von der Entwicklung 59.  
 Bromterephthalsäure, Veresterung der 1192.  
 Brom- und Jodverbindungen, Wirkung sehr niedriger Temperaturen auf die Farbe von 210.  
 Bromwasserstoff, Einwirkung von auf r-Benzylidencampher, Monobrombenzylcampher, Benzylidencampholsäure und r-Phenylxyhomocampholsäure 1312.  
 Bromwasserstoffcrotonylen, Derivate des 570.  
 Bromwasserstoffgas, langsame Einwirkung des auf Glas 211.  
 Bromwasserstoffsäure, Darstellung reiner 211.  
 Bromylphthalimid, Umwandlung des und des Chlorylphthalimids in Isatensäureanhydrid und Acetylanthraxil 1147.  
 Bronzieren durchbrochener Gewebe und Spitzen 1342.  
 Brot 1720; fadenziehendes 1721.  
 Brucin, Einwirkung von Brom auf 1438.  
 Brunnenwasser, Prüfung auf Cystin in Guillotiére und Brotteaux 875.  
 Brutschränke mit elektrischer Heizung 160.  
 Bürette für genaue Gasanalysen 150.  
 Büretten, Benutzung von Schwimmern 151, 152; neue Form 152.  
 Bürettenhalter 171.  
 Bürettenstativ 171.  
 Butter, Analyse von 726; Bestimmung der Trockensubstanz und des Fettes in 732; Vergleich von aus verschiedenen Ländern 738; Zusammensetzung der dänischen 738; Herkunft der flüchtigen Fettsäuren in 738; Nachweis von aufgefrierter 739; mikroskopische Identifizierung der nach Brown-Taylor-Richards 739; normaler refraktometrischer Wert für 741; Grundlagen der refraktometrischen Untersuchung der 741; Bestimmung der flüchtigen Fettsäuren in nach der Methode von Leffmann-Beam durch Glycerin-Natronverseifung 742; Reichert-Meißelsche Zahl von holländischer 742; Ursachen ihres Ranzigwerdens 743; chemische Einwirkung von Schimmelpilzen auf 744; mit Margarine, Bestimmung der flüchtigen Fettsäuren in nach Reichert-Wollny 748; Kokosfett in und Prüfung auf Sesamöl 744.  
 Butterfett, Veränderungen der Konstanten des unter dem Einfluß der Fütterung 739; Lichtbrechungsvermögen desselben, seine Jodzahlen und der Gehalt an flüchtigen Säuren 740; Gehalt des an flüchtigen Fettsäuren 742.  
 Butterrefraktometer von Zeiss 742.  
 Buttersäure, Gärung der 635; und Propionsäure, Bestimmung von in der Essigsäure 634.  
 Butylbenzol, sekundäres 948.  
 Butylen, Einwirkung von auf Mercurisalz 551.  
 Butyltoluole, drei normale 949.  
 Butylxylyl, Derivate des 1003.  
 Cadelöl 1329.  
 Cadmium 459; Kristallographische Studien an 460; elektrolytische Bestimmung des 464; kolloidales 464.  
 Cadmiumferrocyanide 474.  
 Cadmiumjodid, Trihydrat des sauren 465.  
 Cadmiumselenid 465.  
 Cadmiumvanadinit, Darstellung von 466.  
 Cäsium 379; mikrochemischer Nachweis von 358; Persulfate von 366; physikalisches Verhalten des 379.  
 Calcit, physikalisch-chemische Beziehungen zum Aragonit 391.  
 Calcium 387; Nachweis des und Einwirkung von Chlorammonium auf Strontiumchromat 392; Trennung von Baryum und Strontium durch gemischte Sulfat- und Carbonatlösungen wechselnder Konzentration 392.  
 Calciumaluminat, kristallisiertes Monoc 401.  
 Calciumamalgam 488.  
 Calciumcarbide, Geschichte des 282; Herstellung von mangancarbidgehaltigem 282; Fabrikation des und ihr Zusammenhang mit der Eisenindustrie 283; Fabrikation des in Norwegen 283; Verunreinigungen des 285; Wirkungsgrad des 285; Analyse des 286; Vorschriften für Untersuchung von 286; des Handels, Be-

- wertung des 286; und Siliciumcarbid als Reduktionsmittel für Metalloxyde, Salze und Erze 283; als Reduktionsmittel 284.
- Calciumchlorid, Elektrolyse des in Hinsicht auf die hierbei stattfindende Chloratbildung 389.
- Calciumchromat 443.
- Calciumperoxyd, wasserfreies und die Konstitution seiner Hydrate 388.
- Calciumperoxydhydrat 388.
- Calicodruck, Gebrauch von Formaldehyd zum 1871.
- Camphan 562.
- Camphanverbindungen 1320.
- Camphen 1821; bequeme Gewinnung des aus dem entsprechenden Alkohol 1321; Einwirkung von rauchender Salpetersäure auf 1322.
- Camphenamin 1313.
- Camphenylen 793.
- Campher, Molekularvolumina einiger Derivate des 1305; Konstitution des und seiner Derivate 1307; Einfluß des Wassergehalts auf das Drehungsvermögen seiner alkoholischen Lösungen und die Wertbestimmung des Campherspiritus 1308; Maximaldruck seines Dampfes 1308; Dioxime des 1309; Polarimetrische Bestimmung des in campherhaltigen Ölen 1309; Oxydation des durch Wasserstoffabsplaltung mittels Ferriocyanid 1312; Pyrrolverbindungen der Gruppe des 1456.
- Campherarten 1305.
- Camphergruppe, Vinylamin der 859.
- Campherimin, Zersetzungsprodukte des 642.
- Camphernitrilsäure, Konstitution der 908.
- Campheroxalsäure, Kondensationsprodukte der mit Aminen 1032.
- Campherring, eigentümliche Aufspaltung des 908.
- Camphersäure, Anwendung der zur Synthese der Campholsäure 643; Struktur und Konfiguration der cis-trans-Campholsäure 646; Konfiguration derselben, ihre Konstitution und die Wanderungen in ihrem Molekül 688; Synthese von und Einwirkung von Natrium und Methyljodid auf Dimethylbutantricarbonsäureester 695.
- Camphersäureanhydrid, Einwirkung von Aluminiumchlorid auf 647; Einwirkung des Aluminiumchlorids auf 689.
- Campholitsäure und Isolaureonolsäure 646.
- Campholsäure, Synthese der 643.
- Campholytische Säure und Isolaureonolsäure 648.
- Campholytsäuren und Laureonolsäure 654.
- Camphononsäure 662.
- Camphononsäure 662.
- Camphoronsaures Natrium, Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf 695.
- Canadabalsam 1351.
- Cantharidin, stickstoffhaltige Derivate des 1400.
- Caragheenmoos, Kohlehydrate des 808.
- Carbamidamidine 1046.
- Carbamidimidoeester 1046.
- Carbaminsäureester sekundärer Alkohole, Darstellung von 881.
- Carbazide, Darstellung von 1653.
- Carbidacetylen, Reinigung des 287.
- Carbide des Neodyms und Praseodyms, Darstellung und Eigenschaften der 342.
- Carbidöfen, diskontinuierliche und kontinuierliche 282.
- Carbonsäuren, aromatische, Darstellung von Acetamidestern der 1165; hochmolekulare ungesättigte, Derivate der 644.
- Carbonylferrocyanwasserstoffsäure, fraktionierte Neutralisationswärme der im Vergleich zur Ferrocyanwasserstoffsäure 306.
- Carborundum 313.
- Carboxyalkylantranilsäure, Darstellung von 1148.
- Carminsäure, Derivate der 1219.
- Carnosin, organische Base des Fleischextrakts 1683.
- Carosches Reagens 143; Einwirkung des auf Ketone 780, 781.
- Carpain, Verhalten des zu Phenylsenföhl 1426.
- Carvacrolnatrium, Umsetzung des und des Thymolnatriums, Pseudocumenolnatriums mit  $\alpha$ -Bromfettsäureestern 1089.
- Carvon, Dihydrodisulfonsäurederivat des 1248.
- Carvotanacetone, Tanacetone und Terpenon 1247.
- Cascarillöl, Bestandteile des 1329.
- Casein, Nährwert der Protoalbumosen des 1681; Fabrikation des zum technischen Gebrauch 1688; der Frauenmilch 1688; Herstellung wasserlöslicher Verbindungen des 1689; Herstellung von durchsichtigen Massen aus 1689; Darstellung von Salzen einer phosphor- und stickstoffhaltigen organischen Säure aus 1689; Verfahren zum Unlöslichmachen von 1689.
- Ceanothus americanus, Alkaloide von 1414.

Cedernuöl 752.

Celluloid, Darstellung eines ebenholzartigen 850; Darstellung eines unentzündlichen 850; Verfahren zum Imprägnieren von Geweben mit Lösungen desselben von wechselnder Dichte und wechselndem Ölgehalt 850.

Celluloidähnliche Masse, Darstellung 850.

Celluloidwalzen, Behandlung von, um sie zur Aufnahme phonographischer Aufzeichnungen geeignet zu machen 850.

Cellulose 840; Acetylderivate der 843; spezifische Wärme von 840; Bestimmung der 841; Fermentation der 842; Bestimmung der in Pflanzen 842; Molekulargewicht der 844; Darstellung von Gewebefasern aus der als Ersatz für Seide 845; Darstellung eines filzartigen Stoffes aus 846; Vorkommen von Sepiaschulpe in 1871.

Celluloseester, Darstellung von 843.

Cellulosenitrate, Untersuchung von 848.

Cement, Raumveränderung bei der Erhärtung des 326; Konstitution des hydraulischen 327.

Cer, Bestimmung des 341; Doppelnitrate des vierwertigen 341.

Cerisulfat, Abschwächer mittels 61.

Cerisulfate 341.

Ceriterden 337; Trennung der aus Monazitand 338.

Cerium, Superoxyde des 335.

Ceroxalat, Bestimmung des 342.

Cer- u. Kobaltsalze, Oxydation der in alkalischer Lösung 341.

Chemisches Gleichgewicht 128, 130; eine zur Demonstration geeignete Erscheinung des 179.

Chemische Reaktionen in homogenen Systemen 27.

Chinaalkaloide 1419; Überführung von in  $\gamma$ -Phenylchinolin 1416.

Chinaldylhydrazin,  $\gamma$ - 1651.

Chinarinde 1415.

Chinazolingruppe, Synthese in der 1575.

Chinin, Fluorescenz des 52; Glycerinphosphat des 1418; u. Caffein, Darstellung eines leicht löslichen Präparates von 1418.

Chininhydrochlorid u. Caffein 1418.

Chininkohlensäureamid, Darstellung von Substitutionsprodukten des 1419.

Chininum lygosinatum 1419.

Chinizarin, Bromierungsprodukte des 1297; Homologe des 1297.

Chinochinoline, Nomenklatur und Schreibweise von 1522.

Chinole 1268.

Chinolin, jodiertes 1539.

Chinolinalkyliumsalse, Nitrierung von 1539.

Chinolingruppe 1539.

Chinolinjodmethylat 1539.

Chinolinsäure, Derivate der 1529.

Chinolone, Konstitution der 1525.

Chinolyldhydrazin,  $\alpha$ - und seine Derivate 1650.

Chinomethylchinolincarbonsäure und Derivate 1543, 1545.

Chinon, Bildung durch Streptothrix chromogena 1271; Addition von Blausäure an 1275; Einwirkung von salpetriger Säure auf 1276.

Chinone 1271; Thermochemie der 1271; Einwirkung von Essigsäureanhydrid und Schwefelsäure auf 1273; des Azimidobenzols 1274; Einwirkung von  $\alpha$ -acylierten Phenylhydrazinen auf Ohloridivate von 1278.

Chinonimide der Anthracenreihe, Darstellung der 1298.

Chinonimidfarbstoffe, Darstellung ihrer Tannin-, Antimon- oder der Chromverbindungen auf der Faser 1279.

Chinophenylchinolincarbonsäure und Derivate 1543, 1545.

Chinopyridine, Ableitung und rationelle Benennung der 1522; Nomenklatur und Schreibweise von 1522.

Chitosamin, Verhalten des salzsauren im Tierkörper 815.

Chlor, Reaktivierung von bei der Edelmetallaußerei 205; Darstellung aus Chlormagnesium 205; Gewinnung von durch die Nutzbarmachung der beim Erhitzen von Chlorcalcium mit natürlichen komplexen, alkalihaltigen Silikaten sich ergebenden Rückstände 205; Eigenschaften des verflüssigten 206; Hydrolyse des 206; Entladungspotential des 206; Entfernung desselben und des Chlorkalks aus Abwässern 208; Einwirkung von auf Strychnin in Eisessiglösung 1438.

Chloracetanilide, Einwirkung von Kaliumsulfhydrat, Kaliumcyanid und Kaliumrhodanid auf 1026.

Chloraceton, Einwirkung des und der Chloressigsäure auf Thiocarbanilide und Thiosemicarbazide 1045.

Ohloral, Einwirkung des auf die Ohloroessigsäuren 632; Siedepunkte von Mischungen des mit Wasser 770.

Ohloralamidobenzoösäureester, Darstellung von 1170.

Ohloralhydrat, Schmelzpunkt vom 769; und Chloroform, Bestimmung von in der gerichtlich-chemischen Analyse 567.

Ohloralkalien, Löslichkeit von in Ätzalkalien 364.



- Chloranisol, m- 1076.  
 Chloranisidine 1076.  
 Chlorat, Chlorid und Perchlorat, Bestimmung nebeneinander 209.  
 Chloratbildung 209.  
 Chlorate, Apparat zur Bestimmung der oxydierenden Kraft der 209; Zersetzung von 209.  
 Chlorbenzaldehyd, Darstellung von o- 1232.  
 Chlorbenzoesäuren, Einwirkung der Salpetersäure auf die drei isomeren und einige ihrer Derivate 1144.  
 Chlorcrotonsäure,  $\gamma$ - 639.  
 Chloressigester, Einwirkung von auf Natriumacetylaceton 795.  
 Chloressigsäure, Einwirkung des Chlorals auf 632; Einwirkung des Hexamethylentetramins auf die Ester der 632; Einwirkung der und des Chloracetons auf Thioanilide und Thiosemicarbazide 1045.  
 Chloressigsäuremethyläther, Einwirkung des auf die tertiären Basen 1012.  
 Chlorhexamethylen, Refraktion und magnetische Rotation des 558.  
 Chlorid, Chlorat und Perchlorat, Bestimmung nebeneinander 209.  
 Chlorindigo, Darstellung von 1469.  
 Chloralkaligaskette, Thermodynamik der 207.  
 Chlormonoäthylamidotoluylaldehyd, Darstellung von Farbstoffen aus 1128.  
 Chlormonoxyd, Einwirkung von auf Benzol 958.  
 Chlornaphtylamin, 1,2- 1006.  
 Chlornitranilin, Darstellung von 1001.  
 Chlornitrobenzylbromid, Darstellung von 975.  
 Chlornitrotoluol, Darstellung von 974.  
 Chloroform, Reaktion mit Kaliumhydroxyd 567; Einwirkung desselben und des Ätzkalis auf o-Amidobenzoësäure 1146; Einwirkung von auf Pyrrole 1448; Kondensation des mit Cyanacetamid 1529; eiweißfällende Wirkung des 1675; und Chloralhydrat, Bestimmung von in der gerichtlich-chemischen Analyse 567.  
 Chloroglobin 1361.  
 Chlorophyll, Chemie des 1362; Bildung von im Dunkeln 1362.  
 Chlorophyllin, blaues 1363.  
 Chloroxybenzoësäure und Dichloroxybenzoësäure 1169.  
 Chlorparaxanthin, Darstellung von aus 1,7-Dimethylharnsäure 901.  
 Chlorphenylendiamin 1052.  
 Chlorphenylelessigsäure 1155.  
 Chlortoluol m-, Nitrierung von 975.  
 Chlorvaleriansäuren,  $\alpha$ - 636.  
 Chlorwasserstoff, Reaktion zwischen Alkoholen und Ketonen bei Gegenwart eines Überschusses von 605.  
 Chlorylphthalimid, Umwandlung des und des Bromylphthalimids in Isatösäureanhydrid und Acetylanthraniol 1147.  
 Cholesterin, Reduktion des zu Koprosterin im menschlichen Darmkanal 1134.  
 Cholsäure, Kristallformen der 697.  
 Chrom 438; Darstellung von Phosphiden des 422; Darstellung von geschmolzenem, regulinischem 438; elektrolitische Abscheidung von 438; Vorkommen des in den Pflanzen 438; elektromotorische Kraft und optische Konstanten des 439; periodische Erscheinungen bei der Auflösung des in Säuren 439, 440; und Mangan, Bestimmung von in Wolframlegierungen 438.  
 Chromdoppelsulfate, Darstellung von 446.  
 Chromeisenerz, Analyse von nach der Boraxmethode 442.  
 Chromeisenstein, Aufschließen von 143.  
 Chromiake, Trichlortripyridinchrom und Triäthyldiaminchromisalz 445.  
 Chromophore, Einfluß ihrer Stellung im Molekül auf die Nuance und übrigen Eigenschaften der Farbstoffe 1612.  
 Chromverbindungen, Verhalten der gegen Sauerstoffgas 445.  
 Chromoxyd, elektrolitische Darstellung von 440; Fixieren von 1370.  
 Chromoxydul, Doppelcarbonate des 446.  
 Chrompatentgrün A, Einheitlichkeit des 1635.  
 Chromsäure, elektrolitische Regeneration von und die Herstellung säurebeständiger Diaphragmen 440; jodometrische Bestimmung der 441; volumetrische Bestimmung der durch arsenige Säure in alkalischer Lösung 442; Absorption von durch Haut aus einer Lösung von Kaliumdichromat 443; Löslichkeit der Natriumsalze der 443.  
 Chromsalze, Absorption von basischen durch Haut 446; Änderung von Violett zu Grün in Lösungen von 446.  
 Chromstahl, Analyse von 415.  
 Chromzelle zum Gleichrichten von Wechselströmen 168.  
 Chrysanthemumöl 1330.  
 Chrysean 909.  
 Chrysen, Oxydationsprodukte des 1303.  
 Chrysensäure, Konstitution der 1163.  
 Chylusfett, Zusammensetzung des menschlichen 725.  
 Cincholoiponsäure, Überführung der in eine stickstofffreie Säure 1415.

- Cinchomeronsäure, Derivate der 1529.  
Cinchonin, Umlagerung des 1420.  
Cineolsäure, Spaltung der racemischen in die optisch-aktiven Komponenten 696.  
Citraconsäure, Anlagerung von Diazo-methan an 1475.  
Citral, Farbreaktion für dasselbe und einige andere aromatische Verbindungen 773; Raumisomere Formen des 774, 775; Kondensation des mit Aceton 1249.  
Citralreihe, Inversion der Verbindungen der 860.  
Citronellalacetal 588.  
Citronellol, Trennung des von Geraniol 586; Identität des mit Rhodinol 1305.  
Citronenöl, Wertbestimmung des 1330.  
Citronenöle, terpenfreie des Handels 1335.  
Citronensäure, Oxydation der mit Kaliumpermanganat 713; Vorkommen der im Sättigungsschlamm 714.  
Clark- und Westonelement, elektromotorische Kraft des 110, 111.  
Clarkzelle, zugeschnitzene Form der 111.  
Cochenillesäure, gemischte Ester der 1212; Diketohydrindenderivate der 1213.  
Coerulein, Konstitution des 1218.  
Coffein, Physiologie und Pharmakologie der Gruppe des 902; Einwirkung von Jodäthyl auf 903; Einwirkung von Jod auf 1408; und Chininhydrochlorid 1418; und Chinin, Darstellung eines leicht löslichen Präparates von 1418; und Theobromin, Wirkung von auf das Herz 902.  
Colchicin, Extraktion und Bestimmung von 1422.  
Columbinin, Einwirkung von verdünnten Säuren, Alkohol und Erwärmen auf 1673.  
Conhydrin, Verhalten des zu Phenylsenföl 1426.  
Coniferenharze 1347.  
Coniin, toxikologisches Studium des 1423.  
Copaivabalsam, Prüfung von 1354.  
Corydalis cava, Alkaloide von 1423.  
Cotarnin 1423; Formel des 1424.  
Cotarnincyamid als Pseudosalz 1424.  
Cottonöl, Aufklärung der Halphen-schen Farbreaktion zur Identifizierung des 752.  
Cottonseed-Ölindustrie in Amerika 750.  
Crotonaldehyd, Kondensation des mit Isobutyraldehyd 773; Einwirkung des mit Aldol auf Phenylhydrazin 1640.  
Crurin, Zusammensetzung des 1539.  
Cumaranon, Synthesen des und seiner Homologen aus Phenoxyessigsäuren 1447.  
Cumarine, gebromte und Derivate 1512.  
Cumaron, Aufspaltung des 1447.  
Cumarone, Vorkommen homologer im Teer 1443.  
Cumarongruppe 1440.  
Cumaronharz 949.  
Cumaronreihe, Synthesen und Abbaureaktionen in der 1443.  
Cupren, Bildung des bei der Einwirkung von Kupfer auf Acetylen 291.  
Cuprisulfat, Reaktionen von Magnesium, Zink und Eisen mit Lösungen von 484.  
Cuprochlorid, Einwirkung von Acetylen auf in einer Lösung von Chlorkalium aufgelöstes 483; kristallisierte Verbindungen des Acetylens mit demselben und Chlorkalium 483.  
Cuproverbindungen, Reaktion von mit Diazoniumsalzen 1608.  
Curangin, das Glucosid von Curanga amara Juss. 1388.  
Cyan, Einwirkung von auf aromatische Amine 995.  
Cyanacetamid, Kondensation des mit Chloroform 1529; Einwirkung von Äthoxymethylenacetessigester auf 1530.  
Cyanalkalien, Darstellung der aus den bei der Gewinnung von Ferrocyanverbindungen aus Gasreinigungsmasse zurückbleibenden Mutterlaugen 303; Darstellung von aus Formamid bzw. Ammoniumformiaten 303.  
Cyanamidsalze, Darstellung von 307.  
Cyanbenzylchlorid, p- 1156.  
Cyancampher, Derivate des 1310.  
Cyanessigester, Wirkung von Ketonen auf 878.  
Cyanessigsäureäthylester, Einwirkung der acylierten auf Diazobenzol- und Tetrazodiphenylchlorid 1609.  
Cyannatrium, Herstellung nahezu soda-freien 303.  
Cyanprodukte, Gewinnung von aus Gasen der trockenen Destillation 303.  
Cyansäuren 878.  
Cyanselenverbindungen 302.  
Cyanwasserstoffsäure, Einwirkung von auf Ketpinsäureester 880.  
Cyan- und Rhodanverbindungen, zusammengesetzte 309.  
Cyklocitral, Darstellung von aus Citral und Cyanessigsäure 1235.  
Cyklocitralreihe, Verbindungen der 1249.  
Cyklogeraniumsäure, Konstitution der  $\alpha$ - 648.  
Cyklopentadien, Ketonreaktionen bei dem 563; Derivate des 1011.  
Cyklopentadiendibromide 571.  
Cymol 949.

- Cystin**, Auffindung, Bestimmung und Veränderungen des in Schmutzwässern 875; Prüfung der Schmutzwässer auf 876.
- Cytisin**, Verhalten des zu Phenylsenföl 1426; und seine Alkylderivate 1425.
- Damascenin**, Bestandteil der Samen von *Nigella Damascena* L. 1426.
- Dämpfe**, rote, Verhalten ihrer thermischen Leitfähigkeit in Beziehung zu Änderungen der Temperatur und des Druckes 8; Lösungsvermögen von 127.
- Dampf**, thermodynamisches Potential des überhitzten 7.
- Dampfdichtebestimmung** unter vermindertem Druck 5; allgemein verwendbares Verfahren unter beliebigem Druck 141.
- Dampfdruck** binärer Flüssigkeitsgemische 23; von wässrig-alkoholischen Salzlösungen 23.
- Dampfdrucke**, Theorie der 22; Beziehungen in Gemischen zweier Flüssigkeiten 24; binärer und ternärer Gemische 25.
- Dampfrohrkühler** 163.
- Dampfspannungen** von Benzolkörpern 923.
- Datura Stramonium**, Alkaloidgehalt der Blätter von 1410.
- Degras**, Sodöl und Wollfett, Unterscheidung 717.
- Dehydracetsäure** 1509.
- Delphinium consolida**, Farbstoff der Blüten von 1364.
- Denaturierungs-Holzgeist**, Vergleich der deutschen und englischen Vorschriften für 582.
- Desinfektionsmittel**, Darstellung von 767; pyridinhaltiges 1521.
- Desoxalsäureester**, Kristallform des 714.
- Desoxybenzoinbenzalaniline** 1260.
- Desoxyheteroxanthin** 902.
- Destillationsapparate** 762.
- Dextrin** 828; Bestimmung der Zuckerarten in Gegenwart von 811; Erhöhung der Löslichkeit von 837; Nachweis von in Kakao und Schokolade und Bestimmung des Dextrins durch Polarisation 839.
- Dextrose**, Überführung der Holzfaser in 809; Anwesenheit von in Rübenblättern 810.
- Diacetbernsteinsäureester**, Darstellung von Pyrazolderivaten aus Azokombinationen des 1481.
- Diacetylacetone**, Orcinoderivate des 1510.
- Diacetyloxyl**, Darstellung des und seiner Derivate 1463.
- Diäthylamidooxybenzylbenzoesäure**, Umwandlung der in Diäthylamidooxyanthrachinonsulfosäure 1296.
- Diäthylanilin**, Einwirkung von Bromcyan auf 1012; Kondensationsprodukte des mit Dichlorphthalsäureanhydrid 1186.
- Diäthylcomenat** 1511.
- Diäthylhydroxylamin** 856.
- Diäthylperoxyd** 604.
- Diäthyltartrat**, Acetyl- und Phenacetyl-derivate des 1213.
- Dialkylamidodichloranthrachinone**, Darstellung von 1291.
- Dialphyläthylendiamin**, Nitroderivate, Nitrate und Mercurichloride des 1060.
- Dialphylidiamidoanthrachinone**, Überführung von in Halogenderivate 1294; Darstellung von Halogenderivaten der 1295; Darstellung von Nitroderivaten der 1295.
- Diamidoanthrachinone**, Darstellung halogensubstituierter 1292; Darstellung von Farbstoffen aus den Halogenderivaten der 1292.
- Diamidoanthrarufindisulfosäure**, Darstellung von 1299.
- Diamidochryszindisulfosäure** 1299.
- Diamidodioxyanthrachinonmonosulfosäuren**, Darstellung von 1299.
- Diamidodioxynaphtalin**, Darstellung von 1112.
- Diamidooxyanthrachinone**, Darstellung von 1299.
- Diamidostilben**, Darstellung von p- 1059.
- Diamine**, normale und primäre, Veränderlichkeit der Flüchtigkeit in der Reihe der 859.
- Diaminohexan**, 1,6-, Synthese des aus Korksäure 860.
- Diaminooctan**, 1,8-, Synthese des aus dem Azid der Sebacinsäure 862.
- Diaminopropan**, 1,3-, Synthese des aus Glutarsäure 860.
- Diaminovaleriansäure**, Synthese der  $\alpha\delta$ - 872.
- Diantipyrimethan**, Verbindungen des 1487.
- Diastaseachroodextrin** 836.
- Diastasen**, anorganische 139.
- Diatomeenwachs** und Erdöl 538.
- Diazine** 1574.
- Diazoamidobenzol**, Metallverbindungen des 1610.
- Diazoamidobenzoldisulfosäure**, zwei isomere Formen der 1611.
- Diazoamidoverbindungen** 1597.
- Diazobenzol**, Einwirkung von auf Nitromethan 1608; Beziehung des zu Azobenzol 1614; Einwirkung von auf Phenol 1618.

- Diazobenzolchlorid, Einwirkung von auf alkalische Nitrosophenollösungen 1078; Verhalten der  $\alpha$ -Methyltetronsäure gegen 1664.
- Diazobenzolnitrat, Bildung von aus Nitrosophenylhydrazin 1603.
- Diazobenzolsulfonsaures Natrium, p, Reaktion mit Eisencystinat, das in Schmutzwässern enthalten ist 876.
- Diazocoffein 917.
- Diaoessigester, Polymerisationsprodukte aus 909.
- DiazoFarbstoffe, Darstellung von aus Amidoammoniumbasen 1626.
- Diazoguanidin, sogenanntes 915.
- Diazohaloide, Natur der 1601.
- Diazohydrate und Diazoniumhydrate 1600.
- Diazohydrazide und Bisdiazotetrazone 1665.
- Diazomethan, Einwirkung des auf  $\beta$ -Arylhydroxylamine 984; Einwirkung von auf Pikrylacetat 1473; Pyrazolderivate des und der Olefinmonocarbonsäuren 1473; Anlagerung von an Citraconsäure und Mesaconsäure 1475.
- Diazoniumcyanide und Syndiazocyanide 1603.
- Diazoniumhydrate und Diazohydrate 1600.
- Diazoniumsalze, Spaltung der 1607; Reaktion von mit Cuproverbindungen 1608.
- Diazosalze, arylthiosulfonsaure und arylsulfinsäure 1604.
- Diazotierung, Ersatz einer Nitrogruppe während der 1599.
- Diazotierungsprozeß 1598.
- Diazoverbindungen 909, 1597; Nomenklatur der 1597.
- Diazoxyessigsäure 914.
- Dibenzolazodinaphtholmethan 1622.
- Dibenzoyläthylene, stereoisomere symmetrische 1266.
- Dibenzoylbernsteinsäureäthylester, Absorptionskurven der 1211.
- Dibenzoylfumarsäureester, Umlagerung des Dibenzoylmaleinsäureesters in 1211.
- Dibenzoylhydrazin, seine Metallverbindungen und seine Überführung in Azodibenzoyl 1652.
- Dibenzoylmaleinsäureester, Umlagerung in Dibenzoylfumarsäureester 1211.
- Dibenzylhydrazine, as- 1649.
- Dibenzylketonbenzalaniline 1260.
- Dibrombenzylcyanamid, Konstitution des 1017.
- Dibrombutantetracarbonsäureester 716.
- Dibromcampher, Einwirkung von rauchender Salpetersäure auf 1310.
- Dibromnaphthochinon, malonesterartige Derivate des 1232.
- Dibromoxymesitylalkohol, Kristallformen des Methyläthers des 932.
- Dibromtriacetonamin, Einwirkung von Aminen auf 1450.
- Dicarbonssäure, Synthese einer gesättigten bicyklischen 1188.
- Dicarbonssäuren, Umlagerung gefärbter ungesättigter in ihre farblosen Stereoisomeren 1199.
- Dichlorbenzidin, oo-, Darstellung 1058.
- Dichlorhexamethylen, Refraktion und magnetische Rotation des 558.
- Dichlornaphthochinon, Malonesterderivate des 1281.
- Dichloroxybenzoessäuren 1166.
- Dichlorphthalsäure, technische 1191.
- Dichlorphthalsäureanhydrid, Kondensationsprodukte des mit Diäthylanilin 1186.
- Dichlorphthalsäuren 1185.
- Dichlorpyridin, Bildung des 1523.
- Dichlorstyrole und Acetylene 958.
- Dichte, Bestimmung mit der Mohrschen Wage 140; Apparat zur Bestimmung derselben und der Masse minimaler Mengen eines festen Körpers 151.
- Dicrotonsäure 686.
- Didym, mikrochemische Untersuchungen über 340.
- Dielektrika, Verhalten flüssiger beim Durchgang eines elektrischen Stromes 77; Funkenpotentiale in festen und flüssigen 78.
- Dielektrizitätskonstanten reiner Flüssigkeiten 77.
- Diffusion von Gasen und Flüssigkeiten 9; von Luft durch Wasser und eine barometrische Methode 9.
- Diffusion verschiedener Körper, Einfluß einer tierischen Membran auf die 520.
- Digitalis, Bestandteil der und ihr chemisch-toxikologischer Nachweis 1388.
- Dihydrocollidindicarbonsäureester, Hantzsche Synthese des 697.
- Dihydrosoindol 1459.
- Dihydrotetrazin 1595.
- Dihydroxylate 202.
- Dihydroxystearinsäure, Produkte der Einwirkung von geschmolzenem Kali auf 664.
- Diisopropyl und Diisobutyl, Dampfdruck, spezifisches Volumen und kritische Konstanten des 537.
- Dijoddinaphtyl und Derivate 965.
- Dijodisonicotinsäure, Bildung der 1523.
- Diketobutyrolacton, Phenylhydrazon des 1663.
- Diketone 1264; Acetyldioxime der  $\alpha$ -785; cyclische  $\beta$ - 1264.

- Dimercuriammoniumjodid, wasserfreies, amorphes und kristallisiertes 493.  
 Dimethoxyphenanthren, 2,3-, Synthese von 1113; 3,4-, Nachweis der Identität des mit Dimethylmorphol 1113.  
 Dimethylacrylsäureäthylester, Konstitution seiner Nitroderivate 640.  
 Dimethyläpfelsäure, symmetrische,  $\beta$ -Lacton der 690.  
 Dimethyläthylcarbinolchloral 770.  
 Dimethyläthylene, geometrisch-isomere symmetrische, aus der Tiglinsäure und Angelikasäure 556; ihre Bromderivate und  $\beta$ -gebromten Monocarbonsäuren 556.  
 Dimethylamidobenzaldehydsulfosäure, Darstellung von 1234.  
 Dimethylamidophenyldimethylpyrazolon, Darstellung von 1488.  
 Dimethylanilin, Einwirkung von Bromcyan auf 1012.  
 Dimethylbenzoin, Kristallformen des Methyläthers des 932.  
 Dimethylchinol, 2,4- 988.  
 Dimethylcyantricarballysäureester, Synthese des  $\alpha\alpha$ - 711.  
 Dimethylidiacetylacetone 1510.  
 Dimethylenimin 856.  
 Dimethylglutaconsäure, Synthese der  $\alpha\alpha$ - 686.  
 Dimethylglutolactonsäuren,  $\alpha\beta$ - 676.  
 Dimethylmorphol, Synthese von 1112; Nachweis seiner Identität mit 3,4-Dimethoxyphenanthren 1113.  
 Dimethyloxypropionaldehyd, Einwirkung von Kali auf 777.  
 Dimethylphenylhydroxylamin, 2,4- 988.  
 Dimethylphloroglucin, Stellungsnachweis im Methyläther des 1118; Äther des 1119.  
 Dimethylpiperidin, Reaktion des mit Halogenen 1453.  
 Dimethylpropandiol, Einwirkung von Schwefelsäure auf 588.  
 Dimethylsulfat als Alkylierungsmittel 616.  
 Dimethyltricarballysäure, Synthese der  $\alpha\alpha$ - 711.  
 Dimethyltrimethylen, Einwirkung des Broms auf 557.  
 Dinaphtylamin, Darstellung des und seiner Derivate 1017.  
 Dinaphtylbenzidin,  $\alpha$ -, Einwirkung von Tetramethyldiamidobenzophenon auf 1061.  
 Dinitroanthrachinon, Darstellung blauer beizenfärbender Farbstoffe aus 1289; Darstellung seiner Derivate 1289.  
 Dinitroanthrachinone, Darstellung von stickstoffhaltigen alkalischen Farbstoffen aus 1296.  
 Dinitroanthraflavinsäure, Darstellung von 1300.  
 Dinitrochlorbenzoesäure, Darstellung einer neuen 1145.  
 Dinitrochlorbenzol, Darstellung von symmetrischem 976; Darstellung eines Kondensationsproduktes des mit p-Amidodimethylanilinthiosulfosäure 1055.  
 Dinitrodijodäthylen und Nitrotrijodäthylen 578.  
 Dinitromethyltoluidine, isomere 1009.  
 Dinitrosodinaphtolmethan 1622.  
 Dinitrosotoluol, o-, Nitroderivate von 967.  
 Dinitrosoxytol, o-, Nitroderivate von 967.  
 Dinitrostilbendisulfosäure, Darstellung der aus p-Nitrotoluolsulfosäure 981.  
 Dioxyflavon 1516.  
 Dioxynaphtochinolin, Darstellung von 1543; Darstellung basischer Farbstoffe aus demselben und den Nitrosoverbindungen tertiärer und sekundärer aromatischer Amine 1543.  
 Diphenyläthylendiamin, Nitroderivate, Nitrate und Mercurichloride des 1060.  
 Diphenylamin, Darstellung zweier Derivate des 1014.  
 Diphenylcarbaid als ein sehr empfindliches Reagens auf einige Metallverbindungen 356, 1653; symmetrisches 1654.  
 Diphenylcarbazon, organo-metallische Verbindungen des 1654; Färbeseigenschaften des 1656.  
 Diphenylmethan, Synthese von Homologen desselben durch Oxydation von Toluol und seinen Homologen 947.  
 Diphenylmethanderivate, Darstellung von 1059.  
 Diphenylmethanol, Oxyd des 1126.  
 Diphenylmethanreihe, gefärbte Schwefelverbindungen der 1215; Thioderivate der 1520.  
 Diphenylnaphtylmethanfarbstoffe 1133.  
 Diphenylnaphtylmethanreihe, Darstellung von Säurefarbstoffen der 1134.  
 Diphenylnitrophenol 1093.  
 Dirhodanatodiäthylendiaminchromsalze, Nitriladditionen an 907.  
 Disazofarbstoffe, Darstellung orange-farbener, substantiver mittels Nitrom-phenylendiamin oder Nitrotoluylendiamin 1628; Darstellung von aus  $\alpha, \alpha'$ -Naphtylendiamin- $\beta$ -sulfosäure 1629; Darstellung schwarzer unter Verwendung von Amidophenyl- $\beta$ -naphtylaminsulfosäuren 1630; Darstellung primärer unter Verwendung von Amidonaphtoldisulfosäure K und Pikraminsäure 1630; Darstellung beizenziehender sekundärer 1631; für

- Wolle 1631; Darstellung schwarzer primärer aus  $\alpha_1\alpha_2$ -Amidonaphtolsulfosäure 1631; Darstellung schwarzer aus  $\alpha_1\alpha_2$ -Amidonaphtol- $\alpha_2$ -sulfosäure 1632; Darstellung beizenfärbender primärer aus  $\alpha_1\alpha_2$ -Amidonaphtol- $\alpha_2$ -sulfosäure 1633; Darstellung violetter bis roter 1633; Darstellung primärer aus  $\alpha_1\alpha_2$ -Amidonaphtol- $\beta_2\alpha_2$ -disulfosäure 1633; Darstellung von primären 1634.
- Dispersion 43.
- Dissoziation der gelösten Körper 25, 928; verdünnten Lösungen beim Gefrierpunkt 81; komplexer Dissoziation gegebener Konzentration, Berechnung derselben und das umgekehrte Problem 83.
- Dissoziationsgrad saurer Salze, Beziehungen zu ihrem Geschmack 26; und Dissoziationsgleichgewicht stark dissoziierter Elektrolyte 81, 82.
- Dissoziationskonstanten sehr schwacher Säuren 87.
- Dissoziationstheorie, Verwendbarkeit derselben bei der Elektrolyse wässriger Lösungen, welche zwei Elektrolyte mit einem gemeinschaftlichen Ion enthalten 84; Vorlesungsexperimente zur Demonstration derselben und der Gesetze über die Geschwindigkeit und das Gleichgewicht von chemischen Umwandlungen 180.
- Disulfittfarben 1359.
- Disulfone 796; Tri- und Tetrasulfone, Beweglichkeit der Wasserstoffatome in den 797; des Acetophenons und Benzophenons 1270.
- Dithiobenzoylacetone, Einwirkung von Hydroxylamin und Phenylhydrazin auf 1482.
- Dithiokohlensäureester, Hydrazone der 1661.
- Dixenylamin, diamidiertes 1061.
- Djuwan-Tube-See, Analyse des 356.
- Doppeljodide von Quecksilber und Kalium 494.
- Doppelselenate vom Typus  $R_2M(SeO_4)_2 \cdot 6H_2O$ , Kristallformen 225.
- Dormiol, neues Schlafmittel 770.
- Drehung 48; optisch-aktiver Verbindungen, Einfluß der Lösungsmittel auf die 704.
- Dreiecke für Tiegel und Schalen 175.
- Druckerei 1355.
- Druckfarben, Prüfung von auf Lichtechtheit 1355.
- Druckpumpen 156.
- Dulcin, Nachweis und Bestimmung des in Nahrungsmitteln 1074.
- Dulcit, Vorkommen des in der Rinde von *Evonymus atropurpureus* 594.
- Dulong und Petit, Ausdehnung des Gesetzes von 2.
- Dynamit, Darstellung von 614.
- Dypnon, Einwirkung von Ätzkali auf 1262.
- Ebonit, Ersatzmaterial für 766.
- Echinopsin, neues kristallisiertes Alkaloid 1427.
- Echinus esculentus, Farbstoff von 1864.
- Edelmetalle, Gewinnung von aus Erzen 503.
- Edestin, Stoffwechselversuche mit 1890.
- Ehrliche Diazoreaktion 894.
- Eichung von Gewichten, Methode zur 140.
- Eidotter, Proteide des 1887.
- Eier, Konservierung von 1687.
- Eieralbumin, Unterscheidungsmerkmal desselben, der Serine und der Seroglobuline 1685.
- Eiereiweiß, Eisenbestandteile des 1886.
- Eisen 403; Bestimmung von Schwefelsäure in Gegenwart des 355; Erzeugung des bei den Naturvölkern Afrikas 403; Normalen aus dem Bogenspektrum des 405; Veränderung des Widerstandes im, durch Magnetisierung erzeugte 405; Revision des Atomgewichtes von 405; Beeinflussung der thermoelektrischen Eigenschaften des durch Torsion 406; wechselseitige Beziehungen mit Phosphor und Kohlenstoff, wenn sie zusammen im Gußeisen und Stahl vorhanden sind 407; Lösungstheorie von 409, 410; Lösungstheorie in bezug auf kohlenstoffhaltiges 411; Einfluß des Kupfers auf 412; Selenide des 420; Darstellung von Phosphiden des 422; Bestimmung des im hochprozentigen Ferrum oxydatum saccharatum 422; Darstellung eines Ersatzstoffes für 1385; und Eisenlegierungen, Versilbern von, besonders von Ferronickel, Nickelstahl u. dgl. 412; und Nickel, elektrolytische Abscheidung von aus den Lösungen ihrer Sulfate 404; und Nickel, allotrope Umwandlungen der Legierungen von 411; und Nickel, Trennung von mit Ammoniak 414; und Stahl, Thermochemie von 406; und Stahl vom Standpunkt der Phasenlehre 408, 410; und Wasserstoff 407.
- Eisenchlorid, organische Lösungen des 418; Wasser, Salmiak, Gleichgewichtstudien über das System von 418.
- Eisenchlorür und -bromür, Einwirkung von Ammoniak auf 418.
- Eisencystinat, Reaktion des p-diazobenzolsulfonsauren Natriums mit demselben in Schmutzwässern 876.

- Eisenhaltige Schwefelsäure, Elektrolyse verdünnter 404.
- Eisenhochöfen, entschwefelnde Kraft von Kalk und Magnesia in 403.
- Eisen-Kohlenstofflegierungen, Theorie der nach Osmond und Roberts-Austen 408.
- Eisenoxyd, lösliche Alkalisalze desselben und der Eisensäure 416.
- Eisenoxydsulfat, Darstellung von aus Schwefelkies 420.
- Eisenoxydsulfocarbonat. Anwesenheit von im Rhonewasser 762.
- Eisenpentacyanverbindungen 420.
- Eisenpräparate, Verunreinigungen in officinellen 418.
- Eisensilicid, Anwesenheit des im industriellen Ferrosilicium 422.
- Eisenverbindung der blutdrucksteigernden Substanz der Nebennieren 1733.
- Eiskalorimeter, Bunsens 153.
- Eiweiß, Verteilung des Stickstoffs im Molekül des 1670; Bildung des in der Pflanze 1671; Zerfall und Bildung des in der Pflanze 1672; Einfluß von stickstoffhaltiger Substanz und des Trocknens auf seine Koagulierbarkeit 1676; Salicylsulfosäure als Reagens 1677; Verwendung der Phosphorwolframsäure bei Bestimmung der Spaltungsprodukte des 1677; Modifikation der Bestimmung des nach Ritthausen 1677; erste Spaltungsprodukte des bei Einwirkung von Alkali 1680; fermentative Spaltung des und Ammoniakbildung in der Leber 1680; Gewinnung von entfärbtem aus Blut 1703.
- Eiweißfällende Wirkung des Chloroforms 1675.
- Eiweißkörper 1667; der Kaltblütermuskeln und ihre Beziehung zur Wärmestarre 1669; Untersuchung des Bence-Jonesschen 1670; Verhalten der zu Alkaloidreagenzien 1676; Darstellung von Körpern, welche die denselben gemeinsamen Reaktionen zeigen 1677.
- Eiweißpräparate 1702; Darstellung löslicher aus Fleisch, Fleischmehl oder eiweißreichen Pflanzenstoffen 1703; Keimgehalt der 1703.
- Eiweißstickstoff, Bestimmung des in pflanzlichen Substanzen 1678.
- Eiweißstoff, Darstellung eines hochprozentigen aus Raps 1703.
- Eiweißstoffe 1666; Rückbildung der aus ihren Zerfallsprodukten 1672; Umsatz der in der lebenden Pflanze 1672; Produktion im Magensaft unlöslicher 1673; Bestimmung der resorbierbaren in Futtermitteln 1678; Spaltung und Umwandlungsprodukte der 1679; Gewinnung von aus Hefe 1704.
- Elaidsäureanhydrid 646.
- Elektrische Apparate 165.
- Elektrische Entladungen, chemische Wirkungen der 53.
- Elektrische Öfen, besonders für die Darstellung von Calciumcarbid 169.
- Elektrische Strahlungen, Empfindlichkeit von Substanzen gegen 78.
- Elektrische Synthese von organischen Substanzen 573.
- Elektrische Widerstände 75; Herstellung von 166.
- Elektrischer Widerstand von dünnen, durch Kathodenentladung niedergeschlagenen Schichten 78.
- Elektroanalyse 143; Analyseeinrichtung für 143; Anwendung von Netzelektroden 144.
- Elektrochemie 74, 90, 114; Vorlesungsversuche über 183.
- Elektroden, umkehrbare, zweiter Art mit gemischten Depolarisatoren 107.
- Elektrodenflächen, Bestimmung der Stromverteilung auf 115.
- Elektrodenpotentiale 103.
- Elektrokapillare Erscheinungen, Theorie der 99; in Mischungen und die elektrokapillare Viscosität 99; Natur derselben und ihre Beziehung zu den Potentialdifferenzen zwischen Lösungen 97.
- Elektrokapillarfunktion wässriger Lösungen 98.
- Elektrolyse 114; ohne Elektroden 114; Nebenreaktionen bei der 114; einer Mischung von Kupfersulfat und Schwefelsäure. Entwicklung des Wasserstoffs bei derselben und die Konzentration an den Elektroden in einer Lösung 115; durch semipermeable Membranen 116; von Metallsalzlösungen in organischen Lösungsmitteln 118; Nebenreaktionen bei der 118; geschmolzener Salze 122, 123, 124; geschmolzener Salze, Demonstration der 183.
- Elektrolyte, Dissoziationsgrad und Dissoziationsgleichgewicht stark dissoziierter 81, 82; Erniedrigung des Gefrierpunktes durch Gemische von 19; Erniedrigung des Gefrierpunktes in wässrigen Lösungen von 20; graphische Darstellung der Gefrierpunkterniedrigungen von 20; Theorie der Rotation derselben durch magnetische Felder 74; Widerstand strömender 75; Einfluß auf deren Leitvermögen durch Nichteletrolyte 88; Ströme, die vollständig in denselben verlaufen 114.



- Elektrolytische Abscheidung von Metallen aus nichtwässerigen Lösungen 118.
- Elektrolytische Apparate, Gasabzugseinrichtung für 169.
- Elektrolytische Bleichapparate 120.
- Elektrolytische Leitung in Gasen beim kritischen Punkt 76.
- Elektrolytische Metallfällung unter Anwendung von Elektroden aus Platindrahtgewebe 144.
- Elektrolytische Oxydation organischer Substanzen mit Chromsäure 529; von Alkoholen 580.
- Elektrolytische Reduktion schwer reduzierbarer Substanzen in schwefelsaurer Lösung 119, 532.
- Elektrolytische Reduktionen, Reaktionsgeschwindigkeit bei 138.
- Elektrolytische Reduktionsprozesse 119; Verfolgung derselben durch Messung des an der Kathode unbenutzt entweichenden Wasserstoffs 119.
- Elektrolytische Synthese von organischen Substanzen 526.
- Elektrolytische Zelle zum Gleichrichten von Wechselströmen 168.
- Elektrolytische Zellen, Topf zur Aufnahme von flüssigem Elektrodenmaterial 169.
- Elektrolytischer Platinofen 169.
- Elektromagnetisches Aufbereitungsprinzip 165.
- Elektromotorische Kräfte 90; Änderung der im magnetischen Felde 90.
- Elektromotorische Kraft durch Magnetisieren 90; und osmotischer Druck 94; neue Brücke zur Bestimmung der mit Hilfe eines Lippmannschen Kapillarelektrometers 168.
- Elektromotorische Wirksamkeit der elementaren Gase 100.
- Elektromotorisches Verhalten von Stoffen mit mehreren Oxydationsstufen 109.
- Elektronentheorie 68, 71; der Metalle 74.
- Elektrostriktion der Ionen in organischen Lösungsmitteln 89.
- Elementaranalyse, Absorptionsapparat für die organische 534.
- Elemente, Namen der chemischen, die ihren internationalen und nationalen Siegeln zugrunde liegen 1; Ausgestaltung des periodischen Systems der chemischen Elemente 3; Veränderung der chemischen Eigenschaften einiger durch sehr geringe Zusätze fremder Stoffe 3.
- Embelliasäure 1402.
- Emodine, Wirkung der als Abführmittel 1302.
- Energie, Verteilung von molekularer 2; freie und physikochemisches Gleichgewicht. Entwicklung und Anwendung einer allgemeinen Gleichung für 42.
- Enthaarungsmittel 1382.
- Entwicklungsvorgang, Silberkeimvortrag beim 58.
- Enzym, eiweißspaltendes der gekeimten Gerste 1730; proteolytisches und eiweißkoagulierendes in keimender Gerste 1731; proteolytisches, des Malzes. Einfluß der Phosphate auf das 1732.
- Enzyme 1708; Bildung von bei den Alkoholgärungspilzen als verwertbares Artmerkmal 1709; Empfindlichkeit der 1709; welche Kohlehydrate spalten 1710; diastatische. Verteilung der in der Kartoffelpflanze 1717; welche Tannin, Glucoside und Glyceride spalten 1722; oxydierende und reduzierende 1724; proteolytische 1726; im Käse 1729.
- Eosinmethylenblau 1557.
- Epicarpin 1103.
- Epichlorhydrin, Einwirkung von Kalilauge auf in Gegenwart von Alkoholen 604.
- Epinephrin 1733.
- Erbium, Bestimmung seines spezifischen Gewichtes 339; mikrochemische Untersuchungen über 840.
- Erdalkalicarbonate, Löslichkeit der in kohlen säurehaltigem Wasser 390.
- Erdalkalimetalle, Haloidsalze der und ihre Verbindungen mit Fructose 812.
- Erden, Trennung der seltenen 338; Fraktionierung einiger seltenen 339; neue Spektren der seltenen 339; direkte Vereinigung des Stickstoffs und des Wasserstoffs mit den Metallen der seltenen 340; alkalische. Anormale Gefrierpunkterscheinungen, die durch die Chloride und Bromide derselben hervorgerufen werden 389.
- Erdmetalle, Stellung der seltenen im periodischen System 337.
- Erdöl, Geschichte der Bildung und Zusammensetzung des 538; Zusammenhang des mit dem Diatomeenwachs 538; russische Industrie des am Anfang unseres Jahrhunderts 541; organische Basen des russischen 1520.
- Erdöle, galizische, rumänische 541.
- Erstarrungsgeschwindigkeit und Viscosität unterkühlter Flüssigkeiten 12.
- Erstarrungs- und Umwandlungserscheinungen optischer Antipoden 49.
- Erysimum, Gewinnung eines Glycosides aus den Samen des 1389.

- Erythrit in Trentepohlia Jolithus 592; partielle Synthese des 1- 592; Oxydation des durch das Sorbosebakterium 804.
- Erythrose, Bildung von 804; Wasserstoffanlagerung an und Bereitung des d-Erythrits 804.
- Erze, Rösten von 348.
- Essengasanalyse, Apparate zur 149.
- Essige, acidimetrische Bestimmung der 631.
- Essigsäure, Fabrikation derselben und des Acetons 630; Bestimmung der 631; Bestimmung der im rohen Calciumacetat 631; Bildung von in Milch durch Milchsäurebakterien 732.
- Essigsäureanhydrid, Einwirkung von auf tricarballoylaures Natrium bei Gegenwart von Benzaldehyd 1205; Oxydation in Gegenwart von 1221; Einwirkung des und der Schwefelsäure auf Chinone 1273.
- Essigsäureester des Phenols, p-Kresols und Thymols. Umwandlung des in die Benzoesäureester 1137.
- Ester 603.
- Esterbildung, Geschwindigkeit der aus Benzoylchlorid und aliphatischen Alkoholen 1137.
- Eudiometer 149.
- Eugenol, Saft und Propylbrenzkatechin 1107; Darstellung monomolekularer Säurederivate des 1111.
- Euxanthinsäure 1519.
- Explosivkörper, Elemente der Theorie der 137.
- Explosivstoffe 615.
- Extraktionsapparate 162.
- Exsiccatorinsatz 175.
- Exsiccatoren 162.
- Färberei 1355.
- Färbetheorien 1355.
- Fäulnis, Untersuchungen über 1680.
- Farbbasen, Umwandlung von in Pseudoammoniumhydrate, -cyanide und -sulfonsäuren 1356; Fällbarkeit von durch Ammoniumpersulfat 1359.
- Farbenphotographie, der „Joly“-Prozeß 60.
- Farbenreaktion des Alkohols 579.
- Farbenindustrie, Fortschritte auf dem Gebiete derselben, der Färberei und der Druckerei 1357.
- Farblacke, Darstellung roter mittels des durch Kombination von  $\beta_1$ -Naphthylamin- $\alpha_1$ -sulfosäure und  $\beta$ -Naphthol erhaltenen Azofarbstoffs 1627.
- Farbstoff, alkalibeständiger blauer von spezieller Konstitution 1133; aus Birkenrinde 1359; grüner, von Amanita muscaria 1359; Darstellung eines blauen, schwefelhaltigen 1565; Darstellung eines schwarzen aus  $\alpha, \alpha$ -Dinitronaphtalin 1574; für Wolle 1628.
- Farbstoffe aus o-Chlormonoäthyl-p-amido-m-toluylaldehyd 1128; Verbindungen der mit saurem Chromophor mit Fuchsin 1131; Verbindungen von sauren mit basischem Chromophor mit Fuchsin 1131; mit sauren Funktionen 1132; Darstellung von durch Kondensation von Anthrachinon und Anthrachinonderivaten mit Resorcin 1288; Darstellung substantiver brauner 1278; alkalische, stickstoffhaltige. Darstellung von aus Dinitroanthrachinonen 1296; natürlich vorkommende 1355; Theorie der 1355; unbekannter Konstitution 1355; Bestimmung des Einflusses der Stellung verschiedener chromogener Gruppen im Molekül auf die Nuance und die Eigenschaften der 1357; neue mit sauren Eigenschaften 1357; neue, und ihre Anwendung zum Färben 1357; Kombination basischer mit sauren 1358; substantive 1358; substantive. Erhöhung ihrer Säureeigenschaft durch Solidogen A 1359; Tränkung der mit leicht schmelzbaren Stoffen wie Paraffin u. dgl. 1369; Darstellung schwefelhaltiger substantiver 1558, 1559; Darstellung direkt färbender, schwefelhaltiger aus m-Amidooxyverbindungen der Benzolreihe bzw. aus den entsprechenden Nitroverbindungen 1559; Darstellung schwefelhaltiger 1559; Darstellung von braunen schwefelhaltigen aus Polynitroderivaten der Oxydialphylamine 1561; Darstellung blauer, schwefelhaltiger, direkt färbender 1563; Darstellung substantiver, schwarzer, Baumwolle direkt färbender 1569; Darstellung blauer, basischer, wasserlöslicher 1588; elektrolytische Darstellung neuer 1589; Darstellung von aus Diazoverbindungen und Zuckerarten 1610; Darstellung von Zwischenprodukten, welche bei ihrer Bildung aus aromatischen Diazokörpern und Zuckerarten bei Gegenwart von Alkali auftreten 1610; Einfluß der Stellung verschiedener Chromophore im Molekül auf ihre Nuance und Eigenschaften 1612; Darstellung substantiver mittels Nitro-m-phenyldiamin bzw. Nitro-m-toluyldiamin 1628; der Stilbengruppe 1636; Erzeugung von Bunteffekten mittels basischer auf Azofarbengrund 1637.
- Federquerschhahn 172.

- Felle, Färben von mit Blaubolz 1372.  
 Fenchon 1314.  
 Ferment, lipolytisches, in der Ascites-  
 flüssigkeit eines Menschen 1709; di-  
 astatisches 1718; Aldehyde oxydieren-  
 des der Leber und der Nebenniere 1724.  
 Fermente 1708; Bestimmung der Wirk-  
 samkeit ihrer Lösungen 1709; che-  
 mische. Physiologische Funktion der-  
 selben und der Enzyme im Leben  
 der Pflanze 1709.  
 Ferricyanid, Oxydation durch Wasser-  
 stoffabspaltung mittels des 1312.  
 Ferrisalicylat als Indicator der Acidi-  
 metrie 146.  
 Ferrocyanalalkalien, Darstellung von aus  
 den bei der Gewinnung von Ferro-  
 cyanverbindungen aus Gasreinigungsmasse  
 zurückbleibenden Mutterlaugen  
 303.  
 Ferrocyanwasserstoffsäure 304.  
 Ferroisen, relativer Wert der Mitscher-  
 lich- und der Flußsäuremethode zur  
 Bestimmung von 412.  
 Ferrojodid 419.  
 Ferrosilicium, Analyse desselben und  
 des Siliciumspiegeleisens 314.  
 Fersan, phosphorhaltiges Nähr- und  
 Kräftigungsmittel 1702.  
 Feste Lösungen 1098; und Mischungen  
 31; und isomorphe Mischungen von  
 gesättigten und ungesättigten Ver-  
 bindungen mit offener Kette 31; in  
 Mischungen dreier Substanzen 32.  
 Fett, Bestimmung des in fein gepul-  
 verten Substanzen, besonders in Kakao  
 723; Gewinnung der Rückstände von  
 aus Entfärbungspulvern 725.  
 Fettaromatische Azo- und Disazokom-  
 binationen des Paraphenylendiamins  
 1613.  
 Fette, Bestimmung ihrer spezifischen  
 Wärme 717; schnelle Bestimmung  
 ihrer Jodzahl 720; Verseifungsge-  
 schwindigkeit und Resorptionsfähig-  
 keit einiger zur Nahrung dienender  
 722; Ranzidität der 722; Einwirkung  
 von Natriumalkoholat auf 722; Spal-  
 tung und Zersetzung derselben und  
 der Fettsäuren im Boden und in  
 Nährflüssigkeiten 722; und Öle, re-  
 fraktometrische Untersuchung von  
 717; Zerlegung von in Glycerin und  
 Fettsäuren 721.  
 Fettextraktion, Apparat zur 723.  
 Fettindustrie, Entwicklung der im  
 neunzehnten Jahrhundert 717.  
 Fettreihe, Verbindungen der 536.  
 Fettsäuren, maßanalytische Bestimmung  
 der freien 621; Einwirkung von Essig-  
 säureanhydrid auf 624; ungesättigte  
 höhere, Oxydation der durch Schwefel-  
 säure und Ammoniumpersulfat 646;  
 Konstitutionsbestimmung der 677.  
 Fibrin 1685; Nährwert der Hetero-  
 albumose des 1681; kristallisiertes 1688.  
 Filixgerbsäure 1389.  
 Filter, neue 173.  
 Filterpresse 174.  
 Fingerhut, Farbstoff des 1363.  
 Firnis, Verfälschung von 1347.  
 Fischkonserven, Untersuchung von 1734.  
 Fixatif, Darstellung eines 1689.  
 Fixieren von Tonerde oder Chromoxyd  
 1870.  
 Flammenmesser für Hefnerlampen 44.  
 Flaschengläser, Zusammensetzung un-  
 serer 321.  
 Flavanone, Oxime einiger 1519.  
 Flavon, Aufbau des aus seinen Spal-  
 tungsprodukten 1515.  
 Flechten, zur Kenntnis der und ihrer  
 charakteristischen Bestandteile 1373,  
 1375, 1377.  
 Flechtenstoffe 1373.  
 Fleisch, Konservierung von mit gas-  
 förmigem Formaldehyd 768.  
 Fleischextrakt 1682.  
 Fleischpepton 1682.  
 Florencesche Reaktion 1694.  
 Flüssige Kristalle, Struktur, System und  
 magnetisches Verhalten derselben und  
 ihre Mischbarkeit mit festen 28.  
 Flüssige Luft, Destillation von und die  
 Zusammensetzung der gasförmigen  
 und flüssigen Phase 128.  
 Flüssigkeiten. Kleinstes Volumen der 6;  
 reine und Mischungen. Störungen  
 am kritischen Punkt von 10; Gesetze  
 der spezifischen Wärmen von 11;  
 unterkühlte, Erstarrungsgeschwindig-  
 keit und Viscosität von 12; Di-  
 elektrizitätskonstanten reiner 77;  
 Apparat zum Verdampfen und Destil-  
 lieren von 163.  
 Flüssigkeitsgemische, Dampfdruck bi-  
 närer 23.  
 Flüssigkeitsmessungen 151.  
 Fluor, elektrolytische Darstellung in  
 einem kupfernen Apparate 204; Nach-  
 weis im Wein 205; und seine Ver-  
 bindungen 204.  
 Fluoren, Kondensationsprodukte des mit  
 Inden 1183.  
 Fluorenoxalester 1183.  
 Fluorescein, Nitroderivate des 1214;  
 Darstellung von Phtaleinfarbstoffen  
 aus Sulfosäureestern des 1216.  
 Fluoresceingruppe, elektrolytische Dar-  
 stellung von Eosin und anderen  
 Halogenderivaten der 1214.  
 Fluorescenz 51; des Chinins 52; ge-  
 wisser Metallverbindungen unter dem  
 Einfluß von Röntgen- und Becquerel-

- strahlen 52; und Konstitution, Beziehungen zwischen 924.
- Fluornatrium, Herstellung von 372.
- Fluoroform, Darstellung von luftfreiem 567.
- Fluorsilber, elektrochemisches Verhalten desselben und des Fluors 499.
- Fluorwasserstoffsäure, volumetrische Zusammensetzung der 204.
- Fluorüberborsäure 272.
- Fluorüberursäure, Verbindungen der 459.
- Flussäure, Einwirkung von und von Fluor auf Glas 204.
- Flußspat, Färbung durch Kathodenstrahlen 71.
- Foenum graecum, Reservekohlehydrate des Samens von 817.
- Formaldehyd, Darstellung von durch Oxydation der entsprechenden Alkohole mit Luft unter Vermittelung einer Kontaktmasse 765; Ausscheidung des 766; Bestimmung des in der Luft 766; Reaktion und Bestimmung des 766; Vorkommen von im Pflanzensaft 766; Anwendung des als Desinfektionsmittel 787; Einwirkung von auf  $\beta$ -Arylhydroxylamine 988; Einwirkung des auf o-Nitranilin 999; Einwirkung von auf Amine der Naphtalinreihe 1006; Einwirkung von auf Monomethylanilin 1009; Einwirkung von auf Säureanilide 1022; Gebrauch von zum Calicodruck 1371; Anlagerung von an  $\alpha$ -Lutidin 1527.
- Formazylreihe, Farbstoffe der 1638.
- Formazylverbindungen 1638.
- Formylphenyllessigester, Schmelzpunkt von 1179; Isomerie der 1179, 1180.
- Fractionierte Destillation, Vorlesungsversuche zur Veranschaulichung 181.
- Fractionierte Fällung von Neutralsalzen. Theorie und Anwendung in der analytischen Chemie 134.
- Frangula, Glycoside aus 1385.
- Frangula-Emodin 1301; Reduktionsversuche mit 1302.
- Frauenmilch, Umikoffsche Reaktion in der 728.
- Frauenmilch- und Kuhmilchfäces, organischer Phosphor der 728.
- Friedel-Craftsche Reaktion 1240; Rolle des Aluminiumchlorids bei der 1239.
- Fructose, Oxydation der und ihre Verbindungen mit den Haloidsalzen der Erdalkalimetalle 812.
- Fuchsin, Verbindungen des mit Farbstoffen mit saurem Chromophor 1131; Verbindungen des mit sulfonierten Azofarbstoffen 1132.
- Fucose, Gewinnung von aus Tragant 839.
- Fumarsäureester, Kondensation von mit Benzylcyanid 1155.
- Funkenpotentiale in festen und flüssigen Dielektrics 78.
- Funktion der charakteristischen m-orientierenden Gruppen 933.
- Furbersteinsäure 1442.
- Furfuraldehyd, Bestimmung von 1441.
- Furfurangruppe 1440.
- Furfurol, Bildung von mit Berücksichtigung der Bedingungen beim Maisch- und Würzekochprozeß 1440; Einwirkung des Caroschen Reagens auf 1441.
- Furfurylbersteinsäure 1443.
- Furmethylketon 1442.
- Furoylessigsäure 1442.
- Gadolinitart aus dem Batumgebiet 346.
- Gadoliniterden, Trennung der und Darstellung reiner Yttria 343.
- Gadolinium 344, 345.
- Gärung 1720; zellfreie 1713; Einfluß der Kohlensäure auf die 1720.
- Gärgungsmilchsäure, Ersatz der durch technische Milchsäure 650.
- Galactase, unorganisiertes Ferment in der Milch 1728.
- Galactosamin, neuer Amidozucker als Spaltungsprodukt des Glycoproteids der Eiweißdrüse des Frosches 1679.
- Galactose, Gärung der und Anpassung der Hefe an diese Zuckerart 809; Abbau von d- 812.
- Galangowurzel, kristallinische Körper in der 1402.
- Gallein, Konstitution des 1218.
- Gallenfarbstoff, Nachweis von 1708.
- Gallenstoffe 1705.
- Gallocyanine, Darstellung von Leukoderivaten der 1554.
- Gallussäure, thermische Untersuchung der 1200; Bestimmung der 1201.
- Galvanische Batterie mit Lösungselektrode aus Kohle 112; mit flüssigkeitsdichten, den Abzug von Gasen durch den Depolarisator zulassendem Verschuß 112.
- Galvanische Batterien, Erregerflüssigkeit für 112.
- Galvanisches Element 113; primär wie sekundär benutzbares mit Elektrolyten von unveränderlichem Leitvermögen 111.
- Garne, Herstellung mehrfarbiger 1371.
- Gasabsorption 153.
- Gasabsorptionsapparat 155.
- Gasabzugseinrichtung für elektrolytische Apparate mit wesentlich horizontal angeordneten Elektroden 169.

# Jahresberichte über die Fortschritte der Chemie und verwandter Teile anderer Wissenschaften.

Begründet von

**J. Liebig und H. Kopp.**

Herausgegeben unter Mitwirkung von

W. Bein, A. Bornträger, O. T. Christensen, W. Fahrion, C. Fromme,  
C. Hell, C. Laar, E. Ludwig, M. Roloff, H. Salkowski, K. Scheid, A. Smita,  
W. Sulda, A. Weltner, H. Weyer von **F. Fittica.**

Für 1886.	6 Hefte.	1888—90.	(XXXVI u. 2654 S.)	M. 80.—
Für 1887.	6 Hefte.	1890—91.	(XLIV u. 3107 S.)	M. 70.—
Für 1888.	7 Hefte.	1890—93.	(XLVIII u. 3371 S.)	M. 75.—
Für 1889.	7 Hefte.	1892—95.	(XLVIII u. 3219 S.)	M. 72.50
Für 1890.	7 Hefte.	1894—97.	(LVIII u. 3357 S.)	M. 80.—
Für 1891.	7 Hefte.	1896—98.	(LX u. 3180 S.)	M. 76.50
Für 1892.	7 Hefte.	1896—1900.	(C, LXXVIII u. 3248 S.)	M. 88.—

Herausgegeben unter Mitwirkung namhafter Fachgenossen von **G. Bodländer.**

Für 1893.	8 Hefte.	1900—01.	(LXXXVIII u. 2607 S.)	M. 85.—
Für 1894.	Herausgegeben von G. Bodländer, W. Kerp und G. Minunni.	10 Hefte.	1901—03. (3 Bl., CII u. 3190 S.)	M. 100.—
Für 1895.	Herausgegeben von G. Bodländer, W. Kerp und G. Minunni.	11 Hefte.	1902—04. (CXIII S., 4 Bl. u. 3543 S.)	M. 114.—
Für 1896.	Begonnen von K. v. Buchka, fortgesetzt von G. Bodländer.	8 Hefte.	1897—1901. (4 Bl., XCII u. 2701 S.)	M. 90.—
Für 1897.	Herausgegeben von G. Bodländer.	10 Hefte.	1901—03. (3 Bl., CXII S., 1 Tab. u. 3344 S.)	M. 108.—

Herausgegeben unter Mitwirkung namhafter Fachgenossen  
von **G. Bodländer und W. Kerp.**

Für 1898.	11 Hefte.	1903—05.	(4 Bl., XCVII, LXIII u. 3091 S.)	M. 104.—
Für 1899.	10 Hefte.	1904—05.	(LXXXIX, LVIII u. 2888 S.)	M. 102.—
Für 1900.	Herausgegeben von G. Bodländer, W. Kerp und J. Troeger.	Hefte 1—8.	1906—07. (XXXII u. 1856 S.)	M. 80.—
Für 1903.	Herausgegeben von G. Bodländer und W. Kerp.	9 Hefte.	1904—05. (LXXV, VIII u. 2324 S. u. 1 Porträt)	M. 85.—
Für 1904.	11 Hefte.	1906—07.	(CII u. 2521 S.)	M. 110.—

## General-Register

für die Berichte 1877 bis 1898. gr. 8.

- I. Teil. Autoren-Register. 1898. 2 Bl. u. 616 S.) M. 30.—  
II. Teil. Sach-Register. In zwei Hälften. 1898. (4 Bl. u. 1620 S.) M. 70.—

## General-Register

für die Berichte 1897 bis 1903. gr. 8.

- I. Teil. Autoren-Register. Herausgeg. von G. Bodländer. 1904. 2 Bl. u. 873 S. M. 50.—  
II. Teil. Sach-Register. Herausgeg. von G. Bodländer †. 1907. 2 Bände. (1580 S.) M. 80.—

Vorzugspreise der Serie 1896—1899 einschließl. der obigen General-Register M. 1000.—, anstatt M. 1455.—. Einzelne Jahrgänge können nur zu dem Ladenpreise abgegeben werden.

◻ ◻ Zu beziehen durch alle Buchhandlungen. ◻ ◻

# Lehrbuch der Gerichtlichen Chemie.

In zwei Bänden.

===== Zweite gänzlich umgearbeitete Auflage. =====

Bearbeitet von

**Dr. Georg Baumert,**

Professor und Leiter des  
Universitätslaboratoriums für Nahrungsmittel-  
chemie in Halle a. S.

**Dr. M. Dennstedt,**

Professor und Direktor  
des chemischen Staatslaboratoriums  
in Hamburg

und

**Dr. F. Voigtländer,**

Assistent am chemischen Staatslaboratorium in Hamburg.

**I. Band. Der Nachweis von Giften und gesundheitsschädlichen Stoffen in Leichentheilen, Harn, Nahrungs- und Genußmitteln, Gebrauchsgegenständen, Wasser, Luft und Boden, mit Berücksichtigung steueramtlicher Untersuchungen, sowie der Vegetationsschädigung durch Rauch und dergl. Mit 53 eingedruckten Abbild. Preis geh. *M.* 12.—, geb. *M.* 13.—.**

**II. Band. Der Nachweis von Schriftfälschungen, Blut, Sperma usw. unter besonderer Berücksichtigung der Photographie. Mit 98 Abbildungen einschließl. einer farb. Spektraltafel. Preis geh. *M.* 9.—, geb. *M.* 10.—.**

Erschien auch unter dem Titel:

**Dennstedt, Prof. Dr. M., und Dr. F. Voigtländer, Der Nachweis von Schriftfälschungen, Blut, Sperma usw. unter besonderer Berücksichtigung der Photographie, mit einem Anhang über Brandstiftungen, für Chemiker, Pharmazeuten, Mediziner, Juristen, Polizeiorgane usw. Mit 98 Abbildungen einschl. einer farb. Spektraltafel. Preis geh. *M.* 9.—, geb. *M.* 10.—.**

◻ ◻ ◻ ◻ Zu beziehen durch alle Buchhandlungen. ◻ ◻ ◻ ◻

Diesem Hefte sind beigegeben: Drei Prospekte der Verlagshandlung von Friedr. Vieweg & Sohn in Braunschweig, betr. 1. Ein Verzeichnis chemischer Werke. — 2. *Spiegel, Der Stickstoff*. — 3. *Kerl, Handbuch der gesamten Tonwaren-Industrie*.

Sci 1285.60  
HARVARD LIBRARY  
NOV 1897  
CAMBRIDGE, MASS.

**Jahresbericht**

über die Fortschritte der

# C H E M I E

und verwandter Teile anderer Wissenschaften

Begründet von

**J. Liebig und H. Kopp**

unter

Mitwirkung namhafter Fachgenossen

herausgegeben von

**G. Bodländer, W. Kerp**

und

**J. Troeger**

**Für 1900**

---

**Neuntes Heft**

(Ausgegeben Oktober 1907)

Schluß des Jahrgangs

---

**Braunschweig**

Druck und Verlag von Friedrich Vieweg und Sohn

1907



# Jahresberichte über die Fortschritte der Chemie und verwandter Teile anderer Wissenschaften.

Begründet von  
**J. Liebig und H. Kopp.**

Herausgegeben unter Mitwirkung von

W. Bein, A. Bornträger, O. T. Christensen, W. Fahrion, C. Fromme,  
C. Hell, C. Laar, E. Ludwig, M. Roloff, H. Salkowski, K. Scheld, A. Smits,  
W. Suida, A. Weltner, H. Weyer von **F. Fittica.**

Für 1886.	6 Hefte.	1888—90. (XXXVI u. 2654 S.)	M 60.—.
Für 1887.	6 Hefte.	1890—91. (XLIV u. 3107 S.)	M 70.—.
Für 1888.	7 Hefte.	1890—93. (XLVIII u. 3371 S.)	M 75.—.
Für 1889.	7 Hefte.	1892—95. (XLVIII u. 3219 S.)	M 72.50.
Für 1890.	7 Hefte.	1894—97. (LVIII u. 3357 S.)	M 80.—.
Für 1891.	7 Hefte.	1896—98. (LX u. 3160 S.)	M 76.50.
Für 1892.	7 Hefte.	1896—1900. (C, LXXVIII u. 3348 S.)	M 83.—.

Herausgegeben unter Mitwirkung namhafter Fachgenossen von **G. Bodländer.**

Für 1893.	8 Hefte.	1900—01. (LXXXVIII u. 2607 S.)	M 85.—.
Für 1894.	Herausgegeben von G. Bodländer, W. Kerp und G. Minunni.	10 Hefte.	M 100.—.
		1901—03. (2 Bl., CII u. 3190 S.)	M 100.—.
Für 1895.	Herausgegeben von G. Bodländer, W. Kerp und G. Minunni.	11 Hefte.	M 114.—.
		1902—04. (CXIII S., 4 Bl. u. 3543 S.)	M 114.—.
Für 1896.	Begonnen von K. v. Buchka, fortgesetzt von G. Bodländer.	8 Hefte.	M 90.—.
		1897—1901. (4 Bl., XCII u. 2701 S.)	M 90.—.
Für 1897.	Herausgegeben von G. Bodländer.	10 Hefte. 1901—02. (2 Bl., CXII S., 1 Tab. u. 3344 S.)	M 108.—.

Herausgegeben unter Mitwirkung namhafter Fachgenossen  
von **G. Bodländer und W. Kerp.**

Für 1896.	11 Hefte.	1903—05. (4 Bl., XCVII, LXIII u. 3091 S.)	M 104.—.
Für 1899.	10 Hefte.	1904—05. (LXXXIX, LVIII u. 2888 S.)	M 102.—.
Für 1900.	Herausgegeben von G. Bodländer, W. Kerp und J. Troeger.	Hefte 1—8.	M 80.—.
		1906—07. (XXXII u. 1856 S.)	M 80.—.
Für 1901.	Herausgegeben von W. Kerp und J. Troeger.	Hefte 1—2. 1907. (480 S.)	M 24.—.
Für 1903.	Herausgegeben von G. Bodländer und W. Kerp.	9 Hefte. 1904—05. (LXXV, VIII u. 2224 S. u. ein Porträt)	M 85.—.
Für 1904.	11 Hefte.	1905—07. (CII u. 2521 S.)	M 110.—.

## General-Register

Für die Berichte 1877 bis 1886. gr. 8.

- I. Teil. Autoren-Register. 1898. (2 Bl. u. 616 S.) M 30.—.
- II. Teil. Sach-Register. In zwei Hälften. 1898. (4 Bl. u. 1620 S.) M 70.—.

## General-Register

Für die Berichte 1887 bis 1896. gr. 8.

- I. Teil. Autoren-Register. Herausgeg. von G. Bodländer. 1904. 2 Bl. u. 873 S. M 50.—.
- II. Teil. Sach-Register. Herausgeg. von G. Bodländer †. 1907. 3 Bände. (1580 S.) M 80.—.

Vorzugspreise der Serie 1886—1899 einschließl. der obigen General-Register M 1000.—, anstatt M 1455.—. Einzelne Jahrgänge können nur zu dem Ladenpreise abgegeben werden.

□ □ Zu beziehen durch alle Buchhandlungen. □ □

Gasanalytisches in Bezug auf den Bergwerksbetrieb 148.  
 Gase, Wärmeleitungsfähigkeit der und ihre Abhängigkeit von der Temperatur bei tiefen Temperaturen 8; Diffusion von 9; Einfluß der Temperatur auf die Viscosität von 9; experimentelle Bestimmung von Kapillartätskonstanten kondensierter 10; elektrische Leitfähigkeit von solchen, die von Kathodenstrahlen durchsetzt werden 71; die zur Erzeugung von Ionen in ihnen nötige Energie 72; dielektrische Kohäsion der 75; elektrolytische Leitung in denselben beim kritischen Punkt 76; Einfluß der Temperatur auf das Potentialgefälle verdünnter 76; Änderung ihrer Leitfähigkeit durch einen stetigen elektrischen Strom 76; elektromotorische Wirksamkeit der elementaren 100; Unterscheidung zwischen physikalischer und chemischer Übersättigung an 125; Verbrennung der 137; Löslichkeit der in Wasser 184; verdünnte 188; aus den Quellen des Mont-Dore 198; Verbrennungsvorgänge bei 278; brennbare von Salsomaggiore, Analyse der 537; und Dämpfe. Thermodynamische Eigenschaften derselben, abgeleitet von einer modifizierten Form der Joule-Thomson'schen Gleichung, mit besonderer Berücksichtigung der Eigenschaften des Dampfes 7.  
 Gasentwicklung, Apparate zur 153; Apparat zum Messen der bei konstantem Volumen 154.  
 Gaserzeugende Kraft des *Bacillus coli communis* unter verschiedenen Lebensbedingungen 527.  
 Gasförmige Körper, Einwirkung des ultravioletten Lichtes auf 73.  
 Gasgebläselampe, modifizierte Sonnenschein'sche 159.  
 Gasmenge, explosive, Entzündlichkeit von dünnen Schichten der 137.  
 Gasgemisch, Herstellung eines brennbaren 287.  
 Gasgemische, Verflüssigung von 22.  
 Gasglühlichtapparate, weißer Beschlag an ihren Rauchfängern und Cylindern und seine Beziehungen zum Glühkörper und Leuchtgas 280.  
 Gaskonzentrationsketten mit und ohne Niveauunterschied und eine neue Art von Gravitationselementen 101.  
 Gasmessungen 151.  
 Gasometer für konstanten und beliebig veränderlichen Druck 154.

Gaswaschapparat 155.  
 Gaswasser, Untersuchung des aus Zwickauer Kohle 280.  
 Gefriermethode in verdünnten Lösungen 17.  
 Gefrierpunkt wässriger Lösungen von Nichtelektrolyten 17; Erniedrigung des durch Gemische von Elektrolyten 19; Erniedrigung des in den wässrigen Lösungen von Elektrolyten 20; Erniedrigung des in Lösungen, die Salzsäure und Schwefelsäure enthalten 20.  
 Gefrierpunktserniedrigung, molekulare, des Wassers, Minimum in derselben, hervorgebracht durch gewisse Säuren und Salze 13; von Elektrolyten, graphische Darstellung 20; Genauigkeit von Messungen der bei Anwendung kleiner Flüssigkeitsmengen 21.  
 Gelatine, physikalischer Zustand von wasserlöslichen in ihr sich bildenden Substanzen 36; Reaktion auf 1707.  
 Generatorgasöfen, Neuerungen an 281.  
 Genistein 1365.  
 Gentianose und Saccharose, gleichzeitige Anwesenheit von in der frischen Enzianwurzel 819.  
 Gentiopikrin, Glucosid der frischen Enzianwurzel, Darstellung des 1390.  
 Geraniol, Trennung des von Citronellol 586.  
 Geraniumöle 1330.  
 Geraniumpflanze, Entwicklung der Terpenverbindungen in der 1331.  
 Gerbmateriale, Analyse der 1380; Prüfung von den in der Färberei verwendeten 1381.  
 Gerbmittel, Anwendung der zur Darstellung eines zum Ersatz von Holz, Eisen, Leder oder Gummi geeigneten Stoffes 1385.  
 Gerbsäure, Bestimmung derselben, der Gallussäure, organischer und mineralischer Säuren in Gerbbrühen 1381.  
 Gerbsäuren, Darstellung von Doppelsalzen des Wismuts mit 1384; Kondensationsprodukte der mit Saligenin 1384.  
 Gerbstoffe 1373; Bestimmung der 1381.  
 Gerbverfahren mittels Aluminiumsulfats 1382; mittels kombinierter Chrom- und vegetabilischer Gerbung 1382; unter gleichzeitiger Anwendung von Formaldehyd und Säure 1382; mittels Pikrinsäure, Unschädlichmachen der dabei im Leder zurückbleibenden freien Pikrinsäure 1383; unter Benutzung des elektrischen Stromes 1383.

- Geruchstoffe, Verhalten der gegen flüssige Luft 519.
- Geschmack saurer Salze, Beziehung zu ihrem Dissoziationsgrad 26.
- Gespinnstfasern, Beizen tierischer 1370.
- Getreidemalz, Geschmackverbesserung unvergorener Auszüge aus demselben durch Behandlung mit Wasserstoff-superoxydlösungen 802.
- Gewebe, einseitige Verstärkung von Ausfärbungen auf durch Ätzalkalilaugen und Oxyde 1371; Verhütung des Zusammenklebens beim Färben von mit Leim oder Gelatine appretierten 1372.
- Gewichtsänderungen bei chemischer und physikalischer Umsetzung 1.
- Gewichtsanalyse 142.
- Gewichtssätze, Veränderungen von 140.
- Gichtmittel, neues 1534.
- Gips, Entwässerung des und Hydratation des Anhydrids 390; mikroskopische Studien über die Kristallisation des 390.
- Gläser, neue Form 171; gefärbte 324.
- Glas, Konstitution desselben und verwandter Erzeugnisse 319; Beurteilung desselben aufstöchiometrischer Grundlage 320; Färbungen des durch Eisen- und Manganverbindungen 322; Beziehungen zwischen elektrischen Eigenschaften und chemischer Zusammensetzung des 324.
- Glasrohren 159.
- Glassorten, Durchleuchtung einiger 323.
- Gleichgewicht, physikochemisches und freie Energie. Entwicklung und Anwendung einer allgemeinen Gleichung für 42; und Reaktionsgeschwindigkeit 134.
- Gleichgewichte mit zwei flüssigen Phasen in Systemen von einem Alkalisalz, Wasser und Alkohol 129; chemische, zahlenmäßige Gesetze der 130.
- Gleichgewichtsercheinungen, chemische, Einfluß des Druckes auf 130.
- Globuline 1685.
- Glucose, Biorotation der d- 811.
- Glucosid von *Curanga amara* Juss. 1388; Gewinnung eines neuen aus den Samen von *Erythraea* 1389; neues aus Weidenrinde 1394.
- Glucoside 1385; Senföle enthaltende 1385; Zuckerbestandteile einiger 1386.
- Glucuronsäure 713; Bedeutung der für die Phenylhydrazinprobe im Harn 889.
- Glucuronsäurelacton, Verbindungen des 713.
- Glucuronsäuren, gepaarte, Nachweis und Vorkommen im normalen Harn 889.
- Glühkörper, Verhalten elektrolytischer 340.
- Glutarsäure, Derivate der 675; Synthese neuer Derivate von 879.
- Glutininpeptonbromhydrat 1684.
- Glutininpeptonjodhydrat 1684.
- Glycerin, Gewinnung von aus Seifenunterlagen und aus den Destillationsrückständen der alkoholischen Gärung 588; Bestimmung des in Fetten und Seifen 589; Prüfung des 589; Ruymbechesches Verfahren 589, 590; aus Allylmethyltertiärbutylcarbinol, Einwirkung von Schwefelsäure auf das 590.
- Glycerinaldehyd 778.
- Glycerinchlorhydrin, Einwirkung des auf einige tertiäre Aminbasen 587.
- Glycerindijodhydrin, Zersetzungsprodukt eines 584.
- Glycerinphosphat des Chinins 1418.
- Glycerinphosphorsäure, therapeutische Wirkung ihrer sauren Salze 617.
- Glycerinseifen, Bestimmung des Zuckers in 758.
- Glycocholsäure, Darstellung von aus Bittergalle 1708.
- Glycocoll 870; neues Derivat des 871.
- Glycocollamidocarbonsäureester, Darstellung von 870.
- Glycogen, Bildung des aus der Umwandlung von Fett im Organismus 832; Bildung von nach Galactosefütterung 832; Entstehung von aus Eiweiß 832; Auftreten und Verschwinden des in der Hefezelle 833; Reindarstellung von 833; Bestimmung desselben und seine relativen Mengen in den verschiedenen Teilen des Pferdefleisches 833; Bestimmung von 834, 835; Oxydationsprodukt des mit Brom 836.
- Glycolaldehyd, Abbau des 775.
- Glycolmonoiodhydrin 583.
- Glycolsäure und Glyoxylsäure 653.
- Glycolyse verschiedener Zucker 801.
- Glycoproteide 1705.
- Glycoside, wasserlösliche aus *Frangula*, *Sagrada* und *Rhabarber* 1385.
- Glycosimeter 894.
- Glycyrrhizin, Bestimmung des im *Sucus liquoridiae* 1390.
- Glyoxalgruppe 1489.
- Glyoxylsäure und Glycolsäure 653.
- Gold 496; Trennung des von Arsen, Antimon, Tellur bei der Verarbeitung goldhaltiger Erze 504; Fällung von aus Cyanidlösungen 504; Kristallisation des 504; Chlorobromüren desselben nach Grolliet 504; Kupferreihe, Eigenschaften der Legierungen der 505; ägyptisches 505; Diffusion

Von in letzter Zeit bei gewöhnlicher Temperatur 505; Bestimmung von in Pyriten 506; Nachweis kleiner Mengen des in Erzen 507; Bestimmung des in tellur- und schwefelhaltigen Mineralien 507; Probieren von kupferhaltigen Materialien auf 508; Verluste bei der Bestimmung des in Kupferbarren und Ursache und Vermeidung dieser Verluste 508; Aluminiumlegierungen 397.

Goldcarbid 509.

Goldhaltige Erze, Aufschließen von 508.

Goldnatriumchlorid 509.

Goldtonbäder 62.

Goochziegel, verbesserter 174.

Granatankerne, optische Eigenschaften der 1411.

Granatrinde, Alkaloidgehalt javanischer 1428.

Graphit, Gewinnung von reinem durch stufenweise Behandlung von rohem Graphit mit Schwefelsäure und Alkalien 274.

Grundfragen, chemische, internationale Vereinbarungen in 3.

Guajacol, optische Eigenschaften des 1105; Verbindung des mit den Säureestern der Acetylenreihe 1107.

Guajacolsulfosäure, Darstellung einer kristallisierten 1107.

Guanidin, Darstellung eines Derivates des 882.

Guanidine, Darstellung phenylierter aus Diphenylcyanamid 1050.

Guanin, Synthese des 906.

Gulonsäure, Verwandlung der in Xylose und Galactose 713.

Gummi 828; Verarbeiten von Abfällen von 1345; Darstellung eines Ersatzstoffes für 1385.

Gummiartiger Stoff, Herstellung von 1342.

Gummimörserkappen zum Pulverisieren unter Luftabschluß 176.

Gummischläuche, Verbindungstücke für 176.

Guttapercha, Analyse von 1345; Entvulkanisieren von 1341; Herstellung eines Ersatzes für 1342.

Hämatin, Spaltungsprodukte des 1701; Bildung von aus Oxyhämoglobin durch Pepsinsalzsäure 1727.

Hämatinprobe, Wert derselben für den forensischen Blutnachweis 1701.

Hämatinsäuren, Konstitution der 713.

Hämatinspektrum, neutrales 1701.

Hämatoxilin 1388; Funktionen des und des Brasilins als Entwickler des latenten Bildes 1361.

Hämoglobin 1702.

Hämochromogen, Bildung von aus Oxyhämoglobin durch Pepsinsalzsäure 1727.

Hämoglobin 1691; des Pferdes, Eisen Gehalt im 1696; Absorptionsfähigkeit des für Sauerstoff und Kohlensäure 1697.

Härte der einfachen Körper 28.

Hahn mit Quecksilberdichtung 174.

Halogen, Gesetzmäßigkeit bei der Abspaltung von aus dem Benzolkern 955.

Halogenchinizarine, Kondensationsprodukte der mit aromatischen Aminen 1298.

Halogenderivate 955; kryoskopische Untersuchung von 16; der Kohlenwasserstoffe 564.

Halogene 204; spezifische Gewichte der bei ihren Siedepunkten und von Sauerstoff und Stickstoff 204; Bestimmung der in organischen Verbindungen 535.

Halogennitrobenzole, elektrolytische Reduktion derselben und der Nitrobenzolsulfosäuren und Nitrobenzolsulfonsäuren zu Azo- und Hydrazokörpern 1614.

Halogenoxyensäuren 651.

Halogensauerstoffsalze, elektrolytische Darstellung der 363.

Halogenverbindungen, Zersetzung der organischen in amyalkoholischer Lösung durch Auflösen von Natrium 955.

Handelsarbid, Apparat zur Bestimmung des aus demselben gewinnbaren Acetylens 286.

Handelskupfer, Analyse des 478; Bestimmung des Sauerstoffs im 479.

Harn, Analyse des 884; numerische Beziehung zwischen der Dichte und dem Gewicht von festen Stoffen in Lösung von 884; Bestimmung seiner reduzierenden Kraft 885; Absorption von freiem Sauerstoff durch normalen 885; Bestimmung der Acidität des 885; Ausscheidung von Natriumkakodylat durch denselben nach Aufnahme auf gastrischem Wege 886; organische Phosphorverbindungen in dem des Säuglings, ihr Ursprung und ihre Bedeutung für den Stoffwechsel 886; Bestimmung von leicht abspaltbarem Schwefel durch 886; Beziehung des Reduktionsvermögens zu der Menge gewisser vorhandener stickstoffhaltiger Verbindungen im normalen 886; klinische Bestimmung des Quecksilbers im und die Ausscheidung dieses Metalls bei mit löslichem metallischem Quecksilber behandelten Kranken 887; Eisen des und Be-

- ziehung zum Bluteisen 887; Bestimmung und Nachweis des Quecksilbers im 887, 888; Nachweis und Vorkommen von Acetessigsäure im pathologischen 888; Bestimmung der Oxalsäure und Vorkommen der Oxalursäure im 888; Nachweis und Vorkommen von gepaarten Glucuronsäuren im 889; Nachweis des Zuckers im 892; zuckerhaltiger, Dauer der Hefegärung im 892; Neumannsche Modifikation der Fischerschen Phenylhydrazinprobe zum Nachweis von Zucker im 892; Fehlerquelle beim Nachweis des Zuckers im mittels Fehlingscher Lösung 892; Nachweis kleiner Mengen von Zucker im 893; Nachweis des Phenetidins im 894; Bestimmung des Zuckers im diabetischen 894; Untersuchungen über Cystinurie, Indicanurie und Diaceturie 895; Oxydation von 895; Nachweis von Indican im 895; von Vegetariern 896; Nachweis von Albumin im 896; zuckerzerstörende Eigenschaften desselben und des menschlichen Pankreas 896; klinische Eiweißbestimmung im 897.
- Harneiweiß, normales** 897.
- Harnindican**, die bei der Behandlung desselben mit Ferrichloridsalzsäure auftretenden rotbraunen Farbstoffe 895.
- Harnpentose** 806.
- Harnsäure**, seltene Formen der 890; Fällbarkeit der durch Chlorbaryum 891; Bestimmung derselben sowie der Purinbasen im Harn 891; Bestimmung der 891; Nachweis der und der Purinbasen im Blut und in tierischen Organen 899; synthetischer Aufbau derselben sowie des Xanthins, Theobromins, Theophyllins und Caffeins aus der Cyanessigsäure 900; Untersuchungen in der Reihe der 900; Reaktionen der und ihrer Salze und ihr Verhalten in Lösungen 904; Salze der 905; Einwirkung von Jodlösungen und alkalischer Permanganatlösung auf 905; aromatische Derivate der 1050; Lösung der durch Nucleinsäure und Thyminsäure 1093.
- Harnsäuren**, alkylierte, Darstellung von Monoformaldehydverbindungen der 905; Darstellung methylierter 905.
- Harnstoff**, Darstellung von aus Guanidin 882; Chemismus der vitalen Bildung des 882, 883; Bestimmung des im Harn 889; Einfluß der Glucose auf die Bestimmung des mit Hypobromit 890.
- Harnstoffe** der Naphthalinreihe, Darstellung von freie Hydroxylgruppen enthaltenden 1041; Einwirkung saurer Reagenzien auf substituierte 1045.
- Harze**, Analyse der 1345; Wertbestimmung der im Lichte der neueren Chemie und des Deutschen Arzneibuches IV 1345; Eigenschaften der und die Analyse der Fettsubstanzen in den Seifen 1346; Erhöhung des Schmelzpunktes von 1346; der Coniferen 1347.
- Harzessenz** 1346.
- Harzöl** 1346.
- Harzsäuren** 1346.
- Harzseife** zum Leimen von Papier 759.
- Hausenblase**, Reaktion auf 1707.
- Heber**, neue Konstruktion 174.
- Hefe**, Darstellung eines Nährextraktes aus 1704; Gewinnung von Eiweißstoffen aus 1704; Gewinnung eines eiweißarmen Extraktes aus mit dem charakteristischen Fleischextraktgeschmack 1704; Gewinnung ihres Zellsaftes 1713; Physiologie der 1714; Vermehrung der ohne Gärung in Gegenwart einer begrenzten Luftmenge 1715; intracelluläre Ernährung der 1715; chemische Gärung mit derselben in antiseptischem Medium 1715; Gewinnung von in der Mais- und Getreidebrennerei unter Benutzung von Grünmalz 1716; des Genfer Weinlandes 1716; chinesische und der sogenannte *Amylomyces* 1716; Invertin der 1717.
- Hefeeiweiß**, Gewinnung von mittels Äthers behufs Verwendung als Nahrungsmittel 1704.
- Hefendotrypsin** 1732.
- Hefenuclein**, neues Spaltungsprodukt des 1693.
- Hefepresssaft** und Fällungsmittel 1710.
- Hefezellplasma**, ausgepresstes 1711.
- Hefnerlampen**, Flammenmesser für 44.
- Heizgas**, Herstellung von 278; Erzeugung von 281.
- Heizvorrichtungen** 157.
- Hemicellulosen**, Bestimmung der in Pflanzen 842.
- Hemipinsäure**, thermische Untersuchung von 1201.
- Heptanaphtenderivate**, tertiäre 972; sekundäre 1071.
- Heptylaminseifen**, Einwirkung des Wassers auf 759.
- Hertzsche Wellen**, photographische Wirkungen, die von deren strahlendem Draht erzeugt werden 73.
- Hexahydromellithsäure**, Versuche zur Gewinnung ihrer aktiven Isomeren 1219.
- Hexamethylen**, Refraktion und magnetische Rotation des 558.

- Hexamethylentetramin, Halogenderivate des 768.  
 Hexensäure, *δ*-s- 642.  
 Hexonbasen 874.  
 Hexosen 798; Verhalten künstlicher im Tierkörper 807.  
 Hippuroflavin, Konstitution des 1140; Homologe des 1154.  
 Hippursäure 1140; Bestimmung der 889; Oxydation der zu Harnstoff 1140.  
 Histazarin, Homologe des 1297.  
 Histidindichlorid, Kristallform des 883.  
 Histone 1685.  
 Hochofenschlacke, granuliert 930.  
 Holz, Zuckerarten in den Produkten der Hydrolyse des von Baumstämmen 810; Darstellung von Lack aus 847; Darstellung erhabener Verzierungen auf 847; Imprägnieren 847; Darstellung eines Ersatzstoffes für 1385.  
 Holzdestillation 630.  
 Holzessig, Reinigung von rohem 630; Desinfizieren tierischer Haare mittels der Dämpfe des 632.  
 Holzkohle, Einwirkung der auf die organischen Substanzen im Wasser 274.  
 Holzöl, Verarbeitung von geronnenem 757.  
 Homocamphersäure, Derivate der 1310.  
 Homocamphoronsäure 662.  
 Homogentisinsäure, die farbenbedingende Substanz dunkler Rübensäfte 1190.  
 Hopfen, Bitterstoffe des 1403.  
 Hopfenbittersäure, Wirkung der und des im Bier vorkommenden Hopfenbitterstoffs 1403.  
 Hübls Jodmethode bei der Ölanalyse 747.  
 Hüblsche Jodadditionsmethode 718.  
 Hühnereier, Verteilung der Nährstoffe in den 1687.  
 Humus, Bestimmung und Zusammensetzung desselben und seine Nitifikation 1380.  
 Humussäure, Bestimmung der 1378.  
 Hura crepitans, Milchsaft der 1379.  
 Hydrantoin, Darstellung des 882.  
 Hydratation gelöster Substanzen 13.  
 Hydratationsreaktionen 327.  
 Hydrazide 1638.  
 Hydrazin, Umwandlung von salpetriger Säure in 231.  
 Hydrazine 1638; aromatische, Einwirkung von Nitrobenzol auf 1641.  
 Hydrazinessigsäure 914.  
 Hydrazinhydrat, Einwirkung von auf Lactone 941.  
 Hydrazobenzol, Oxydation des in alkoholisch-alkalischer Lösung durch den Luftsauerstoff 1615.  
 Hydrazone 1638; der Dithiokohlensäureester 1661; stereoisomere des Brenztraubensäureäthylesters 1663.  
 Hydrazoxime, Oxydation von 1506.  
 Hydrinden 1092.  
 Hydrochinon, Halogensubstitutionsprodukte des als photographische Entwickler 1104; Derivate des 1110.  
 Hydrochinone, Zusammenhang und Konstitution der und ihre Tendenz zur Chinonbildung 1271.  
 Hydrocyan carbodiphenylimid, Darstellung von aus Thiocarbamid 1030.  
 Hydrogasometer 147.  
 Hydrolyse, Erkennung der durch die Leitfähigkeit 87; der Alkalisalzeschwacher Säuren, Beziehung zu ihren Dissoziationskonstanten 132; der Salze, Ableitung der Stärke einiger Metallhydroxyde aus der 133; der Salzlösungen 133; einiger Chlorverbindungen von Platin, Gold und Zinn, Einwirkung von Zeit und Licht auf die 136.  
 Hydranaphtochinon, Orthocarbonsäuren des  $\alpha$ - und  $\beta$ - und Derivate 1194.  
 Hypopyridine 1534.  
 Hydroschweflige Säure 215; Darstellung von Salzen der in fester Form 214.  
 Hydrosole, irreversible, Bedingungen, welche ihre Stabilität bestimmen 35.  
 Hydrosulfide, Sulfide und Polysulfide von Kalium und Natrium 366.  
 Hydrosulfite, Darstellung von schwerlöslichen bzw. unlöslichen 215.  
 Hydrotetrazine und Triazole 1595.  
 Hydroxyamidosulfate, Zersetzung von durch Kupfersulfat 235.  
 Hydroxycoffein, Darstellung von Derivaten des 903.  
 Hydroxylamin, Darstellung des freien 232; Platinverbindungen des 233; Kristallform der Verbindung von Nickelsulfat mit 234; Oxydation des 234; Einwirkung desselben und des Anilins auf Hydroxyl- und ungesättigte Verbindungen 530; Einwirkung von auf das Dithiobenzoylacetone 1482; Einwirkung von auf Phenyleyanbrenztraubensäureester 1639.  
 Hydroxylamin derivate der Ameisensäure 986.  
 Hydroxyphenoxyessigsäuren 1191.  
 Hydroxypyrazol und Derivate 1471.  
 Hydroxytriazol, O-Derivate des 1504.  
 Hygrinsäure, Synthese der 1454.  
 Hyoscyamin, Umwandlung des in Atropin unter dem Einfluß von Alkali in alkoholischen Lösungen 1411.  
 Hyoscyamus niger, Alkaloidgehalt der Blätter von 1410.  
 Hyperborate, Konstitution der 272.

- Hypochlorite, Elektrolyse konzentrierter Lösungen von 208; elektrolytische Herstellung von 208.
- Hypoiodite, Bestimmung derselben und der Jodate und die Reaktion von Jodmonochlorid mit Alkalien 212.
- Ignatiusbohne, Kohlehydrate der 816.
- Imidazolgruppe 1489.
- Imidoäther, Umlagerung der durch Hitze 1023.
- Imidoester, Umlagerung von 1141.
- Imidotriazin, Kristallformen einiger Derivate des 1508.
- Imprägnieren von Holz 847.
- Inden, Synthesen von 950; Alkylierung des 951; Kondensationsprodukte des mit Fluoren 1183; Kondensationsprodukte des 1231.
- Indenharz 949.
- Indenoxalester 1183.
- Indican, Nachweis von im pathologischen Harn 895; Fortschaffung des durch Transpiration 1391; zur Kenntnis des 1391; Spaltung des und das dabei wirkende Enzym 1392.
- Indicanurie infolge von Oxalsäurewirkung 895.
- Indicator, neuer, der Acidimetrie, Ferrisalicylat als 146; für die Alkalimetrie, Perezol als 147; Luteol als 147.
- Indicatoren, Vorkommen der in der Natur 146.
- Indifferente Stoffe 1397.
- Indigo, Bildung des aus Anthranilsäuremalonester und aus Diphenyldiketopiperazin 1465; Darstellung des 1465; Analyse des 1466; Kristallform des 1466; Unterscheidung des von anderen blauen Farbstoffen auf Gespinnstfasern 1466; Oxydation von durch  $\text{CrO}_3$  bei Gegenwart von Oxalsäure 1467; Anwendung des zur Erzeugung echter Druck- und Färbetöne 1469.
- Indigofärbungen, Darstellung von auf vegetabilischer Faser 1468.
- Indigohydrosulfküpe, Darstellung einer 1468.
- Indigoküpe, Wirkungsweise des Alkalis in der 1468.
- Indigorotfarbstoffe, Darstellung von einfachen und gemischten 1469.
- Indigosalz, Verwendung des im Zeugdruck 1469.
- Indium 459; mikrochemischer Nachweis von 358; Stellung des in der Klassifikation der Elemente 466.
- Indogenide der Pyrazolreihe 1483.
- Indole, Einwirkung von Alkyljodiden auf 1461.
- Indolgruppe 1458.
- Indone, Bildung der in Beziehung zu den Isomerieverhältnissen und über eine neue Darstellungsmethode der Indone, Anhydride und Äther 1162; halogenierte, malonesterartige Verbindungen mit 1254.
- Indoxylmethylketon, Darstellung von 1463.
- Indoxylsäureester, Darstellung des und seiner Analogen aus den entsprechenden alkylierten Amidomalonsäureestern 1463.
- Induline der Amidoazobenzolschmelze, Abbau der 1589.
- Indulinfarbstoffe, elektrolytische Darstellung von 1588.
- Infracampholensäure, ein Isomeres der campholytischen und Isolaunonsäure 648.
- Ingweröl, Sesquiterpen des 1325.
- Inversionsgeschwindigkeit, Verminderung der bei Gegenwart der neutralen Salze der invertierenden Säuren durch Esterbildung 821.
- Invertase, Gegenwart von in einigen Pflanzen der Gramineen 1716.
- Invertin, Anwesenheit von in den Trauben 1716.
- Ionen, Veranschaulichung der Wanderung und Abscheidung der 182.
- Ionenreaktionen 134.
- Ionisierungsmittel, anorganische 87.
- Ionon, Zerlegung des in  $\alpha$ - und  $\beta$ - 1249; Konstitution des  $\alpha$ - 1250.
- Iridium, Bestimmung des in Edelmetalllegierungen 517.
- Isatin, Darstellung von 1464.
- Isatinanilid, Darstellung von  $\alpha$ - 1464.
- Isatine, Darstellung von denen der Benzol- und Naphtalinreihe 1464.
- Isatosäure, Darstellung von 1148.
- Isatosäureanhydrid und Acetylanthrnil, Umwandlung von Bromyl- und Chlorylphtalimid in 1147.
- Isaldoxime, intramolekulare Umlagerung der Äther einiger 1228.
- Isoamarin 1498.
- Isobarbaloin 1398.
- Isobrenzschleimsäure 1442.
- Isobutyraldehyd, Kondensation des mit Propionaldehyd 771; Kondensation des mit Crotonaldehyd 773; Kondensationsversuche von mit aromatischen o-Aldehyden 1223.
- Isocampher 1312, 1313.
- Isochinolin, jodiertes 1539.
- Isochinolingruppe 1546.
- Isocinchonin, Konstitution des  $\beta$ - 1421;  $\alpha$ - und  $\beta$ - 1422.
- Isoeysäure, Beziehungen der zur Knallsäure und die Bildung von Phe-



Quecksilber 1039.  
 Isodialdan von Wurtz 776.  
 Isodiazotate, neue Bildung der 1015.  
 Isodiazotierung von Arylaminen 1599.  
 Isoeugenol, Darstellung monomolekularer Säurederivate des 1111.  
 Isofenchylalkohol 585.  
 Isolauronsäure und Campholitsäure 646.  
 Isolauronsäure, Konstitution der 663.  
 Isomerie der Sulfocyanverbindungen 522.  
 Isomethylmorphol, Synthese von 1112.  
 Isomorphe Mischungen, Erscheinungen des physikalischen Gleichgewichtes in 31.  
 Isomorphe Vertretung von Halogen und Hydroxyl 929.  
 Isonitrokörper, zur Geschichte der 575.  
 Isonitrosoäthyldiphenylamidin, Darstellung von 1061.  
 Isophenolsafranin, Darstellung und Umwandlungen des 1587.  
 Isopren 580.  
 Isopropylalkohol und Pinakon, Darstellung von aus Aceton 584.  
 Isopropylglutarsäure,  $\beta$ - 681.  
 Isopropylisobutylketon 788.  
 Isopurpursäure, Konstitution der 1082.  
 Isopurpursäure Salze, Zusammensetzung der 1081.  
 Isopyrazolderivate 1480.  
 Isorosindulin, Konstitution des Nr. 9 1581; Einwirkung von Tetramethyldiamidobenzhydrol auf 1582.  
 Isorosinduline, Bildung der aus 5-Acetamino- $\beta$ -naphthochinon 1582.  
 Isovaleraldehyd, Kondensation von mit Acetaldehyd 769; Überführung von Anilverbindungen desselben in die entsprechenden alkylsubstituierten A. W. Hofmannschen Äthylenbasen 1490.  
 Japaconitin und die Alkaloide des japanischen Aconits 1407.  
 Japanwachs 685.  
 Jasmin 1334.  
 Jasminblütenöl, ätherisches 1333.  
 Jasmingeruch, Darstellung von Stoffen mit 1135.  
 Jasminöle, Analyse von 1333.  
 Jod, Einwirkung von auf Natriumdiketo-hydrindencarbonsäureester 1264; Einwirkung des auf Aconitin und Coffein 1408; Einwirkung von auf Antipyrin 1486; Gegenwart von im Blut 1695.  
 Jodäthyl, Einwirkung von auf Silbernitrat 574.  
 Jodammoniumcarnallit, Darstellung von 865.

Mercurisalzen 1486.  
 Jodäryle, direkte Oxydation von 962.  
 Jodeisensirup, maßanalytische Gehaltsbestimmung des 823.  
 Jodelektrode, Potential der 107, 211.  
 Jodierung mit Hilfe von Jodchlorür und Jodbromür 633.  
 Jodierung fettaromatischer Kohlenwasserstoffe 956.  
 Jodiniumverbindungen, Ableitung der von Jod- und Chlorjodmesitylen 964.  
 Jodipin, physiologische und therapeutische Bedeutung von 750.  
 Jodkaliumcarnallit, Darstellung von 365.  
 Jododerivate, Darstellung von 961, 963.  
 Jodoform, Gewinnung von 573; Bestimmung des in Verbandstoffen 574; Zersetzung des in Chloroformlösung 574.  
 Jodoleiweißverbindungen, Darstellung von 1704.  
 Jodometrische Untersuchungen 212.  
 Jodoniumverbindungen, as-, Darstellung der aus m-Xylol 963; vom Typus JR'R'' und die Konfiguration des Jodatoms 963.  
 Jodosoderivate, Darstellung von 961, 963.  
 Jodosonaphtalin und Derivate 965.  
 Jodosoverbindungen, as-, Darstellung der aus m-Xylol 963; Ableitung der von Jod- und Chlorjodmesitylen 964.  
 Jodoverbindungen, as-, Darstellung der aus m-Xylol 963; Ableitung der von Jod- und Chlorjodmesitylen 964.  
 Jodsäure, Nachweis der neben Chlorsäure, Bromsäure, Überchlorsäure und Überjodsäure durch Morphinsulfat 211.  
 Jodstickstoff 236; Bildung und Konstitution des und Einwirkung von Licht auf 237; Einwirkung reduzierender Agenzien auf 237.  
 Jodtetronsäure 671.  
 Jodthymol, Darstellung von 1091.  
 Jodzähl, Bestimmung der 718; absolute Bestimmung der in Fettsubstanzen 719.  
 Jodzimsäuren, Darstellung der m-Kresolester der kernsubstituierten 1159.  
 Juraterpentin 1351.  
 Jute faser, Veredelung der 845; Verbesserung der Färbung von 1371.  
 Käse, Analyse von 726; Bedeutung der Milchsäurefermente für die Bildung von Eiweißzersetzungsprodukten im Emmentaler 745; Reifen des 745; Nachweis von Margarine im 746; Enzyme im 746; Milchsäurebakterien im reifen 746.

- Kaffee, Verfälschung des gebrannten mittels Zusatz von Wasser und Borax 903.
- Kakao, Fettbestimmung im 723.
- Kakaobutter 753.
- Kakodylverbindungen 1666.
- Kaliapparat, Geisslerscher, Verbesserung am 155.
- Kalibrierung einer Glasröhre 149.
- Kallilauge, Einwirkung von auf Epichlorhydrin in Gegenwart von Alkoholen 604.
- Kalium 374; Rubidium, Cäsium, Indium und Thiosulfate, mikrochemischer Nachweis von 358; Bestimmung des in den Kalisalzen 374; Bestimmung des 375; Bestimmung des durch Phosphormolybdänsäure 375; xanthogensaures, Darstellung von für Nickelbestimmungen 762; Amalgame von und Natrium 357; bicarbonicum, Prüfung des nach dem D. A. B. 378.
- Kaliumammonium und Natriumammonium, Einwirkung von auf Metalloide 367.
- Kaliumbichromat, Einwirkung des auf Kaliumjodid bei Gegenwart von Schwefelsäure 441.
- Kaliumbitartrat, Gewinnung von aus Weinrückständen 698.
- Kaliumchlorat, Elektrolyse des 376; Explosion von 377; Unmöglichkeit der primären Bildung auf elektrolytischem Wege 377.
- Kaliumchlorid, Elektrolyse des 376.
- Kaliumchlorid und Kaliumsulfat, Leitfähigkeit, spezifisches Gewicht und Oberflächenspannung wässriger Lösungen beider 376.
- Kaliumcyanid, Einwirkung von auf Chloracetanilide 1026; und Kaliumnitrit, Explosivität eines Gemenges von 378.
- Kaliumferrocyanid, Einwirkung von Schwefelsäure auf 305; Einwirkung der Alkalisulfide auf 366.
- Kaliumnatriumsulfite, vermeintliche isomere 366.
- Kaliumnitritoxyhydroximidosulfate und die Nichtexistenz der Dihydroxylamin-derivate 234.
- Kaliumpermanganat, Einwirkung von auf Basen 1411.
- Kaliumquecksilberchlorid 492.
- Kaliumrhodanid, Einwirkung von auf Chloracetanilide 1026.
- Kaliumsulfhydrat, Einwirkung von auf Chloracetanilide 1026.
- Kalk, Bestimmung des nach der photometrischen Methode 142; Bestimmung des im Wasser 387; Bestimmung des neben Eisenoxyd und Tonerde 387; gewichtsanalytische rasche Bestimmung des 387; Neutralisationswärme von Wasserstoffsuperoxyd durch Kalk 388; entschwefelnde Kraft desselben und von Magnesia in Eisenhochöfen 403.
- Kalksalze, Nachweis der in den Organen absetzenden durch eine Farbenreaktion 388.
- Kalksandsteinfabrikation, theoretische Erörterungen über 326.
- Kalomel, Flüchtigkeit des bei einer Temperatur von 37° und die reduzierende Kraft der tierischen Gewebe auf denselben und auf andere Mercurverbindungen 489.
- Kalorimeter 39.
- Kalorimetrische Bombe, Geschwindigkeit der Verbrennung in der 39.
- Kanarin, neue Bildungsweise von 909.
- Kapalöl, Aloine aus 1397.
- Kapillarelektrometer, Eigenschaften und Theorie des 100.
- Kapillaritätskonstanten kondensierter Gase, experimentelle Bestimmung 10.
- Kapillarschicht zwischen den homogenen Phasen der Flüssigkeiten und des Dampfes, Theorie der 10.
- Karamel, Bestimmung von 851.
- Kartoffeln, Bestimmung ihres Stärkegehalts 830; Solaningealt in 1395.
- Katalyse 134; chemische Theorie der 138; durch Neutralsalze 139; und chemische Energie 139.
- Kathodenstrahlen 63, 71; Färbung von Flußspat durch 71; Reflexion und Refraktion der 71; Einwirkung auf die elektrische Leitfähigkeit der von ihnen durchsetzten Gase 71.
- Kautschuk 1325; Entvulkanisieren von 1341; Herstellung von Surrogaten des aus Ölen 1341; allgemeiner Gang zur Untersuchung der Waren aus 1342; Extraktion von aus den Rinden verschiedener Pflanzen, insbesondere denen von Landolfia 1342; Herstellung eines Ersatzes für 1342; Natur des 1343.
- Kautschukartiger Stoff, Herstellung von 1342.
- Keratin, Herstellung plastischer Massen aus solches enthaltenden Substanzen 1707.
- Kerrsches Phänomen, Einfluß der Oberflächenschichten auf das 48.
- Ketipinsäureester, Einwirkung von Cyanwasserstoffsäure auf 880.
- Ketodihydrochinazoline, Synthese der aus Orthoaminosäuren 1576.
- Ketodilactone, Synthese von durch Einwirkung von Säureanhydriden auf die Na-Salze dreibasischer Säuren 706.

- Ketone 780, 1239; Acidimetrie der 581; Einwirkung des Caroschen Reagens auf 780, 781; cyklische, Ringsprengung der 782; Verwandlung der in  $\alpha$ -Diketone 788; mit Acetylenfunktion, Spaltung der durch Alkalien 792; Amidoderivate von 864; Synthese von 1241; Belenderivate aromatischer 1242; zweiatomige, Einwirkung von Äthylmercaptan auf 1265; und Aldehyde, spezifischer Unterschied zwischen beiden vom experimentellen Standpunkt aus 581; und Diketone, Elektrolythese von 785.
- Ketonsäuren 656.
- Ketoxime 1266; elektrolytische Oxydation der, eine neue Bildungsweise aliphatischer Nitrosoverbindungen 784; zur Charakterisierung der 1241.
- Kieselsäure, wasserfreie, optisch-negative 314; Durchlässigkeit geschmolzener für Wasserstoff 315; Dilatation geschmolzener 315; Elastizität und Härte von kristallisierter, amorpher und wasserhaltiger 315; Widerstandvermögen geschmolzener gegen starke Temperaturveränderungen 315; Quellungserscheinungen der im Kalkwasser 316; kolorimetrische Bestimmung der im Wasser 317.
- Kinetik homogener Systeme, allgemeinste Form der Gesetze der chemischen 134.
- Kjeldahl-Prozeß, Gebrauch von Kupfersulfat beim 227.
- Knallgas, Bildung von in Dampfkesseln 186.
- Knallsäure, Beziehungen der zur Isocyanensäure und die Bildung von Phenylurethan aus Phenol und Knallquecksilber 1039.
- Knochenfett, Analyse und Gewinnung des 724.
- Kobalt 423; Darstellung von Phosphiden des 422; Trennung des von Nickel mittels Persulfaten 424; Trennung und Bestimmung kleiner Mengen von in Gegenwart von Nickel 428; ammoniakalische Arseniate von 429; und Mangan, Bestimmung von als Phosphat 432; und Nickel, physikalische Eigenschaften von 423; und Nickel, qualitative Trennung beider durch Einwirkung von Ammoniumhydroxyd auf die Ferricyanide 424.
- Kobalterze, Behandlung der im elektrischen Ofen 347.
- Kobaltcyanide 430.
- Kobaltocyanalkalium, Verhalten desselben und der Chromverbindungen gegen Sauerstoffgas 445.
- Kobaltsalze, Einwirkung von Kaliumpersulfat auf 428.
- Kobaltselenide 429.
- Kobalt- und Cersalze, Oxydation der in alkalischer Lösung 341.
- Kochsalz, Zerlegung des 372.
- Kohle, Verhalten der bei hohen Drucken und Temperaturen 274; als Elektrodenmaterial 275.
- Kohlehydrate 798; Einwirkung des Milzbrandbazillus auf 798; Einwirkung von Wasserstoffsuperoxyd auf in Gegenwart von Eisenoxydsalzen 798.
- Kohlen, technischer Apparat zur Bestimmung des Brennwertes fossiler 39; Brikettieren der auf kaltem Wege 273.
- Kohlendioxyd, Bestimmung von in Carbonaten 302.
- Kohlengas, Verbesserung seiner Leuchtkraft und Erhöhung der Gasausbeute 278.
- Kohlenkalorimeter 153.
- Kohlenoxyd, Reaktion des mit Sauerstoff in Gegenwart von Alkalien 295; Verbindungen des mit dem Eisen und ihre Wichtigkeit in der Technik des Wassergases 296; volumetrische Bestimmung des im Leuchtgas 296; Eintritt von in die Zimmerluft bei Benutzung von Gasöfen und Gasbadeöfen 297.
- Kohlensäure, Löslichkeit der in Alkoholen zwischen  $-67^{\circ}$  und  $+45^{\circ}$  C, In- und Evasionskoeffizient bei  $0^{\circ}$  297; Dichte der im flüssigen und festen Zustande 298; Kurven für die Dichten der flüssigen und ihres gesättigten Dampfes 298; Sublimationswärme der und die Verdampfungswärme der Luft 298; flüssige, des Handels 299; Bestimmung von atmosphärischer 300; Bestimmung der in verschiedenen Gasen 302.
- Kohlensäureäther, gemischte, der Phenole und der Alkohole, Darstellung der 1066.
- Kohlensäureanhydrid der Atmosphäre 301.
- Kohlenstoff 273; elektrochemisches Äquivalent des 117, 275; Bestimmung in Stahl und Eisen, Kolben dafür 179; Darstellung von aus Acetylen oder Carbiden 273; schnelle Bestimmung in Eisen oder Stahl durch Verbrennung des Kohlenstoffs 275; Bestimmung des in Stahl und in Ferrochrom 276; Bestimmung des in Metallegierungen durch direkte Verbrennung 356; dreiwertiger 954; und Wasserstoff, Bestimmung von bei der Verbrennung im Sauerstoffstrom mittels Kupferoxyd 534.
- Kohlenstoffmonoxyd, Einfluß des Wassers auf die Verbrennung des 294; Einfluß

- des status nascens auf die Vereinigung des trockenen mit Sauerstoff 294; jodometrische Bestimmung kleiner Mengen des 297.
- Kohlenstoffträger, Darstellung von zum Gebrauch in der Fabrikation von Sprengstoffen 1347.
- Kohlenstoffverbindungen mit geschlossener Kette, ultraviolette Absorptionsspektren einiger 926; mit offenen und geschlossenen Ketten, Einfluß der Seitenketten auf die Eigenschaften der 935.
- Kohlenwasserstoff  $C_6H_{10}$  aus Allyldimethylcarbinol 561.
- Kohlenwasserstoffe 536, 942; Beziehungen zwischen Siedepunkt und Schmelzpunkt der 536; der hauptsächlichsten organischen Reihen, explosive Gemische ihrer Dämpfe mit Luft 536; Wirkung einiger aliphatischer verglichen mit derjenigen des Äthers und das Verhalten der Vaguserregbarkeit während der Narkose 536; feste hochschmelzende, aus den letzten Destillationsprodukten des Erdöls 543; Halogenderivate der 564; Darstellung gechlorter, gebromter und chlorbromierter der Fettreihe 564; Schwefelderivate der 617; mit kondensierten Benzolkernen, Brechungsvermögen einiger 942; des Steinkohlenteers, mikrochemische Unterscheidung der 942; Bromierung und Jodierung fettaromatischer 956; Schwefelderivate der 978; Einwirkung von Wasserstoffsuperoxyd auf ungesättigte 1063.
- Kohlenwasserstoffflammen und elektrische Glühlampen, vergleichende Bestimmung der Lichtfärbungen 44.
- Kokosfaser, Zubereitung der als Ersatz für Roßhaar 845.
- Kolanüsse, Aufschließen der mit phosphorsaurem Natrium 902.
- Kolloidale Lösungen 33; Dissoziation in 33; Größe der Teilchen in 33.
- Kolloidale Metallösungen 34.
- Kolloidale Stoffe, Abgabe und Aufnahme von Wasserdampf durch 34.
- Kolloidsysteme, Mechanismus der Erstarrung in umkehrbaren 36.
- Kolophonium 1347.
- Komplexe Gleichungen, Zusammenstellung der 205.
- Komplexe Salze der Weinsäure und Äpfelsäure und ihr spezifisches Drehungsvermögen 703.
- Kompositen, Verbreitung der Alkaloide in der Familie der 1427.
- Konfiguration der fetten gesättigten Verbindungen 525; und Systematik der aliphatischen Verbindungen 525.
- Kongorot, Ursache seiner Farbenänderung durch Säuren 1630.
- Konstitution und Fluoreszenz, Beziehungen zwischen 924.
- Kontaktkraft nach Volta 90.
- Kontaktmasse, Darstellung einer 219.
- Kopale, Säure- und Verseifungszahlen einiger 1354.
- Kopalharztinkturen, Darstellung von 1354.
- Koprosterin, Bildung durch Reduktion des Cholesterins im menschlichen Darm 1134.
- Korrespondierende Zustände, Gesetz der 6.
- Kreatinin, Physiologie des 883.
- Kreosot, Prüfung des 1070.
- Kresol, Trennung von m- und p- 1085; p-, Umwandlung seines Essigsäureesters in den Benzoesäureester 1137.
- Kresole, Bestimmung derselben durch ihr Substitutionsvermögen 1085.
- Kristalle, Methode zur Bildung von aus schwer kristallisierenden Stoffen 27.
- Kristallographische Abhandlungen 29.
- Kristallographische Untersuchungen 931; organischer Verbindungen 533.
- Kristallwassertheorie 864.
- Kritischer Punkt  $A_2$ , untere Grenze des 405.
- Kritischer Punkt von reinen Flüssigkeiten und Mischungen, Störungen am 10.
- Kryofin 1097.
- Kryoskopische Beobachtungen an organischen Stoffen 15.
- Kryoskopische und ebullioskopische Untersuchungen 17, 19.
- Krypton 243.
- Kuhmilch, Gesetzmäßigkeiten in der Zusammensetzung der 726.
- Kunststeine, Färben kalkhaltiger 1297.
- Kupfer 475; Einfluß des auf Eisen 412; Einfluß des auf die Beschaffenheit des Stahles 412; Polysulfide des 473; mikrochemische Reaktionen des 475; Ermittlung des 475; Extraktion des durch Chlorierung 475; Bestimmung 475, 476; maßanalytische Bestimmung von 476; Sulfocyanide von in der Gewichtsanalyse 476; Fällung und Trennung des in natronalkalischer Flüssigkeit durch Hydrazinsulfat oder Hydrazinchlorhydrat 476; maßanalytische Bestimmung des als Oxalat mit Trennung von Cadmium, Arsen, Zinn und Zink 477; Analyse von 477, 478; Bestimmung des Sauerstoffs im durch Glühen im Wasserstoff 479; schnelle Bestimmung des für den Gebrauch des Weinbaues 479; Bestimmung von in Cyanidlösungen 479; elektrochemi.

- Kupferarsen, thermische und elektrische Leitfähigkeit von 485.
- Kupferchlorür, Löslichkeit des in organischen Lösungsmitteln 482.
- Kupfererze, Behandlung der im elektrischen Ofen 347.
- Kupferhydroxyd, Einwirkung von Chlor auf eine Suspension des in Kalilauge 482.
- Kupferhydroxydcellulose, Darstellung von in Ammoniak löslicher 843.
- Kupferniederschläge, Potentiale von Kupferelektroden in Lösungen analytisch wichtiger 480.
- Kupferoxyd, Tabelle zur Ermittlung der den gewogenen Grammenden deselben entsprechenden Kupfermenge 479; Herstellung reiner Kristalle von basisch essigsaurem 486.
- Kupferoxydalkalitartrate u. Fehling'sche Lösung 702.
- Kupferphosphor, thermische und elektrische Leitfähigkeit von 485.
- Kupferselenide 485.
- Kupfersulfatsäure, Vorhandensein der in Mischungen wässriger Lösungen von Schwefelsäure und Kupfersulfat 484.
- Kupfertonbad für Bromsilberbilder und Diapositive 62.
- Kupfervoltameter, Polarisation und innerer Widerstand eines 117.
- Kupferzinklegierungen, Mangel an Übereinstimmung in der Einwirkung derselben auf Salpetersäure 481.
- Kupfer- und Silberhalogenüre, Doppelverbindungen mit Ammoniumthiosulfat 502.
- Kyantolin, p-, Polymerisation des 1155.
- Labenzyme und ihre Antikörper 1726.
- Labferment, Bestimmung des im Magensaft 1726.
- Laboratoriumsfilter 173.
- Laboratoriumsagassöfen, verbesserte Tür für 158.
- Lack, Darstellung eines 756; Darstellung aus Holz 847; Darstellung von 1330.
- Lactodensimeter, Wert des bei der polizeilichen Milchkontrolle 733.
- Lactone, Einwirkung von Hydrazinhydrat auf 941.
- Lärchenterpentin 1348.
- Lävulomannan 815.
- Lävulose, Anwesenheit von in Rübenblättern 810.
- Lapachonon 1286, 1287.
- Latentes Bild, Theorie des 57.
- Lauronsäure und Campholsäuren 654.
- Lavendelöl, Veränderungen des während der Entwicklung der Pflanze 1331; Ursachen der Veränderlichkeit seines Estergehalts 1333.
- Leberglycogen während der Schwangerschaft 832.
- Lecithin, Darstellung des 617.
- Leder, Färben von durch Aufpressen einer mit wasserlöslichen Farben bedruckten Unterlage 1383; Marmorieren des unter Benutzung von Ätzzreserven und Teerfarbstoffen 1383; Neuerung in der Fabrikation von 1383; Verfahren, dasselbe wasserdicht und haltbar zu machen 1383; Darstellung von künstlichem 1384; Darstellung eines Ersatzstoffes für 1385; Erzeugung gelber bis brauner Farbstoffe auf mittels Titansalzen 1385.
- Legierungen, Thermoelektrizität einiger 92; spezifische Wärmen von 352.
- Lehrbücher für physikalische Chemie 1.
- Leim, Ersatz für aus Stärke 831; Prüfung von 1706.
- Leimtannat, Darstellung eines gegen die Magenverdauung resistenten 1384.
- Leinöl, Analyse des 753.
- Leitfähigkeit, elektrische 74; von Gasen, Änderung der durch einen stetigen elektrischen Strom 76; von gepressten Pulvern 79; von heißen Salzdämpfen 77; schwacher Amalgame, und die Löslichkeit von Metallen in Quecksilber, Einfluß der Temperatur auf 79; von Oxyden bei hohen Temperaturen 80; fester Mischungen bei hohen Temperaturen 80; wässriger Lösungen von Alkalichloriden und -nitraten 84; wässriger Lösungen, Berechnung von solchen, die Salzsäure und Schwefelsäure enthalten 84; von Lösungen der Alkalijodate und eine Formel zur Berechnung von Leitvermögen 85; von Elektrolyten, Einfluß von Nichtelektrolyten auf das 88; und innere Reibung bei Salzlösungen 89.
- Leitfähigkeitsmessung mit Gleichstrominstrumenten 168.
- Leitfähigkeitsmessungen, Neuerungen in der Kohlrauschen Methode für 167.
- Lepidylhydrazin,  $\alpha$ - 1651.
- Leuchtgas, Herstellung von 278; Gewinnung von aus Koksöfen 278; Herstellung von aus Methan enthaltendem Wassergas und Acetylen 278; Bestimmung von Benzol und Äthylen

- im 279; weißer Beschlag an Rauchfängern und Cylindern der Gasglühlichtapparate 280; Schwefelwasserstoffbestimmung im 280.
- Leukoamidooxyanthrachinone, Darstellung von 1300.
- Leukobase  $C_{10}H_4N_2$ , Derivate der 1127;  $C_{10}H_4N_2$ , Einwirkung von salpetriger Säure auf die 1128.
- Leukobasen der Triphenylmethanreihe 1128.
- Leukomethylenblau 1557.
- Leukothioninfarbstoffe, Darstellung von Acidylderivaten der 1557.
- Licht, chemische Wirkungen des 53.
- Lichtabsorption 43.
- Lichtemission 43.
- Lichtempfindliche Überzüge, Herstellung mittels Silberphosphat 61.
- Lichtwirkungen, chemische 53.
- Linaloolverbindungen, Veränderungen und Wanderungen der in den Pflanzen 1332.
- Lipase, fettspaltendes Enzym und die Umkehrbarkeit seiner Wirkung 1723.
- Liquor ferri albuminati, Eigenschaft von 423.
- Liquor ferri oxydati dialysati und ehlorati, Darstellung des 417.
- Lithium 369; Schmelzpunkt des 369; Peroxyd des 370.
- Lithiumbromid, Verbindungen von mit Ammoniakgas 370.
- Lithiumbromid und -jodid, Temperatur des Maximums der Dichte wässriger Lösungen von 370.
- Löslichkeit 125; Änderung derselben durch Salze 126; eines Gemisches von Salzen mit einem gemeinsamen Ion 127.
- Lösung, Theorie der und neue Auffassung vom thermischen Druck 12; verdünnte, gewisser Sulfate und ihres Lösungswassers, relatives Volumen der 12; verdünnte 13; Gefriermethode in verdünnten und die Theorie der Lösungen 17; Erniedrigung des Gefrierpunktes in solchen, die Salzsäure und Schwefelsäure enthalten 20; Zusammensetzung der Oberflächenschichten wässriger 26; chemische Reaktionen in einer; Dampfspannung des Lösungsmittels 42; Dissoziation verdünnter beim Gefrierpunkt 81; komplexe gegebener Konzentration, Berechnung derselben und das umgekehrte Problem 83; Berechnung der Leitfähigkeit wässriger, die Salzsäure und Schwefelsäure enthalten 84; wässrige, Verwendbarkeit der Dissoziationstheorie bei Elektrolyse solcher, welche zwei Elektrolyte mit einem gemeinschaftlichen Ion enthalten 84; Zersetzungspunkt wässriger 102; anorganische, teilweise mischbare 126; isohydrische 134; feste 1098.
- Lösungsdruck, Theorie des 93; Versuch zur Demonstration deselektrolytischen 183.
- Lösungspunkt, kritischer, Einfluß des Druckes auf 126.
- Lösungsvermögen von Dämpfen 127.
- Lösungswärme, Beziehung zur Löslichkeit bei Elektrolyten 41.
- Lösungs- und Ionisierungsmittel, anorganische 87.
- Lotus arabicus, Natur und Ursprung des Giftes von 1392.
- Luft, Diffusion der durch Wasser 9; Versuche mit flüssiger 90; brennbare Gase der über dem Meere und Gegenwart von freiem Wasserstoff in der Atmosphäre 184; Zusammensetzung in der Vertikalen und die Konstitution der oberen Schichten der Atmosphäre 188; Veränderung in der Zusammensetzung flüssiger beim Verdampfen 189; Verflüssigung von durch Expansion und Erzeugung äußerer Arbeit 189.
- Luftsauerstoff, Oxydation mit 191.
- Luminescenz 51; verdünnter Gase um metallische Drähte, die mit einem Pol eines Ruhmkorffschen Apparates in Verbindung stehen 52.
- Luminescenz-Spektren 51.
- Lupetidin, Spaltung des  $\alpha\gamma$ - in seine optischen Isomeren 1527.
- Luteokobaltiak, Kristallform des Chlorsulfats und des Chlorseleniats von 429.
- Luteol als Indicator 147.
- Luteolin, Synthese des 1364.
- Luteolinmethyläther als Spaltungsprodukt eines neuen Glucosids der Peterilie 1388.
- Lutidin, Anlagerung von Formaldehyd an  $\alpha\gamma$ - 1527.
- Lutidindicarbonsäureester, Überführung von in Diamidolutidin 1531.
- Luzerne, Reservekohlehydrate des Samens der 817.
- Lysin, Konstitution des 874.
- Magnesium, Darstellung und Eigenschaften von und daraus gewonnene Produkte 397.
- Magnesiumsalzlösungen, Verhalten von bei Gegenwart von kohlensaurem Kalk unter Druck 887.
- Magnesium 385; Einwirkung des auf Salzlösungen 385; volumetrische Bestimmung des 385; Fluorescenz des in Wasser und in Alkohol unter der

395.  
**Magnesiumhaltiges Präparat, Darstellung eines 385.**  
**Magnesiumsalze, Einfluß von Ammoniak auf 386.**  
**Magnetisierungszahlen anorganischer Verbindungen 30.**  
**Magnetismus, Einfluß auf chemische Reaktionen 42; und Atomgewicht 2.**  
**Maischen von Melasse und Kartoffeln 825.**  
**Maischgut, Vorbereitung des in Brauereien durch Waschen, Weichen und Naßschroten in kontinuierlichem Betriebe 602.**  
**Maisöl 754.**  
**Malate und Tartromalate 703.**  
**Maleinanilid 1031.**  
**Maleinsäure, Umwandlung der in Fumarsäure 685.**  
**Malonesterartige Verbindungen mit halogenierten Indonen 1254.**  
**Malonsäure, Einwirkung des Jods auf dieselbe in Pyridinlösung 670; Halbaldehyd der 780.**  
**Malonsäuren, substituierte, acidimetrischer Wert derselben verglichen mit dem der entsprechenden normalen Säuren 665.**  
**Malve, schwarze 1379.**  
**Malz, elektrische Behandlung von wachsendem Getreide bei der Bereitung des 602; Löslichkeit der stickstoffhaltigen Substanzen des 1718; proteolytisches Enzym des 1731.**  
**Mandelöl, Verfälschung des süßen 753.**  
**Mangan 431; Bestimmung des im Stahl 414; Bestimmung des als Sulfid und als Pyrophosphat 431; und Chrom, Bestimmung von in Wolframlegierungen 438; und Kobalt, Bestimmung von als Phosphat 432.**  
**Manganfluorür 435.**  
**Manganjodür, Hydrate des 436.**  
**Manganoxalat, freiwillige Bildung des kristallisierten bei der Oxydation von Citronensäure mit Permanganat 670.**  
**Manganperfluorid, Darstellung des 435.**  
**Mangansalze, Verhalten der an der Anode 435.**  
**Manganselenid, kristallisiertes 225; und ein Oxydselenid 437.**  
**Mangansulfat, Löslichkeit von 437.**  
**Mangansuperoxyd, Ätiologie der Chlor-entwicklung mittels 432.**  
**Mangansuperoxydelektroden, Potentialdifferenzen mit 432.**  
**Manganverbindungen 433.**  
**Mannocellulose, Vorkommen von im Holzgewebe der Gymnospermen 844.**  
**Mannogalactan 815.**  
**Manostat 178.**  
**Manur 746.**  
**Maripafett 724.**  
**Marmor, Umformung von 391.**  
**Maßanalyse 144; isländischer Kalkepat als Ursubstanz in der 144.**  
**Massenwirkung 130.**  
**Massenwirkungsgesetz und physikalische Reaktionen 131.**  
**Medizinalweine, Bestimmung der 595.**  
**Meeralgen, Analyse von 212.**  
**Mehl, Säurebestimmung im 831; Sterilisieren und Bleichen desselben, sowie von Getreide und Hülsenfrüchten 832; Kleberbestandteile von und ihre Beziehung zu den brotbildenden Eigenschaften 1720.**  
**Mekonin, thermische Untersuchung von 1201.**  
**Melaninharn und Ochrose 895.**  
**Melasse, Reinigung von zum Zwecke ihrer Verwendung bei der Preßhefe- und Spiritusfabrikation 826; Torf- und Magermilch, Futtermittel aus 826; und Kartoffeln, Maischen von 825.**  
**Melasseschlempen, optisch-aktive Substanzen der Dessauer 826.**  
**Menthen, bequeme Gewinnung des aus dem entsprechenden Alkohol 1321.**  
**Menthol, Isomerisation in der Reihe des 1315.**  
**Menthon, Bildung von aus Rhodinal 1306.**  
**Menthylpentose, Isolierung der 805.**  
**Mercaptole und Sulfone der Diketone 796.**  
**Mercarbide 920.**  
**Mercerisieren vegetabilischer Fasern in gespanntem Zustande bei einer Temperatur unter 0° 1372; Verfahren zum ohne Spannung unter Anwendung von Türkischrotöl und verdünntem Glycerin 1372; Verfahren des Dämpfens nach demselben zur Erzielung von Glanz auf Baumwolle 1372; animalischer Fasern 1373; von Geweben ohne Spannen mittels eines die Mercerisierung übertragenden Drucktuches 1373; von Textilstoffen, Erzeugung erhöhten Glanzes 1373.**  
**Mercuriammoniumjodid, Mono-, Bildung des durch vorsichtig geleitete Einwirkung von konzentriertem Ammoniak auf Mercurdiammoniumjodid 494.**  
**Mercuriammoniumverbindungen 496.**  
**Mercurichlorid, Einfluß oxydierender Mittel auf seine Reduktion durch Oxalsäure 490.**  
**Mercurdiammoniumjodid, Einwirkung von konzentriertem Ammoniak auf 493.**



- Mercurijodid, Modifikationen des und seine Umwandlungstemperatur 493; Reaktion auf nassem Wege zur Erhaltung desselben in kristallisiertem Zustande 493.  
 Mercurijodidsulfide der aliphatischen Reihe, Einwirkung von Alkyljodiden auf 618.  
 Mercurisalicylsäure und die Millon'sche Reaktion 1164.  
 Mercurochlorid, Dampfdichte von trockenem 489; Adsorption von Ohlraulber durch ammoniakalisches 490.  
 Mercurjodid, Reaktion auf nassem Wege zur Erhaltung desselben in kristallisiertem Zustande 493.  
 Mercurosulfat, Einwirkung des Wassers auf 495.  
 Mesaconsäure, Anlagerung von Diazomethan an 1475.  
 Mesitylbromid und Natrium 952.  
 Mesitylchinol 1268.  
 Mesitylhydroxylamin 989.  
 Mesitylmethylketon, Oxydation des mit Kaliumpermanganat 1177.  
 Mesityloxid 789; Reaktion des mit Natriummethylmalonat 1111.  
 Mesoxamid, Oxim des und verwandte Verbindungen 884.  
 Meßapparate 149.  
 Messing, elektrolytische Abscheidung von 116.  
 Meßkolben und Meßcylinder zum Abmessen einer wässrigen Flüssigkeit 151.  
 Metadiamine, aromatische 1053.  
 Metakresol, Bestimmung des in Kresolgemischen 1085.  
 Metallammoniakverbindungen in wässriger Lösung 353.  
 Metallborate 269, 466.  
 Metallchloride, Zersetzung von 353.  
 Metaldoppelrhodanide 308.  
 Metalldrähte, Wirkung von Temperaturänderung auf die Elastizitäten und die innere Reibung von 29; permanente Änderung derselben und ihre Widerstandsänderung 78.  
 Metalle 347; Beziehung von spezifischer Wärme und Atomgewichten der 28; spezifisches Gewicht derselben und einiger Legierungen bei tiefen Temperaturen 28; absolute Potentiale der 102; Passivität der 106; Potentialdifferenzen zwischen ihnen in nichtwässrigen Lösungsmitteln 110; Verfahren zum Niederschlagen von 118; elektrolytische Abscheidung der aus nichtwässrigen Lösungen 118; elektrolytischer Niederschlag von 121; elektrolytische Abscheidung von Gemischen der 347; elektrolytische Gewinnung von aus ihren Halogenverbindungen 347; Vorrichtung zur elektrolytischen Abscheidung von solchen, die leichter sind als ihre Elektrolyte 347; Herstellung von 348; Härten, Anlassen und Schmieden der 349; Härte der 350; kristallinische Struktur und spezifische Wärme von und die Beziehung von spezifischer Wärme zum Atomgewicht 351; Beziehung zwischen Wärmeausdehnung und Schmelzpunkt der einfachen 352; Gewinnung von aus Erzen und Rückständen 460.  
 Metallfärbung, elektrochemische 121.  
 Metallhydroxyde, schwer lösliche, Gleichgewichtserscheinungen bei der Verteilung einer Säure zwischen Ammoniak und diesen 353; schwer lösliche, und Ammoniak, Gleichgewichtserscheinungen bei der Verteilung einer Säure zwischen beiden 464.  
 Metallische Oberflächen, Veränderung unter dem Einfluß des Lichtes 52.  
 Metalljodide, Verbindungen der mit Schwefligsäureanhydrid 354.  
 Metallkristalle, Bildung durch Überführung gewisser Metalle in destilliertem Wasser 121.  
 Metalllegierungen, Wärmeentwicklung bei Bildung von 40; Bestimmung des Kohlenstoffs in durch direkte Verbrennung 356.  
 Metallniederschläge, Eigenschaften von solchen, die in einem Magnetfeld erhalten werden 121.  
 Metalloberflächen, elektrolytische Reinigung 121.  
 Metalloide 184.  
 Metallorganische Verbindungen 919.  
 Metallsalze, Nachweis mittels der Absorptionsspektralanalyse unter Verwendung von Alkanna 47; Verbindungen der mit aromatischen Aminen 991.  
 Metallurgie auf Grundlage des Aluminiums und die Erzeugung hoher Temperaturen 347.  
 Metaphenylendiamin, Einwirkung von Acetondicarbonsäureester auf 1541.  
 Metaphosphate 252.  
 Metapurpursäure, Konstitution der 1081.  
 Methan, Bestimmung neben Wasserstoff und Stickstoff 148.  
 Methanal, Reaktionen des 768.  
 Methoxyhydratropasäure, Bildung der bei der Oxydation des Anethols und die Identität der Phloretinsäure und der p-Hydrocumarsäure 1175.  
 Methoxylchlorstyrole 1077.  
 Methoxyphenanthren, Synthese von (1)- und (3)- 1093.

- Methyladipinsäure,  $\alpha$ -, und die Oxydation der cyclischen Verbindungen 677.
- Methyläthylacrolein, Einwirkung von Hydrazinhydrat auf 773.
- Methyläthylacrylsäure,  $\beta$ -, und Methyläthyläthylenmilchsäure 652.
- Methyläthyläthylenmilchsäure,  $\beta$ -, und  $\beta$ -Methyläthylacrylsäure 652.
- Methyläthylketon 787.
- Methyläthylpropionylthetinchloroplatinat, Kristallform des 765.
- Methyläthylpropylzinnbromcampher-sulfonat 921.
- Methyläthylpropylzinnjodid 921.
- Methyläthylthetinchlorid, d- 764.
- Methylalkohol, Darstellung desselben und des Formaldehyds durch Oxydation von Methan 581; Nichtexistenz des im Rum 581; Anwesenheit des in den vergorenen Säften verschiedener Früchte 581; Nachweis des in Gemischen 582; Vorkommen von Chlorverbindungen in käuflichem „reinem“ 582.
- Methylamidonaphthacridin, Synthese von 1551.
- Methylanilin, Einwirkung von Formaldehyd auf 1009.
- Methylanthranilsäuremethylester, Vorkommen von im Mandarinenöl 1147.
- Methylbenzoylpropionsäure, Synthese der 1182.
- Methylbenzylbenzoesäure 1161.
- Methylbromcrotonsäuren, geometrische Isomere 639.
- Methylbutansäure, Methylester, Amid und Löslichkeit des Silbersalzes der 636.
- Methylchromon 1514.
- Methyldesoxyxanthin 902.
- Methyldiallylcarbinol, fünfatomiger Alkohol aus 593.
- Methyldilutursäure 897.
- Methylenchlorhydrin, Einwirkung von auf die aromatischen Amine 996.
- Methylenlenderivate, Kondensation mit aromatischen, Nitroverbindungen 1013.
- Methylenlantipyrinchlorhydrat, Kristallform des 1488.
- Methylenjodid, Einwirkung des Quecksilbers auf 572.
- Methylfurfur, Reaktionen des 1441; Derivate des 1442.
- Methylharnsäure, Darstellung einer 3-906.
- Methylheptenon und die Synthese einer aliphatischen Isogermaniumsäure 790.
- Methylhexanon, Kondensation von mit  $\alpha$ -Brompropionsäure und  $\alpha$ -Bromisobuttersäureester 1246.
- Methylierung, Methode der 935.
- Methylisoharnstoff 882, 1040.
- Methylisopropylglutarsäure, cis- und trans- 681.
- Methylisopropylphenyläthylenmilchsäure, Synthese der 1178.
- Methylketol,  $\alpha$ - 1460.
- Methylketomethylencarbonsäureester, Nitrosierungsprodukte und Konstitution des durch Kondensation von  $\beta$ -Methyladipinsäureester entstehenden 661.
- Methylmorphin, Darstellung des 1433.
- Methylnaphthacridin, Synthese von 1551.
- Methylnonylketon 791; Derivate des 1231.
- Methyloxychromon 1514.
- Methyloxyphenopyron 1515.
- Methylpentosane, Reaktionen der 1441.
- Methylpentosen, physiologische Chemie der 807.
- Methylphenetetrol, Derivate des 1121.
- Methylphenyläthylamin, m- 1002.
- Methylphenylecylglutarsäureäthylester, Derivate des 1208.
- Methylphenylketon, Jodderivate des 1251.
- Methylphenyl-n-phenylosotriazol 1507.
- Methylphloroglucin, Äther des 1117; Amidoderivate des 1118.
- Methylpiperazin 859.
- Methylpyrazolcarbonsäuren und die Stereoisomerie der beiden Crotonsäuren 1474.
- Methylpyridincarbonsäure 1528.
- Methyltertiärbutyläthylenmilchsäure,  $\beta$ -, 653.
- Methyltetronsäure,  $\alpha$ -, Verhalten der gegen Diazobenzolchlorid 1664.
- Methyluracil, elektrolytische Reduktion des 897.
- Methylviolursäure 897.
- Methylxanthin, 1- 901; 7- und 3-, Wirkung von 902.
- Mikroorganismen, chemische Leistungen der im Gewebe 527.
- Milch, Analyse von 726; Schnellmethode zur Untersuchung von 727; Lecithingehalt der und seine Abhängigkeit vom relativen Hirngewicht des Säuglings 727; Bestimmung des Rohrzuckers in der kondensierten 729; Reinigung von 729; spontane Gerinnung der 730; Konservieren von Proben zum Zwecke der Untersuchung 730; Schmutzgehalt der 730; saure und Zähmilch 731; Acidität der 731; Bestimmung der Säure mittels Alkohol 732; Bildung von Essigsäure in durch Milchsäurebakterien 732; Bestimmung der Trockensubstanz und des Fettes in 732; Veränderlichkeit ihrer Trockensubstanz und deren Wert für die Be-

- urteilung der Marktmilch 733; Schwan-  
kungen im Fettgehalt der 733; Be-  
ziehung zwischen spezifischem Ge-  
wicht, Fett und Nichtfettreststand  
in 734; Zusammensetzung derselben  
und ihrer Produkte 734; Bestimmung  
des Fettes in 735; Fettbestimmung  
in kondensierter 736; Verfälschung  
der mit Gehirnmasse 737; Herstellung  
künstlicher, steriler 737; Nachweis  
von Anilinorange in 737; Nachweis  
von Natriummono- und -bicarbonat in  
737; Nachweis von Salicylsäure in  
737; fremde Farbstoffe in 738; Wieder-  
herstellung der Verkäuflichkeit  
erhitzt durch Chlorcalciumzusatz  
745; Gärapparat zur Prüfung der-  
selben auf ihre Brauchbarkeit zur  
Käsefabrikation, auch für aerobe Kul-  
tur von Bakterien 745.
- Milcheiweißpräparate, Keimgehalt der  
1703.
- Milchsäure, Bestimmung der im Handels-  
produkt 649; Vorkommen der im  
tierischen Organismus mit Bertück-  
sichtigung der Arsenvergiftung 649;  
Gewinnung von aus Abwässern 650;  
Darstellung von Doppelsalzen des  
Wismuts mit 1384.
- Milchsäuregärung und ihre praktische  
Verwertung 650.
- Milchzucker, Abbau von 812
- Millonsche Reaktion 1064.
- Milzbrandbazillus, Einwirkung von auf  
die Kohlehydrate 798.
- Mineralfarben, Herstellen von grünen,  
blauen und violetten aus Kieselsäure  
und Baryum- und Kupferverbindungen  
349.
- Mineralöle, Verwertung der Abfallpro-  
dukte in der Industrie der 544; Dar-  
stellung geruch- und geschmackloser  
Präparate aus den durch Einwirkung  
von Schwefelsäure auf dieselben und  
ähnliche Kohlenwasserstoffe gewonne-  
nen Substanzen 545; Darstellung von  
wasserlöslichen Erdalkali- u. Schwer-  
metallsalzen der bei der Einwir-  
kung von Schwefelsäure auf diesel-  
ben und ähnliche Kohlenwasserstoffe  
entstehenden Säuren, sowie der die-  
sen Salzen entsprechenden Säuren  
545.
- Mineralphosphate, Nachweis von in  
Thomasschlacken 254.
- Mischkristalle, Löslichkeit von hydrati-  
schen 32.
- Mischungen, Leitfähigkeit fester bei  
hohen Temperaturen 80.
- Mörtelmasse, Färben kalkhaltiger 1297.
- Mörtelsand, chemische Bewertung des  
326.
- Moleküle, Volum der 5; Assoziation der  
bei Flüssigkeiten 11.
- Molekulargewicht, Apparat zur Bestim-  
mung des nach der Siedepunktmethode  
178.
- Molekulargewichtsbestimmungen, Tropf-  
methode zu 25.
- Molkereiprodukte, Bestimmung des  
Fettes in 735.
- Molybdän 447; Bestimmung von im  
Stahl und dessen Legierungen 415;  
Vorkommen des in den Pflanzen 438;  
Analyse von Legierungen des 447;  
Bestimmung des im Eisen 447; Ein-  
wirkung von Wasserdampf und  
Mischungen von Wasserdampf mit  
Wasserstoff auf dasselbe und seine  
Oxyde 448; Trennung des vom Wolfram  
453.
- Molybdänlegierungen, Herstellung von  
im elektrischen Ofen 453.
- Molybdänoxid, blaues 448.
- Molybdänsaures Natrium, Verwendung  
des zum Imprägnieren organischer  
Stoffe gegen Feuergefahr und gegen  
die Zerstörung durch Atmosphären  
und Lebewesen 449.
- Molybdänsulfid 452.
- Molybdäntrioxyd, Trennung des von  
Wolframtrioxyd 448.
- Monotrop-dimorphe Körper, Methode  
zur Ermittlung ihres Umwandlungs-  
punktes 28.
- Moosbeere, Zusammensetzung der finn-  
schen 802.
- Morphin 1431; Bestimmung des durch  
Reduktion mittels Silbernitrate 1430;  
Bestimmung des im Opium 1430;  
Verhalten der Ehrlichschen Diazo-  
reaktion gegenüber neu in die Thera-  
pie eingeführten-derivaten 1430; stick-  
stofffreie Spaltungsprodukte des 1432.
- Morphinchlorhydrat, Verhalten des im  
Bittermandelwasser 1433.
- Mucin, Zusammensetzung des 1705.
- Muffelöfen mit selbsttätigem Petroleum-  
gebläseapparat 157.
- Multiple Proportionen, Vorlesungsver-  
such zum Gesetz der 179.
- Myrosin, Lokalisation desselben und des  
Gummis bei der Gattung Moringa  
1723.
- Myrrha, Prüfung von 1354.
- Mytilus, organische Substanzen der Scha-  
len von 1707.
- Naphta, Paraffin in russischer 542.
- Naphtacridinreihe 1552.
- Naphtalan 544.
- Naphtalin, Isomeriezahlen beim 922; Be-  
stimmung des im Steinkohlengas 951.

- satz der Sulfgruppen in durch naszierendes Cl 980.
- Naphtalinfarbstoff, blauer 1284; grüner 1285.
- Naphtalinreihe, Zahlenstudien in der 922; Amidoamidine der 1062.
- Naphtalsäure, Darstellung der 1197.
- Naphtanthracen, Konstitution des 1303.
- Naphtanthrachinon, Konstitution des 1303.
- Naphtaprodukte, Neuerungen und Fortschritte auf dem Gebiete der 542.
- Naphtasatz, Unterscheidung des von Asphaltbitumen 547.
- Naphtazarin, Darstellung des bei der Darstellung desselben entstehenden Zwischenproduktes 1285; Darstellung einer Sulfosäure des 1285.
- Naphtimidazolgruppe 1489.
- Naphtindonchloride 1584.
- Naphtochinon,  $\alpha$ -, Einwirkung von Stickstofftrioxyd auf 1280;  $\beta$ -, Darstellung von Farbstoffen aus demselben und seinen Derivaten 1280.
- Naphtochinone,  $\beta$ -, malonesterartige Derivate der halogenierten 1281.
- Naphtofuran, Aufspaltung des 1447.
- Naphtol 1098;  $\beta$ -, Kondensationsreaktion mit Aldehyd und Ammoniak 1099;  $\beta$ -, Ätherifikation von Derivaten des 1100; Einwirkung von  $\beta$ - auf Aldehyde 1225;  $\beta$ -, instabile Isomere der Azoderivate des 1621.
- Naphtophenazoniumverbindungen, Darstellung von 1578.
- Naphtopikrinsäure vom Schmelzpunkt 145°, Konstitution der 1102.
- Naphtopurpurin, Oxydationsprodukt des Naphtazarins 1286.
- Naphtoylbenzoesäure 1188; Konstitution der 1303.
- Naphtylamin,  $\alpha$ -, Ersatz der Amidogruppe in Derivaten desselben durch die Hydroxylgruppe 1006;  $\beta$ -, Einwirkung von aromatischen Aldehyden auf Derivate von 1224.
- Naphtylendiamin, Acetylverbindung des  $\alpha_1 \alpha_2$ - 1057.
- Naphtylenorthodiamine, Kondensation von mit Äthylendiamin 1577.
- Naphtyljodidchlorid und Derivate 965.
- Naphtylnitrosamin und Antidiazonaphtalinsalze 1601.
- Naphtylphenyljodiniumhydroxyd und Derivate 965.
- Natalaloe, Aloine aus 1397.
- Natrium 369; Nachweis von neben Kalium 371; elektrische Wirkungen bei der Verdampfung des in Luft und anderen Gasen 371; Konstitution der
- qualitativen Analyse 762; und Brommesitylen 952; und Kalium, Amalgame von 357; und Mesitylbromid 952.
- Natriumacetessigester, Synthese desselben und die Vierringbildung mittels Natriumäthylats 714.
- Natriumacetylaceton, Einwirkung von Monochloressigester auf 795.
- Natriumäthylat, Einwirkung von auf Anisylidenacetophenondibromid 1267.
- Natriumalkoholat, Einwirkung von auf Anilinoessigsäureester 1029.
- Natriumalkylate, Einwirkung von auf Phtalylglycinester und dessen Homologe 1546.
- Natriumammonium und Kaliumammonium, Einwirkung von auf Metalloide 367.
- Natriumbichromat, Herstellung von schwefelsäurefreiem 442.
- Natriumborneol, neue Reaktion aromatischer Aldehyde gegen 1222.
- Natriumchlorid, Elektrolyse von 373.
- Natriumcyanessigester, Konstitution des und Wirkung der Halogene auf 878.
- Natriumdiketohydrindencarbonsäureester 1264.
- Natriumhydroxyd, Reaktionsgeschwindigkeit bei der Einwirkung von auf Benzaldehyd 1229.
- Natriumkobaltdinitrit, Darstellung des und seine Anwendung zum Nachweis des Kaliums 373.
- Natriumkresolate, Einwirkung von auf  $\alpha$ -Bromfettsäureester 1086.
- Natriummethylcyanessigester, Konstitution des 878.
- Natriummethylenverbindungen, Einwirkung von Brom und Schwefelkohlenstoff auf 670.
- Natriummethylmalonat, Reaktion des mit Mesityloxyd 1111.
- Natriumnaphtolate, Umsetzungen der mit  $\alpha$ -Bromfettsäureester 1100.
- Natriumnitrat, Bildung und Umwandlung der Mischkristalle des mit Kaliumnitrat und mit Silbernitrat 352; Bestimmung der Jodsäure im 373; Verbesserungen in der Fabrikation von 373.
- Natriumnitrophenolate 1080.
- Natriumsalze einiger der Schwefelsäure analoger zweibasischer Säuren 225.
- Natriumthiosulfat, Einwirkung auf einige Metallsalze und seine Anwendung in der quantitativen Analyse 143; Zersetzung des durch Säuren 215.

- Natriumwolframat, Dichte, Brechungsvermögen und Gehalt der Lösungen von 455.
- Natriumxynolate und  $\alpha$ -Bromfettsäure-ester 1087.
- Natronlauge, Einwirkung wässriger auf Nitrosobenzol 966.
- Neobornylamin, Trennung des von Bornylamin 857.
- Neodym und Praseodym, Darstellung und Eigenschaften der Carbide des 342; Existenz von Nitriden des 343.
- Neroliöl 1334.
- Nesslerisches Reagens 143.
- Netzelektroden, Anwendung in der Elektroanalyse 144.
- Neutralisationswärme und elektrolytische Dissoziation 41.
- Neutralsalze, fraktionierte Fällung der und Theorie und Anwendung in der analytischen Chemie 134.
- Nichtelektrolyte, Gefrierpunkt wässriger Lösungen von 17; elektrische Reduktion von 970.
- Nickel 423; kolorimetrische Bestimmung des im Stahl 414; Darstellung von Phosphiden des 422; elektrischer Widerstand von elektrolytischem 424; Äthylverbindungen des und Verhalten des Nickelchlorids zu Äthylen-diamin 425; und Eisen, elektrolytische Abscheidung von aus den Lösungen ihrer Sulfate 404; allotrope Umwandlungen der Legierungen von 411; Trennung von mit Ammoniak 414; und Kobalt, physikalische Eigenschaften von 423; qualitative Trennung beider durch Einwirkung von Ammoniumhydroxyd auf die Ferricyanide 424; Fällung der Sulfide von in Alkalitartratlösung nebst einer Untersuchung über die Natur gewisser Tartrate dieser Metalle 427.
- Nickelarsenate, ammoniakalische 426.
- Nickelarsenid 426.
- Nickelbronzelegierungen 424.
- Nickelcarbonyl, Zersetzung des in Lösung 427.
- Nickelerze, Behandlung der im elektrischen Ofen 347.
- Nicalextraktionsverfahren nach Mond 423.
- Nickelselenide 426.
- Nickelsulfat, Zersetzung des Heptahydrats desselben durch Lichtwirkung 425.
- Nicotin, inaktives 1434; Nachweis des 1434.
- Nicotyrin, Reduktion des zu inaktivem Nicotin 1435.
- Nierensteine, Zusammensetzung von 891.
- Nitramine, Anhydrierung salpetersaurer Aminbasen zu 994.
- Nitranilin, o-, Einwirkung von Formaldehyd auf 999.
- Nitraniline, Nitrosamine methylierter 1007.
- Nitratnachweis im Trinkwasser, Bedeutung des 197.
- Nitrierung, direkte, in der Fettreihe 640; der Disubstitutionsprodukte des Benzols 934; von m-Chlortoluol 975; des Nitrobenzols 976.
- Nitrile, physiologische Eigenschaften der 533; Anlagerungsreaktion bei 1663.
- Nitrite im Trinkwasser, hygienische Bedeutung der 195; Bestimmung der und Trennung von Nitraten 239; gasanalytische Bestimmung der bei Gegenwart von Nitraten oder anderen löslichen Salzen 239.
- Nitroacetanilid, Ableitung der substituierten Stickstoffchloride u. -bromide von 1025.
- Nitroamidonaphtolsulfosäure, Darstellung der 1103.
- Nitroanilin, p-, elektrolytische Reduktion des 1001.
- Nitroanthracen 977.
- Nitrobenzaldehyd, Trennung des o- von den Isomeren 1232; Darstellung von o- 1232.
- Nitrobenzaldoxim, Darstellung des und seiner Homologen 1233.
- Nitrobenzalhydrazine 1648.
- Nitrobenzol, Reduktionsvorgang bei der elektrischen Reduktion des 971; Nitrierung des 976.
- Nitrobenzyl, Derivate des m- 980.
- Nitrobenzylanilinsulfosäuren, Darstellung der und ihrer Homologen 1017.
- Nitrocamphan 1320.
- Nitrocellulose, Darstellung von Schießpulver aus 849.
- Nitrocellulosen, Reduktion von 849.
- Nitroderivate 575, 966; kryoskopisches Verhalten der in Ameisensäure Lösung 21; des Dimethylacrylsäureäthylesters, Konstitution der 640; von o-Dinitrosotoluol und o-Dinitroxytol 967; Verhalten der in Ameisensäure gelösten 969.
- Nitrodiamidoanthrachinonsulfosäuren, Darstellung von chromgebeizte Wolle blauviolett bis violettbraun färbenden 1293.
- Nitrodimethylacrylsäureester, Einwirkung der Reduktionsmittel auf die beiden isomeren 641.
- Nitrodinitropropionaldehyd, Derivate des 772.
- Nitroflavinduline 1590.

- Nitroglycerin und Salpetersäure, Zersetzung von durch Alkalien und die relative Beständigkeit der Sprengstoffe 814.
- Nitrogruppen, Einführung der in die Seitenketten aromatischer Aminbasen 993.
- Nitroindole 1458.
- Nitroketone und Orthonitroderivate 1241.
- Nitrokörper, Mono-, elektrochemische Reduktion aromatischer in schwach alkalischer Lösung 969; elektrolitische Reduktion der 972, 990.
- Nitromalonaldehyd 777.
- Nitromethan, Einwirkung von auf Diazobenzol 1608.
- Nitromethane, Darstellung von 576.
- Nitromethylzimtaldehyd 1285.
- Nitroparaffine, Leitfähigkeit einiger natriumsubstituierter 576; Reaktion mit Zinkalkylen 607.
- Nitrophenol, p-, als Indicator 1080.
- Nitrophenylendiaminsulfosäure, Anwendung der zur Darstellung substantiver Baumwollfarbstoffe 1054.
- Nitrophenylhydrazin, Hydrazone und Osazone aus 1663.
- Nitrophenylnaphthophenazonium, Verhalten des und des entsprechenden Amins gegenüber der substituierenden Wirkung der Aminbasen 1592.
- Nitrophenylpicolylalkin und Derivate 1533.
- Nitrophthalsäuren, Veresterung der 1193.
- Nitroprussidverbindungen, Konstitution der 422.
- Nitrosacylamine, Einwirkung von auf primäre Basen 1022.
- Nitrosamine methylierter Nitraniline 1007.
- Nitrosate 576.
- Nitrosierung, direkte, eines aromatischen Amins 1054.
- Nitrosobenzol, Einwirkung wässriger Natronlauge auf 966; Einwirkung von auf aromatische Hydrazine 1641.
- Nitrosoderivate 575, 966; kryoskopische Untersuchung von 16; Reaktion der 966.
- Nitrosoformylphenylhydrazin, Triazan-derivat aus demselben 1652.
- Nitrosomesitylen 989.
- Nitrosonaphtholdisulfosäuren, Darstellung der aus  $\alpha, \alpha_1$ -Dinitronaphthalin- $\beta, \beta_1$ -disulfosäure 1101.
- Nitrosoorcin 1111.
- Nitrosophenollösungen, alkalische, Einwirkung von auf Diazobenzolchlorid 1078.
- Nitrosophenylhydrazin, Bildung von Diazobenzolnitrat aus 1603.
- Nitrosoverbindungen, Darstellung der aus primären aromatischen Monaminen 966; sekundärer und tertiärer aromatischer Amine und Methylenverbindungen, Kondensationsprodukte aus 1007; aromatische, Kondensationen mit Methylenderivaten 1013.
- Nitrosulfobenzoesäure, symmetrisches Chlorid der 1152.
- Nitrosulfosalicylsäure 1167.
- Nitrosylchlorid, Reaktion des mit organischen Verbindungen, die eine Doppelbindung enthalten 575.
- Nitroterephthalsäure, Veresterung der 1193.
- Nitrotetronsäure und Derivate 672.
- Nitrotoluolsulfosäure, p-, Darstellung von Dinitrostilbensulfosäure aus 981.
- Nitrotoluyaldehyde, Isolierung zweier zur Indigodarstellung verwendbarer aus dem durch Nitrierung von m-Toluyaldehyd erhaltenen Öl 1234.
- Nitrotolylphenylsulfon und Derivate 1269.
- Nitrotrijodäthylen und Dinitrodijodäthylen 578.
- Nitroverbindungen der Fettreihe, Einwirkung von Alkalien auf die 577; Darstellung der aus primären aromatischen Monaminen 966; Salze der mit Stickstoffbasen und die Möglichkeit der Trennung von Nitroverbindungen verschiedener Typen 973; aromatische, Umlagerungen von 976; von ihnen abgeleitete gefärbte Körper 1084.
- Nomenklatur, einheitliche, chemischer Reagenzien 140; der Superoxyde 528; und Systematik bicyklischer Kohlenwasserstoffe 528.
- Normalelemente, Thermodynamik 95; und Normalelektroden, praktische Form von 111.
- Normallaugen, Kontrolle der 145.
- Normalsäure, Darstellung einer genauen 144.
- Normalsäuren, Kontrolle der 145; Titerstellung der 145.
- Nuclein, Darstellung einer eisenhaltigen Verbindung des aus Blut 1694.
- Nucleine, Verbindung der mit Metallverbindungen, Alkaloiden und Toxinen 1693.
- Nucleinsäure des Weizenembryos und seine Proteinverbindungen 1691; Lösung der Harnsäure durch 1693; Reinigung von aus Hefe hergestellter 1693; aus unreifer Lachsmilch, aus Kalbthymus und aus Hefe 1693.
- Nucleinsäuren, Darstellung von 1691.
- Nucleinstoffe, Phosphor der 1692.
- Nuclealbumine 1685.

- Nucleohiston 1689.  
 Nucleoproteide 1691.  
 Nux vomica, Kohlehydrate der 816.  
  
 Oberflächenschichten wässriger Lösungen, Zusammensetzung von 26.  
 Oberflächenspannung der Flüssigkeiten 10; einiger organischer Flüssigkeiten 520.  
 Obstweinessig, feste Bestandteile und Asche des 632.  
 Ochronose und Melaninharn 895.  
 Ochsen Serum, Albumin aus 1685.  
 Octan, Dampfdruck, spezifisches Volumen und Konstanten des 538.  
 Octazone 1665.  
 Öfen für konstante, beliebig zu regulierende Temperaturen 158.  
 Öle 747; Einfluß der Luftfeuchtigkeit auf ihre Sauerstoffabsorption 747; Hübls Jodmethode bei der Analyse von 747; Herstellung brausender fetter 748; pflanzliche, Welmanssche Reaktion zum Nachweis von 748; trocknende, Darstellung eines Ersatzes derselben durch Anwendung von Petroleum 760.  
 Öle und Fette, Jod- und Bromzahlen von 717.  
 Ölsäure, Reduktion der zu Stearinsäure mittels naszierenden Wasserstoffs 645; Isomerieverhältnisse derselben und der Elaidin-, Eruca- und Brassidinsäure 645; Trennung der von anderen Säuren 645.  
 Ölsäuren, reine, des Handels 644.  
 Olacidimeter 755.  
 Olefine, Geschwindigkeit ihrer Bildung 548; Verhalten von Mercurisalzen gegen 550.  
 Olefinmonocarbonsäuren, Pyrazolderivate der und des Diazomethans 1473.  
 Olive, Keimung der 754.  
 Olivenöl, freie Fettsäure im 755; Verhalten des in Fischkonserven 756.  
 Olivenpreßlinge, Veränderung der bei verschiedener Aufbewahrung 755.  
 Ononin 1392.  
 Opiansäure, thermische Untersuchung von 1201.  
 Opium, Bestimmung des Morphins im 1430.  
 Opiumalkaloide, thermochemische Untersuchungen der 1429.  
 Optisch-aktive Substanzen, Erzeugung der aus optisch-inaktiven 926.  
 Optisch-aktive Verbindungen, Einfluß der Lösungsmittel auf die Drehung der 704.  
 Orcin, Derivate des 1109.  
 Orcinricarbonsäureester, Konstitution der und Kondensation des Acetondicarbonsäuredimethylesters 1217.  
 Orexin, Darstellung von 1576.  
 Organische Analyse 534.  
 Organische Chemie 519; Verhältnis zur anorganischen 519.  
 Organische Substanzen, spezifische Wärme einiger 840; der aromatischen Reihe, magnetische Suszeptibilität der 942.  
 Organische Verbindungen, kristallographische Untersuchungen von 533; 932.  
 Orientierende Gruppen, Funktion der 933.  
 Orléan, Farbstoff des 1366.  
 Ornithin, Konstitution des 874.  
 Orthochlorparanitranilin, Darstellung von Azofarbstoffen mit Hilfe des 1626.  
 Orthophosphorsäure, Doppelverbindungen von aromatischen Aldehyden und aromatischen Estern mit 1223.  
 Orthoplumbate der Erdalkalien 471.  
 Orthoxylylenbromid, Einwirkung von Triäthylphosphin 1666.  
 Osazone, Löslichkeitsverhältnisse von 803.  
 Osmium 517.  
 Osmose von Flüssigkeiten durch eine Membran aus Schweinsblase 11.  
 Osmotische Theorie von Ketten 93.  
 Osmotischer Druck komplizierter Lösungen 14; Betrag, um welchen die Wechselwirkungen der Ionenentladungen denselben vermindern 14; einfache Ableitung des van't Hoff'schen Gesetzes vom 14; genaue Beziehung zum Dampfdruck 15.  
 Osmyloxalate 518.  
 Ovarialmucoid 1705.  
 Oxalate 668.  
 Oxaldialkylacetessigester 712.  
 Oxaleessigsäure 692; Bildung von bei der Oxydation mit übermangansaurem Kalium in alkalischer Lösung 692.  
 Oxalsäure, Entstehung und Ausscheidung der 665; Bestimmung der im Diffusionsaß und ihre Bedeutung für den Zuckerfabrikbetrieb 666; Bestimmung der in sauren Rübenblättern 666; Bildung der durch Bakterien 666; Darstellung von 666; Auffindung der Weinsäure in ihrer Gegenwart 697.  
 Oxalsäuredimethylester, kryoskopische Untersuchung von 16.  
 Oxalursäure, Vorkommen im Harn 888.  
 Oxazinderivate, Synthesen von mittels Acetaminonaphtalinsäure 1553.  
 Oxazine 1553.  
 Oxazolgruppe 1499.  
 Oxazoline 1500.



- Oxime ungesättigter Verbindungen, Oxydation von 790.
- Oxoniumderivate, Perjodide von substituierten 1510.
- Oxyäthylidenoxanilid 1030.
- Oxyaldehyde, kryoskopische Untersuchung von 16; Darstellung von aromatischen 1220; Darstellung von Halogenmethylderivaten aromatischer 1237.
- Oxyalkyltriazolpropionsäuren 1505.
- Oxyamidooxydiphenylamin, Darstellung von 1015.
- Oxyanthrachinone, Darstellung von 1295.
- Oxyanthrachinonsulfosäuren, Darstellung von 1295.
- Oxyazobenzol, o-, Synthese des 1618.
- Oxyazokörper, Konstitution der 1617.
- Oxybenzoesäureäthylester, Derivate der 1202.
- Oxycarbanil, Absorptionsspektrum desselben und seiner Alkylderivate mit Bezug auf Tautomerie 1035.
- Oxycarbonsäuren, Darstellung von Oxy-methyl- und Alkoxy-methylderivaten aromatischer 1166; Darstellung von Halogenmethylderivaten aromatischer, sowie ihrer Äther und Ester 1166.
- Oxycellulose, Acetyl-derivate der 843; aus Baumwolle, Flachs, Hanf und Ramie 844.
- Oxychinoline, Verhalten isomerer im Tierkörper 1540.
- Oxydasen, pflanzliche 1724.
- Oxydationen mittels freien Sauerstoffs 190; bei Gegenwart von Essigsäureanhydrid und Schwefelsäure 1221.
- Oxydationspotentiale 108; Herstellung von 545.
- Oxyde, Leitfähigkeit der bei hohen Temperaturen 80.
- Oxyflavon 1516.
- Oxyhydrinden 1091.
- Oxyhydrochinone, Darstellung ihrer Triacetyl-derivate 1120.
- Oxyindophenolthiosulfosäuren, Darstellung von 1279.
- Oxyisocarbostyryl 1546.
- Oxyketone, kryoskopische Beobachtungen 15.
- Oxymethylanthrachinone, chemische und pharmakologische Untersuchung über 1801.
- Oxymethylbenzoylsulfimid, Synthese des 1152.
- Oxymethylenharnsäuren, alkylierte, Darstellung von 905.
- Oxymethylen-tropinon 1412.
- Oxyphenanthren, 4-, Synthese von 1095.
- Oxyphenoxacetsäuren, Darstellung von 1067.
- Oxyphenylanilin, Darstellung des und seiner Homologen 1015.
- Oxyphenylpropionsäurelacton, Darstellung von 1188.
- Oxyphenyltartronsäuren, Darstellung von 1208.
- Oxyphenylurethan, Umlagerung von Aminophenyläthylcarbonat in 1039; o-, molekulare Umlagerung von o-Aminophenyläthylcarbonat in 1096.
- Oxyphenylzimsäure 1185.
- Oxypiperidine, Darstellung von Alkalimetallverbindungen von 1535.
- Oxysäuren, zweibasische  $\beta$ -, Verhalten der beim Kochen mit Natronlauge 627.
- Oxysulfonsäuren, Energie einiger 763.
- Oxyterephthalsäure, Veresterung der 1192.
- Ozon, elektrolytische Darstellung von 120; Bildung von und die Entladung elektrisierter Körper 192; Bestimmung des 192, 193; Bestimmung des der Ozonisire großer Dimensionen 193.
- Palladium, mikrochemische Reaktion des 509.
- Palladiumsalze, komplexe 510.
- Palladoxalsäure und Palladoxalate 510.
- Panzer-galvanometer 165.
- Papain, Einwirkung der Wärme auf 1728; Wirkung von auf Pepsin und Pancreatin 1728.
- Papaverinol 1433.
- Papier, Darstellung von aus dem Wurzelfilz des Schilfrohrs 846; Darstellung aus Torf 847.
- Papierleim, Darstellung einer als solchen zu verwendenden Harzseife 759.
- Parachymosin, ein neues Labferment 1726.
- Paraffin in russischer Naphta 542.
- Paraffine verschiedener Schmelzpunkte im Braunkohlenteer, vergleichende Bestimmung 536; quaternäre 537.
- Paraffinöl und Petroleum 538.
- Paranitranilinrot, Darstellung weißer oder farbiger Reservinen unter demselben mittels kautischer Alkalien 1638.
- Paraoxyazokörper, Kondensation mit Benzhydrolen 1622.
- Parawolframmat 456.
- Parianit 546.
- Pariser Grün, freie arsenige Säure im 485.
- Partialvalenzen, Thieles Theorie derselben im Lichte der Stereochemie 525; räumliche Deutung der 526.
- Passivität der Metalle 106.

- Pechartige Rückstände, dunkle, der Destillation von Erdölen, Fetten und Fettsäuren, Unterscheidung der 548.
- Pentabrombenzol 961.
- Pentachlorphenol, Darstellung des 1077.
- Pentachlorphenolate 1078.
- Pentachlorplatinsäure 514.
- Pentamethylenderivate, neue Reihe von 698.
- Pentamethylentricarbonsäure, Synthese der und Kondensation von Formaldehyd mit Malonester 711.
- Pentaoxyanthrachinondisulfosäuren, Darstellung von 1300.
- Pentosane, automatischer Apparat zur Bestimmung von 850.
- Pentosen 798; Isolierung der 805; Gärung der 806; physiologische Chemie der 807; und Furfuroide, Verdauung und Assimilation von 806.
- Pepsin, Prüfung von 1728.
- Pepsinsalzsäure, Bildung von Hämatin und Hämochromogen durch dieselbe aus Oxyhämoglobin 1727.
- Pepsinverdauung, quantitative Verhältnisse bei der 1728; Endprodukte der 1727.
- Pepton, Vorkommen von in den vegetativen Pflanzenteilen 1673.
- Perchlorat, Chlorat und Chlorid, Bestimmung nebeneinander 209; Bestimmung des im Chilisalpeter 364.
- Perezol als Indicator für die Alkalimetrie 147.
- Pergament, vegetabilisches, Verfahren, um es zum Bezeichnen und Beschreiben geeignet zu machen 847.
- Periodisches System der chemischen Elemente, Ausgestaltung des 3; achte Gruppe des und einige ihrer Probleme 349.
- Permanganmolybdate 449.
- Peroxyde, organische 1138.
- Persulfate, Anwendung der im Laboratorium und in der Industrie 223; von Rubidium, Cäsium und Thallium 366.
- Persulfosäure, Darstellung eines neuen Oxydationsmittels aus 222.
- Perubalsam, Prüfung des nach dem Entwürfe zum D. A. B. IV. 1354.
- Petitgrainöl 1384.
- Petroleum am Petschorafluß 538; vom Olindafeld in Californien 540; Texas-, Kohlenwasserstoffe im schweren 540; Reinigung von 542; alkalische Abfallaugen in der Fabrikation von und ihre Verwendung bei der Fabrikation antiseptischer Mittel zum Tränken von Eisenbahnschwellen und Bauholz 544.
- Petroleumpech, Unterscheidung des von Asphaltbitumen 547; Unterscheidung des von den pechartigen Rückständen der Fettdestillation 547.
- Pfeffer, natürlicher und künstlicher 1538.
- Pfefferminz, Wanderungen und Veränderungen der Terpenverbindungen in der 1827.
- Pfeilgift der Kamerunneger Enaeé 1435.
- Pfeilgifte 1397.
- Pferdefleisch, Bestimmung des Glycogens in den verschiedenen Teilen des 833.
- Pflanzen, Herstellung eines Nähr-extraktes aus 1733.
- Pflanzenchemie 1733.
- Pflanzeneiweiß, Darstellung von reinen Albumosen aus 1681.
- Pflanzenfette, flüchtige Fettsäuren einiger 720.
- Pflanzenstoffe unbekannter Konstitution 1373.
- Pflanzliche Fasern, Verfahren, sie zu degummieren und ihnen ein seidenartiges Aussehen zu geben 845.
- Pflanzliche Fette 717.
- Phasenlehre, Bedeutung 128.
- Phasenregel 128; Anwendung auf Legierungen und Gesteine 128.
- Phellandren, Darstellung von 1323.
- Phenanthren, Einwirkung von salpetriger Säure auf 978.
- Phenanthrenchinon, Additionsprodukte des und der Derivate mit Phenol 1288.
- Phenetidin, Nachweis des im Harn 894.
- Phenol, Einwirkung von Diazobenzol auf 1618; d-Weinsäure oder Traubensäure und Wasser, Gleichgewichte im System 1072; Salzsäure und Wasser, System von 1072; Aceton und Wasser, Gleichgewichte im System von 1072; Einwirkung von Bromcyan auf 1073; Umwandlung des Essigsäureesters des in den Benzoesäureester 1137.
- Phenoläther, Einwirkung von Bromcyan und Aluminiumchlorid auf 1594.
- Phenole, kryoskopische Untersuchung von 16; mit 1 Atom Sauerstoff 1063; Jodierung der und die dabei entstehenden Körper 1064; Acetate der 1065; Darstellung der gemischten Kohlen-säureäther derselben und der Alkohole 1066; Einwirkung von Äthylidenchlorid auf 1067; Darstellung von Kondensationsprodukten der mit Alloxan 1068; kristallisierte Verbindungen der mit Succinimid 1068; Einwirkung von auf Äthylphenylpropiolat und Äthylacetylendicarboxylat 1068; Einwirkung von salpetriger Säure auf Chlor- und Bromderivate

- des 1075; einwertige, Umsetzungen ihrer Natriumverbindungen mit  $\alpha$ -Bromfettsäureäthylestern 1076; tri-substituierte, Einwirkung von auf Äthylinitrit 1088; mit zwei und mehr Atomen Sauerstoff 1104; Einwirkung von auf Phenylpropionsäure-Äthylester 1178.
- Phenolester, saure, zweibasische organische Säuren, Darstellung der 1067.
- Phenolverbindungen, Reagens auf 1063.
- Phenoxybuttersäure und Ester 1074.
- Phenoxyisobuttersäure und Ester 1074.
- Phenoxyisovaleriansäure und Ester 1074.
- Phenoxypropionsäure und Derivate 1073.
- Phenylacetaldehyd, Darstellung von 1234.
- Phenylacetylchloramin und analoge Verbindungen 1024.
- Phenyläther, Derivate des 1075.
- Phenyläthylalkohol, Vorkommen von in Rosenblüten 1123.
- Phenylalkyloxyacyanacrylsäureester 1203.
- Phenylazimidobenzol, Ketochloride und Chinone des 1502.
- Phenylbrenztraubensäureester, Einwirkung von Hydroxylamin und Phenylhydrazin auf 1639.
- Phenylcyanamid 1034.
- Phenylcyanat, Verhalten von gegen Acetessigester 1035.
- Phenyl-dihydrochinazolin, Darstellung von 1576; Darstellung einer Oxy-carbonsäure des 1576.
- Phenyl-diimid 1611.
- Phenyl-dimethylpyrazolon, Kondensationsprodukte des mit primären aromatischen Aminen 1488.
- Phenylendiamin, Einwirkung des auf Bromnitrobenzole 1056; p-, fettaromatische Azo- und Disazokombinationen des 1613.
- Phenylendioxyessigsäuren 1191.
- Phenylessigsäure, Einwirkung von Aldehyden auf dieselbe und einige ihrer Derivate zur Erzeugung von Stilben und Stilbenderivaten 1225.
- Phenylglycincarbonsäure, Darstellung derselben und ihrer neutralen Ester 1149; Einwirkung des Amilins und des Ammoniaks auf 1149; isomere Estersäuren der 1149; Acetylierung der 1150.
- Phenylhydantoine, Verwandlung der  $\alpha$ -Aminosäuren in 1048.
- Phenylhydrazin, Einwirkung von auf das Dithiobenzoylacetone 1482; Einwirkung von Rhodanessigsäure auf 1558; Einwirkung von auf Phenylcyanbrenztraubensäureester 1639; Einwirkung von Aldol und Orotinaldehyd auf 1640.
- Phenylhydrazinderivate, unsymmetrische 1652.
- Phenylhydrazine, Einwirkung von  $\alpha$ -acylierten auf Ohloride von Chinonen 1278.
- Phenylhydrazocarbondiimide 1660.
- Phenylhydrazodicarbondiimide 1660.
- Phenylhydrazon des Diketobutyrolactons 1663.
- Phenylisocrotonsäure, polymere 1200.
- Phenylisocyanat, Einwirkung des auf die zweibasischen Säuren 627; Einwirkung von auf Aminocrotonsäure-ester 1034; Einwirkung von und von Anilin auf  $\gamma$ -Ketonsäuren 1182.
- Phenylisothiocyanat, Einwirkung des auf die zweibasischen Säuren 627.
- Phenylmethylbrompyrazol 1475.
- Phenylmethylchlorpyrazol 1475.
- Phenylmethylpiperidine 1537.
- Phenylmethylpyrazoldicarbonsäure 1480.
- Phenylmethylpyrazolon 1482.
- Phenyl-nitrophenol 1093.
- Phenyl-oxyacrylsäure, partielle Verwandlung der in Phenylbrenztraubensäure 1178.
- Phenyl-oxyhomocampholsäure, Einwirkung von Bromwasserstoff auf 1312.
- Phenyl-oxy-stilbazol 1533.
- Phenyl-oxy-triazole, Synthese von 1504.
- Phenylparaconsäuren, isomere 1203.
- Phenylpicolylalkin 1533.
- Phenylpropionsäureäthylester, Einwirkung von Phenolen auf 1178.
- Phenylpurin 1051.
- Phenylsenfö, Verhalten von Cytisin, Carpaïn und Conhydrin zu 1426.
- Phenylstilbazol 1533.
- Phenylsulfonessigsäure, Einwirkung von Brom auf 1176.
- Phenylsulfonpropionsäure, Einwirkung von Brom auf 1176.
- Phenylurethan, Bildung von aus Phenol und Knallquecksilber 1089.
- Phloroglucin, Reinigung des 1114; Einfluß der eintretenden Radikale auf die Tautomerie des 1115; Halogen-derivate des 1115; Alkyläther des 1116; Trimethyläther des 1117.
- Phonographenmasse, Darstellung von 638.
- Phoron der Camphersäure, Synthese des 792.
- Phosgen, neue Reaktion des 1537.
- Phosphate 249; Einfluß der auf das proteolytische Enzym des Malzes 1732.
- Phosphoniumverbindungen 919.

- Phosphor 244; Umwandlung des in Arsen und in Antimon 244; Entflammungstemperatur des 245; Darstellung von arsenfreiem 245; Nachweis von 246; niedere Oxyde des 248; Bestimmung von im Stahl 413; Bestimmung des in organischen Verbindungen 535; Nachweis des in organischen Substanzen 535; Apparat zur Bestimmung des im Blut 1696.
- Phosphoreisen, Herstellung aus phosphorsäurehaltigen Eisenschlacken 246.
- Phosphoreszenz 51; anorganischer, chemischer Präparate 52; Einfluß des Magnetismus auf die Intensität der 53; Verlust derselben bei gewissen Körpern in der Hitze und Wiedergewinnung durch Abkühlung 53.
- Phosphorhaltiges Nähr- und Kräftigungsmittel 1702.
- Phosphorige Säure, maßanalytische Bestimmung der 248.
- Phosphorkupfer, Analyse des 485.
- Phosphorpentabromid, Allotropie des 246.
- Phosphorpentoxyd, Phosphoreszenz des 249.
- Phosphorquecksilber 919.
- Phosphorsäure, Verhalten zu gesättigten Lösungen von Calciumbicarbonat 250; Verfahren zum Verhindern des Zurückgehens der löslichen von in der Wärme getrocknetem Superphosphat mittels kalter Preß- und Saugluft 250; Rückgang der wasserlöslichen in Superphosphaten 251; Bestimmung der als Phosphormolybdänsäureanhydrid 253; Bestimmung der als Ammoniumphosphormolybdat oder durch Alkalimetrie 254; Bestimmung der mittels Molybdänlösungen 254.
- Phosphorsäureanhydrid, Darstellung von 248.
- Phosphorsäureester 616.
- Phosphorsuboxyd 247.
- Phosphorsulfochlorid, Einwirkung von auf aromatische Amine bei Gegenwart von Alkali 998.
- Phosphortrisulfid, Darstellung von 246.
- Phosphorverbindungen 919; organische 1666.
- Phosphorwasserstoff, Darstellung mittels Aluminiumphosphids 402.
- Phosphorylierung aromatischer Basen 997.
- Phosphorzinn und -zink, Darstellung von auf nassem Wege 246.
- Photochemie 52.
- Photochemische Vorgänge, umkehrbare 52.
- Photographie 52; chemische Vorgänge in der 57.
- Photographien auf Holz für Xylographie 62.
- Photographische Betriebe, Störungen in durch verunreinigte Luft 63.
- Photographische Bilder, Erzeugung von mit beizenziehenden Farbstoffen 62; Erzeugung von mittels Chromaten 63.
- Photographische Entwicklung, Theorie der 58.
- Photographische Platten, Einwirkung von Uran und Thorium enthaltenden Mineralien auf 66; Herstellung von solchen, die gegen Überexposition unempfindlich sind 60; zur Aufnahme von Absorptionsspektren 59; und Papiere, Verfahren, um dieselben mit Kollodiumemulsion zur Kolorierung mit Eiweiß- und Wasserfarben vorzubereiten 847.
- Photographische Prozesse, Versuche zur Theorie der 56.
- Photographische Silberbilder, Verstärken der mit Doppelsalzen des Mercurirhodanids und Abschwächung durch Oxydalse 60.
- Photographische Wirkungen, die von dem strahlenden Draht der Hertzschen Wellen erzeugt werden 73.
- Photographisches Bild eines Klischees, Umformung des in einen lamellaren Zustand und die dabei entstehenden Farbenercheinungen 59.
- Phtaldicarbonsäure, Synthese der 1218.
- Phtaleinfarbstoffe, Darstellung von aus Sulfosäureestern des Fluoresceins 1216.
- Phtaleinreihe, Darstellung von roten Farbstoffen der 1197; Darstellung von gelbroten basischen Farbstoffen der 1198, 1199.
- Phtalimidoketone, Umlagerung der 1547.
- Phtaloxyphtalsäure 1186.
- Phtalsäureanhydrid, Einwirkung von auf tricarballoylaures Natrium 1213.
- Phtalsäuregruppe, Esterbildung in der 1192.
- Phtalsäurerhodamine, Darstellung von Farbstoffen aus denselben und aromatischen Basen 1197.
- Phtaltricarbonsäure, Synthese der 1218.
- Phtalylglycinerster, Einwirkung von Natriumalkylaten auf 1546.
- Phyllorubin 1363.
- Physikalische Chemie 1.
- Picolin, Einwirkung von Brom auf  $\beta$ - 1524.
- Pikrinsäure, Farbe der und ihrer Lösungen 1083.
- Pikrylacetat, Einwirkung von Diazomethan auf 1473.
- Pikrylchlorid, stereochemische Beobachtungen über das Verhalten des gegen

- aromatische Amine 1083; Einwirkung des auf Brenzkatechin 1105.
- Pilocarpin, Konstitution des 1435, 1436, 1437; und die Alkaloide der Jabobrandblätter 1435.
- Pinakon und Isopropylalkohol, Darstellung von aus Aceton 584.
- Pinna, organische Substanzen der Schalen von 1707.
- Pinolsäure und deren Umwandlungsprodukte 649.
- Piperidin, physiologische Wirkung einiger Alkine des 1534.
- Plasmon, neues Eiweißpräparat 1703.
- Platin, Trennung der dasselbe begleitenden Metalle 509; elektrolytische Gewinnung des aus seinen Erzen 512; des Handels, Gewichtsverluste beim Erhitzen 512.
- Platinbasen, Konstitution der 515.
- Platingruppe 509.
- Platinkohlenstoffverbindungen 789.
- Platintetrabromid 515.
- Platintetrachlorid 513.
- Platinthermometrie am Kew-Observatorium 38.
- Platintiegel zur Alkalibestimmung 175.
- Platinverbindungen 515.
- Plumbisulfat 473.
- Plumierid, Identität des mit dem Agoniadin 1393.
- Polarisation mittels Wechselstromes 117; und Stromdichten, Beziehungen zwischen beiden in festen und geschmolzenen Salzen 124.
- Polarisationsebene in Salz- und Säurelösungen, elektromagnetische Drehung der 48.
- Polarisationsmessungen, neue Anordnung des Gefälldrahtes für 166.
- Polysäuren 874.
- Polysäurefarbstoffe, Darstellung von aus Resorcin 1626; Darstellung von 1627; Darstellung substantiver aus Toluylendiaminsulfosäure 1629; Darstellung von mit Amidonaphtolsulfosäuren 1632; Darstellung substantiver brauner 1634.
- Polyhaloidverbindungen, anormales Verhalten der in alkoholischer Kalilauge 568.
- Polysaccharide 815; Hydrolyse der und Esterzersetzung unter der katalytischen Wirkung einiger Metalle 818.
- Pomeranzenöle, terpenfreie des Handels 1335.
- Pomeranzenschalenöl, süßes 1335.
- Portlandcement, Chemie des 327, 328, 329; Chamäleonreaktion zur Charakteristik des 329; erhärteter, Bestimmung des freien Kalkhydrats im 329; gebrannter, Bestimmung des freien Kalkes im 329; aus Hochofenschlacke nach dem Forellischen Verfahren 330.
- Potential des Silbers in Lösungen seiner gemischten Halogensalze 106; in Mischungen von Bromsilber mit Rhodansilber 106.
- Potentialdifferenzen zwischen Metallen in nichtwässrigen Lösungsmitteln 110.
- Potentiale der Metalle, absolute 102.
- Primärelement 111.
- Probenehmer für feste und flüssige Substanzen 170.
- Propanal-2-methyl-2-oxy, Einwirkung von Natronlauge auf das 776.
- Propionaldehyd, Kondensation mit Acetaldehyd 768; Kondensation des mit Isobutyraldehyd 771; und Benzaldehyd, Aldol und Glycol aus 1230.
- Propionsäure und Buttersäure, Bestimmung von in der Essigsäure 634.
- Propylbrenzkatechin, Eugenol und Safrol 1107.
- Propylen, Einwirkung von auf Mercurisalze 551.
- Propylphenole, isomere, Farbenreaktion zur Unterscheidung von Allylphenolen 1064.
- Protamine 1685.
- Protease des *Aspergillus niger* 1733.
- Proteide des Eidotters 1687.
- Proteinfällungsmittel, Fällungsverhältnisse einiger 1674.
- Proteingehalt, Bestimmung des in Futtermitteln 1678.
- Proteinstoffe 1666.
- Proteinsubstanzen, Bildung von Alkohol bei der Fäulnis von solchen, die von Kohlehydraten befreit sind 1681.
- Proteolytische Enzyme 1726.
- Proteolytische Fermente, Vorkommen von im Inhalt des menschlichen Kotes 1681.
- Protokatechusäure, thermische Untersuchung der 1188; acidimetrische Bestimmung der 1189.
- Protopin, Gewinnung des aus *Adlumia cirrhosa* 1415.
- Pseudobutylendibromür, Derivate des 570.
- Pseudocumenolnatrium, Carvacrolnatrium, Thymolnatrium, Umsetzung mit  $\alpha$ -Bromfettsäureestern 1089.
- Pseudoharnstoffe 1042.
- Pseudolösungen, Größe der Teilchen in 33.
- Pseudophenyllessigsäure 1153.
- Pseudothebaol, Synthese von 1121.
- Ptyalinwirkung, Bedingungen der 1719.
- Pulver, gepreßte, Leitfähigkeit von; Leitfähigkeit von Platinmohr, amorphem Kohlenstoff und Graphit 79.

- Purinbasen, Nachweis der im Blut und in tierischen Organen 899.
- Purinderivate und Ureide, Reaktion bei 900.
- Puringruppe 897.
- Purinkörper, Stellung der im menschlichen Stoffwechsel und über die endogenen und exogenen Harnpurine 901.
- Puzzolane 325.
- Puzzolanmörtel, Einwirkung von Meerwasser auf 325.
- Pyramidon und Amidoantipyrin, Reaktionen von 1485.
- Pyrazolderivate aus Diazomethan und Olefinmonocarbonsäuren 1478; Darstellung von aus Azokombinationen des Diacetbernsteinsäureesters 1481.
- Pyrazolgruppe 1471.
- Pyrazolonderivate, Darstellung chlorhaltiger Derivate von 1488.
- Pyrazolreihe, Indogenide der 1483.
- Pyridin, Einwirkung von schwefliger Säure und von Schwefelwasserstoff auf 1521; Einwirkung von Bromacetonphenon auf 1532, 1535.
- Pyridinbasen, Verbindungen der mit Salzen 992.
- Pyridincarbonsäure, Darstellung der 1527, 1528.
- Pyridingruppe 1520.
- Pyridinhaltiges Desinfektions- und Konservierungsmittel 1521.
- Pyridinreihe, Darstellung von chlorhaltigen Derivaten der Basen der 1521; Untersuchungen in der 1525.
- Pyridone, Konstitution der 1525.
- Pyrimidin, Darstellung eines Derivates des 882; Darstellung von aus Barbitursäure 1574.
- Pyrit, kupferhaltiger, Anwendung des in der Industrie und Extraktion des Kupfers durch Chlorierung 475.
- Pyrocampheensäure, Bromderivate der 687.
- Pyrocinchonsäureanhydrid, Umwandlung von in die fumaroide Form der Pyrocinchonsäure 685.
- Pyrogallol, Halogensubstitutionsprodukte des als photographische Entwickler 1104.
- Pyrogallolcarbonsäure, thermische Untersuchung der 1201.
- Pyrogallolschwefelsäuren 1114.
- Pyrongruppe 1509.
- Pyrotraubensäure, Einwirkung der auf ihr Ammoniumsalz 656.
- Pyroweinsäure, Derivate der 675.
- Pyrraldehyd 1450.
- Pyrrrole, Einwirkung von Bromoform und Chloroform auf 1448; Auftreten von Zwischenprodukten bei der Synthese derselben aus 1,4-Diketonen 1450.
- Pyrrrolgruppe 1448.
- Pyrrolidone, Reduktion von Succinimiden zu 1455.
- Pyrrrolverbindungen der Camphergruppe 1455.
- Pyrrylurethan, Darstellung von 1449.
- Qualitative Analyse 142.
- Quarz, Apparate aus geschmolzenem 316.
- Quarzthermometer für hohe Temperaturen 38.
- Quecksilber 486; chemotropische Bewegung eines Tropfens von 486; Reinigung des und die Destillation von Amalgamen 486; titrimetrische Bestimmung des durch Natriumthiosulfat 487; Trennung und Bestimmung des als Mercuroroxalat 487; Chlorosulfid des 495; Chemie des 496; zusammengesetzte Metallradikale des 496; und Kalium, Doppeljodide von 494.
- Quecksilberantimonid und Stiboniumverbindungen 265.
- Quecksilberbromid, Bildung und Umwandlung seiner Mischkristalle mit Quecksilberjodid 492.
- Quecksilbercaseinat, Darstellung einer medizinischen Seife aus 1704.
- Quecksilberchlorid, Natriumthiosulfat zur Bestimmung von 490; volumetrische Bestimmung des 492.
- Quecksilbercyanid und Kaliumjodid, Wechselwirkung beider 495.
- Quecksilberdampf, Tensionen von gesättigtem 486.
- Quecksilberfaden, Bewegung eines als Index dienenden untergetauchten im Laufe der Zeit 30.
- Quecksilberhaloidsalze, Löslichkeit der, besonders des Quecksilberjodids in organischen Lösungsmitteln 493.
- Quecksilberjodid und Lithiumjodid, Nonohydrat des Doppelsalzes von 494; und Manganjodür, Hexahydrat des Doppelsalzes von 495.
- Quecksilberluftpumpe, neue Form zur schnellen Erreichung des höchsten Vakuums 156.
- Quecksilberoxyd, vermeintliche Isomerie des roten und gelben und die Oberflächenspannung fester Körper 488.
- Quecksilberselenid, Einwirkung von Wasserstoff auf und die umgekehrte Reaktion 495.
- Quecksilberthermometrie, absolute 37.
- Quercitrin, Zuckerbestandteile des 809.

- Racemie 48, 50.  
 Racemische Verbindungen, Erkennung von 50; Spaltung in die aktiven Komponenten 50.  
 Racemische Verbindungen und Stereoisomerie 50.  
 Racemkörper 51; Spaltung der durch Schimmelpilze 523.  
 Radikale, organische, negative Natur der 1260.  
 Radioaktive Stoffe 64.  
 Radioaktive Substanz aus Thoriumverbindungen 66.  
 Radioaktive Substanzen, Diffusion der Ionen, die durch die Wirkung derselben, von ultravioletem Licht und von Spitzenentladungen in Luft hervorgebracht werden 71.  
 Radioaktivität 63; des Urans 64; Entstehung durch Einwirkung von Thoriumverbindungen 66.  
 Radiomikrometer zur Messung kurzer elektrischer Wellen 170.  
 Radium, Spektrum des 68; Verhalten bei tiefer Temperatur 69.  
 Radiumstrahlen, Durchlässigkeit des Aluminiums für 69; elektrische Ladung der ablenkbaren 70; Reflexion und Refraktion der ablenkbaren 71.  
 Radiumstrahlung 68; durch Körper 69; Dispersion in einem magnetischen Felde 70; Ablenkung in einem elektrischen Felde 70.  
 Raffinose, Hydrolyse und Nutzbarmachung der 826.  
 Ragosindestillationsverfahren 542.  
 Rauchbeschädigungen, sogenannte unsichtbare 331.  
 Reagenzglasstände 171.  
 Reaktion  $2\text{HJ} + 2\text{Ag} \rightleftharpoons 2\text{AgJ} + \text{H}_2$ , chemische Kinetik und freie Energie derselben 499.  
 Reaktionen, Triebkraft physiko-chemischer u. ihr Temperaturkoeffizient 131.  
 Reaktionsgeschwindigkeit 134; Einfluß des Mediums 135; Einfluß chemisch indifferenten Lösungsmittel auf 135; bei elektrolytischen Reduktionen 138; und Gleichgewicht 134.  
 Reaktionsisotherme und Reaktionsisochore für Dissoziationsgemische 42.  
 Reaktionsspannungen, Bestimmung der mit dem Kapillarelektrometer 99.  
 Regenwasser, Chlorgehalt des bei Cirencesten gesammelten 198.  
 Reinigungsmasse, Blaubestimmung in ausgebrauchter 306.  
 Resaldol, ein neues Darmantiseptikum 1110.  
 Reservekohlehydrate des Samens von *Trifolium repens*, von Luzerne und *Foenum graecum* 817.  
 Resorcin, Lösungswärme von in Äthylalkohol 1108; Derivate des 1109; Darstellung von Polyazofarbstoffen aus 1626.  
 Resorcinmonomethylester, Darstellung des 1109.  
 Reversibilität von Ketten 97.  
 Rhabarber, Glycoside aus 1385.  
 Rhamnazin und Rhamnetin 1393.  
 Rhamnetin und Rhamnazin 1393.  
 Rhamnose, Kryoskopie nach Tanret 827.  
 Rhamninotrioxsäure, Kryoskopie nach Tanret 827.  
 Rhamnus cathartica, Früchte von 1393.  
 Rhodaminähnliche Farbstoffe, Darstellung von 1198.  
 Rhodaminfarbstoffe, Darstellung eines neuen 1198.  
 Rhodanatokobaltiake 430.  
 Rhodanessigsäure, Einwirkung von auf Phenylhydrazin 1558.  
 Rhodanessigsäuren 881.  
 Rhodanoxykobaltiake 431.  
 Rhodanquecksilber, Anwendung zur Verstärkung photographischer Bilder 60.  
 Rhodan- und Cyanverbindungen, zusammengesetzte 309.  
 Rhodeose, neuer Zucker aus der Reihe der Methylpentosen 805.  
 Rhodinal, Umwandlung von in Menthon 1306.  
 Rhodinol, Identität des mit Citronellol 1305.  
 Rhodium, Verhalten des in Edelmetalllegierungen 510.  
 Rhodiumcyanide 307.  
 Ricinin 1438.  
 Ricinoleinsäure, Einwirkung von Bromwasserstoff auf dieselbe und ihre Acetylverbindung 655.  
 Ricinusöl, Giftigkeit der bei der Darstellung desselben erhaltenen Presskuchen 756.  
 Ricinusölsäure, Einwirkung von Bromwasserstoff auf dieselbe und ihr Acetylderivat 655.  
 Riechstoffe, wichtigste, und der Geruchsinn 519.  
 Ringofengase, Schädlichkeit der für die Vegetation 331.  
 Ringsprengung cyclischer Ketone 782.  
 Röntgenstrahlen, Geschwindigkeit von Ionen, die durch sie in Gasen erzeugt werden 72.  
 Rößholz 631.  
 Rohätzalkalilaugen, Reinigung von durch Diffusion 358.  
 Roheisen, Bildung von Kieselsäure auf 404; Beurteilung des nach dem Kleingefüge 407.



- Rohnickelschmelzen, elektrolytisches Raffinieren von 423.
- Rohrzucker, Verbreitung des in Pflanzen 819; Inversion des 820; Inversion von in verschiedenen pharmazeutischen Präparaten 821; Nachweis des in Milchwasser 826.
- Bohrzucker, Inversion des 820.
- Rosanilinbase, Färbungen der 1130.
- Rosen 1334.
- Rosenöl, aromatischer Alkohol im 1123; deutsches 1336.
- Rosindonchloride 1584.
- Rosindulin, Beziehungen zwischen Farbe und Konstitution seiner Isomeren 1579; 10., 11., 12. und 13. Isomeres des 1579, 1580; Einwirkung von Tetramethyldiamidobenzhydrol auf 1582.
- Rosinduline 1583.
- Roßkastanie, Gewinnung von Stärke und Zuckersubstanzen aus 829; eiweiß- und stärkeemehlhaltiges Nahrungsmittel aus dem Samen der 1722.
- Rostflecke, Unterscheidung von Blutflecken 169.
- Rubidium 379; mikrochemischer Nachweis von 358; Persulfate von 366; Bestimmung der Volumänderung des beim Schmelzen 379.
- Rüben, rote, Farbstoff der und sein Absorptionsspektrum 1366.
- Rübendiffusionssaft, Reinigung von durch natürlichen kohlensauren Kalk neben Kalkmilch 825.
- Rückflußkugelnkühler 163.
- Rührer mit gasdichtem Verschuß 175.
- Rührstab 162.
- Rufgallussäure, Darstellung brauner Beizenfarbstoffe aus 1801.
- Ruß, Erzeugung von durch Verbrennen eines Gemisches von geringwertigen Gasen mit Benzoldampf 273.
- Ruthenium und seine Verbindungen 511, 512.
- Saccharifizierungsdextrine 836.
- Saccharin, Nachweis von in Wein und Bier, wenn dieselben keine Salicylsäure enthalten 599; Darstellung von 1151; Nachweis von in Nahrungsmitteln 1151; Bestimmung des in Getränken 1152.
- Saccharose, Stabilität der Lösungen von 819; Einfluß der Temperatur auf die spezifische Drehung der 819; über den Gang der Inversion der durch Mineralsäuren in bezug auf die Natur und die Intensität der Lichtstrahlen 820; und Gentianose, gleichzeitige Anwesenheit von in der frischen Enzianwurzel 819.
- Sadebaumöl 1337.
- Säure, Gleichgewichtserscheinungen bei der Verteilung einer solchen zwischen Ammoniak und schwer löslichen Metallhydroxyden 353; hydroschweifige, Anwendung ihrer reduzierenden Wirkung 972; salpetrige, Einwirkung von auf Phenanthren 978.
- Säureamide 880; Struktur der 880; Bildungs- und Festigkeitsverhältnisse von 1055; Hydrolyse von 1139.
- Säureanhydride, Reindarstellung der hochmolekularen 624.
- Säureanilide, Einwirkung von Formaldehyd auf 1022.
- Säurebestimmung, jodometrische 145.
- Säurefeste Apparate 164.
- Säuren, Dissoziationskonstanten sehr schwacher 87; Stärke von solchen, welche in Mischungen von organischen Lösungsmitteln und Wasser gelöst sind 89; schwache, Beziehungen zwischen ihren Dissoziationskonstanten und der Hydrolyse ihrer Alkalisalze 132; Angriffsgeschwindigkeit der in organischen Lösungsmitteln 138; analytische Trennung und Erkennung der 142; Affinitätskonstanten einiger mit Kohlenstoffsiebenring 620; Allgemeines 620; organische, Elektrolyse ihrer Alkalisalze 621; organische, Isolierung und Trennung der wichtigsten 623; fette und aromatische, gemischte Anhydride der 624; organische, Oxydation der in Gegenwart von Eisenoxydul 625; zweibasische der Fettreihe, Oxydation der durch saures Kaliumpermanganat 626; zweibasische, Einwirkung des Phenylisocyanats und Phenylisothiocyanats 627; aliphatische, gesättigte, mit 2 At. Sauerstoff 628; gesättigte, mit 4 At. Sauerstoff 664; mit 3 At. Sauerstoff 649; ungesättigte, mit 2 At. Sauerstoff 638; ungesättigte, mit 4 At. Sauerstoff 685; mit 5 At. Sauerstoff 690; mit mehr als 5 At. Sauerstoff 697; Amidoderivate von 864; organische, ohne Carboxyl. Stärke einiger 939; organische, zweibasische, Darstellung der sauren Phenolester der 1067; aromatische, mit 2 At. Sauerstoff 1135; mit 3 At. Sauerstoff 1163; mit 4 At. Sauerstoff 1188; mit mehr als 4 At. Sauerstoff 1200.
- Säurenitrile 907.
- Saffloröl 756.
- Safran, Farbstoff des 1367.
- Safranin, Diazotierung des 1587.
- Safranine 1583; Bildungsreaktionen der 1584, 1585.

- Safrol, Eugenol und Propylbrenzkathechin 1107; Einwirkung von Jod und Quecksilberoxyd auf 1234.
- Sagrada, Glycoside aus 1385.
- Sahne, Fettbestimmung in 736.
- Sakebereitung, biologische und chemische Untersuchungen 603.
- Salicin, Spaltung des 1394.
- Salicylaldehyd, Darstellung von Farbstoffen aus demselben und Ketonverbindungen 1236.
- Salicylessigsäure, Darstellung von 1202.
- Salicylsäure, Fehlerquelle bei der Bestimmung derselben im Wein 598; Nachweis der und des Saccharins oder einer Mischung beider Körper 1151; Bestimmung der 1163; Nachweis der in Gegenwart von Citronensäure 1164.
- Salicylsulfosäure als Eiweißreagens 1677.
- Saligenin, Kondensationsprodukte des mit Gerbsäuren 1884.
- Salmiakseife, Herstellung von 759.
- Salol 1168.
- Salole, Darstellung von 1165.
- Salpeter, vergleichende Stickstoffbestimmungen im 378.
- Salpetersäure, Nachweis im Wasser und in der Milch 197; Darstellung hochprozentiger 239; Entstehung der bei Verbrennungen von Kohlenstoff, Schwefel, Metallen und Wasserstoff 240; Darstellung der unter Vermeidung der Bildung von Bisulfat 240; Analyse derselben und der Mischsäure 241; Einwirkung konzentrierter auf Brombenzol 974; Einwirkung von auf Trichlor- und Tribromguajakol 1106; Einwirkung von auf die drei isomeren Chlorbenzoesäuren und einige ihrer Derivate 1144; Einwirkung von auf Vanillin 1238; Einwirkung von rauchender auf  $\alpha$ -Dibromcampher 1310; Einwirkung von rauchender auf Camphen 1322.
- Salpetersäureäthylester, Verseifung von 604.
- Salpetersäureester und Nitroglycerin, Zersetzung von durch Ätzalkalien und die relative Beständigkeit der Sprengstoffe 614.
- Salpetersäurerstickstoff, Bestimmung des nach Schließung 241.
- Salpetrige Säure, Leitfähigkeit und Affinitätskonstante der 86; neue Reaktion zur Erkennung und Bestimmung minimaler Mengen 196; Bestimmung der 196; Nachweis der in Wasser mit Amidonaphtol-K-Säure 196; wichtigste Reagenzien zum Nachweis der im Wasser 196; Zustand der in wässrigen Lösungen 237; Einwirkung der auf Anilidomalonsäureäthylester 1031; Einwirkung von auf Brom- und Chlor-derivate von Phenolen 1075; Einwirkung von  $\alpha$ - und  $\beta$ -Naphtol 1102; Einwirkung von auf die Leukobase  $C_{16}H_{14}N_2$  1128; Einwirkung von auf Chinon 1276; Einwirkung von auf Benzylhydrazine 1647; Einwirkung der auf Wolle 1674.
- Salpetrigsäureester, Reaktion mit Alkoholen und Ketonen bei Gegenwart eines Überschusses von Chlorwasserstoff 605; Reaktion mit Zinkalkylen 607.
- Salz, festes, Potentialdifferenz zwischen einem solchen und seiner Lösung 97; Analyse des vom Djuwan-Tube-See 356.
- Salzbildung in alkoholischer Lösung 621.
- Salzdämpfe, elektrische Leitfähigkeit von heißen 77.
- Salze, Beziehungen zwischen Polarisation und Stromdichte in festen und geschmolzenen 124; Elektrolyse geschmolzener 124; Verbindungen der mit Aminen und Pyridinbasen 992; isomere partiell racemische mit fünfwerdigem Stickstoff 1004.
- Salzgemenge, Analyse von 147.
- Salzlösungen, Verhältnis der Viscosität ihrer Mischungen zu ihrem Ionisationszustande 20; Dampfdruck von wässrig-alkoholischen 23; Beziehungen zwischen deren Leitfähigkeit und inneren Reibung 89; Hydrolyse der 133; Einwirkung des Magnesiums auf 385.
- Salzsäure, Darstellung von aus Chlor und Wasserstoff 206; Gewinnung reiner, arsenfreier 206; reine, als Reagens u. ihre Haltbarkeit 206; mit Phenol und Wasser, System von 1072; und Schwefelsäure, Berechnung der Leitfähigkeit wässriger Lösungen beider 221.
- Salzsäuregas, Apparat zur Entwicklung von trockenem 159; Vorrichtung zur Absorption von durch Flüssigkeiten 206.
- Samadera Indic. Gaertn. 1403.
- Samarium 343; und Gadolinium, Spektren von 344.
- Samariumcarbid 344.
- Samariumoxyd, unbekannte Erden im rohen 344.
- Samen, Reservekohlehydrate in 817; Entstehung von löslichen Fermenten während der Keimung der mit Horneiwweiß 818.

- Sammlerelektroden, Herstellung 113;  
 Darstellung einer haltbaren Schicht  
 von Bleisuperoxyd auf 113; aus Eisen  
 114.  
 Sandelholzöl, ostindisches 1337, 1338,  
 1339; westindisches 1340.  
 Santalene 1325.  
 Santalensäure 1341.  
 Santalol 1338; Gewinnung des 1339.  
 Santonin, Bestimmung des 1194.  
 Sauerstoff 184; Atomgewicht des 188;  
 Extraktion des aus der Luft durch  
 Lösung bei niedriger Temperatur 188;  
 Apparate zur Bestimmung des in  
 Gasgemengen, vermittelt der Titrier-  
 methode 189; Aktivierung des und  
 Autoxydation des Terpentinsöls und  
 anderer ungesättigter Verbindungen  
 190; Aktivierung des 191, 938.  
 Saugapparat für saure Gase 157.  
 Saugpumpen 156.  
 Saug- und Druckpumpe, kombinierte  
 156.  
 Scammoniumharz, Löslichkeit des weißen  
 in Äther 1354.  
 Schalttafeln für elektrolytische La-  
 boratorien 165.  
 Schamottesteine, Untersuchung von  
 326.  
 Scheidetrichter 172.  
 Schieferöl, Zusammensetzung des 543;  
 Basen im schottischen 1520.  
 Schießbaumwolle, Stabilitätsproben für  
 dieselbe und für rauchloses Pulver  
 849.  
 Schießpulver, Darstellung von aus  
 Nitrocellulose 849.  
 Schiffsche Basen, stereoisomere 1002.  
 Schinoxydase 1724; Wirkung des Eisens  
 in der 1725.  
 Schlacken, Konstitution der 329.  
 Schlackencement 330.  
 Schmelzöfen mit selbsttätigem Petro-  
 leumgebläseapparat 157.  
 Schmelzpunktsbestimmung 141.  
 Schmelzpunktsregelmäßigkeiten 664.  
 Schmieröle, Zersetzung der durch De-  
 stillation unter Druck 944.  
 Schwefel 213; Bestimmung seines  
 Molekulargewichts nach der Siede-  
 methode 213; Molekulargröße und  
 Dampfdichte des 213; Zähigkeit des  
 bei Temperaturen, die höher sind  
 als die Temperatur des Zähigkeits-  
 maximums 213; Bestimmung des in  
 Erzen und Abbränden 214; Bestim-  
 mung gasförmiger Verbindungen des  
 214; vierwertiger, Raumkonfiguration  
 seiner Derivate 763; chromophore  
 Eigenschaften des 1520.  
 Schwefelantimon, Einwirkung von  
 Wasserstoff auf 129, 264.  
 Schwefelderivate der Kohlenwasserstoffe  
 und Alkohole 617; der Kohlenwasser-  
 stoffe 978.  
 Schwefeldioxyd, Bestimmung von in  
 Sulfiten und Thiosulfaten mittels  
 Jod 216; Vereinigung mit Sauerstoff  
 216.  
 Schwefelfarbstoffe, Fixieren von mittels  
 derselben erhaltenen Färbungen durch  
 Kupfersalze 1560; Darstellung violett-  
 brauner, direkt färbender 1562; Dar-  
 stellung schwarzer 1571, 1573.  
 Schwefelhexafluorid, Dichte und Ana-  
 lyse des 214.  
 Schwefelkohlenstoff, Verbindung des  
 mit Wasserstoff und Stickstoff unter  
 dem Einfluß dunkler Entladungen 53;  
 Verbindung des mit Wasserstoff und  
 Stickstoff unter dem Einfluß elek-  
 trischer Entladungen 302.  
 Schwefelfluorid, Einwirkung des  
 elektrischen Fluidums 214.  
 Schwefelsäure, Bestimmung der nach  
 der photometrischen Methode 142;  
 Konzentrationsapparat für 219; Dar-  
 stellung von 219; Theorie des Bil-  
 dungsprozesses der 219, 220; Ver-  
 hältnis zwischen Reaktionsvermögen  
 und Konzentration der 220; Ober-  
 flächenspannungen von Gemischen  
 derselben mit Wasser und die mole-  
 kulare Masse der Schwefelsäure 220;  
 Überföhrungszahl von Gemischen  
 der aus Messungen am Bleiakku-  
 mulator 221; selenhaltige 221; Elektro-  
 lyse eisenhaltiger verdünnter 221;  
 Bestimmung der bei Gegenwart von  
 Eisen 221, 222, 355; Elektrolyse  
 eisenhaltiger verdünnter 404; Nach-  
 weis von freier im Wein 598; Oxy-  
 dationen in Gegenwart von 1321;  
 Einwirkung derselben und des Essig-  
 säureanhydrids auf Chinone 1273;  
 und Alkohol, chemisches Gleich-  
 gewicht und Reaktion zwischen 615;  
 und Salzsäure, Berechnung der Leit-  
 fähigkeit wässeriger Lösungen beider  
 221.  
 Schwefelsäureanhydrid, Darstellung des  
 unter Benutzung einer oxydhaltigen  
 Kontaksubstanz 217; Darstellung  
 von 218, 220.  
 Schwefelsäuredimethylester, Darstel-  
 lung desselben und seine schädliche  
 Einwirkung auf die Atmungsorgane  
 615.  
 Schwefelverbindungen, organische, kri-  
 tische Temperaturen einiger 617; ge-  
 färbte, der Diphenyl- und Triphenyl-  
 methanreihe 1215.  
 Schwefelwasser aus einer Quelle bei  
 Tanto 198.

- Schwefelwasserstoffgas und Schwefelwasserstoffwasser, Darstellung von 214.
- Schweflige Säure, Einwirkung von Jodiden und von Jodwasserstoffsäure auf 216; Bestimmung der im Wein 217; Einwirkung von auf Pyridin 1521.
- Schwefligsäureäther der aromatischen Reihe 1065.
- Schwefligsäuregas, Vorrichtung zur Bestimmung der schwefligen Säure im 217.
- Schwimmer für Büretten 151.
- Seide, Anwendung der Cellulose zur Fabrikation künstlicher 843; Entbasten von in Baumwoll-Seidegeweben 1369; Beschwerung von mit Eiweißkörpern und Formaldehyd 1705.
- Seidenfarbstoff, Darstellung eines neuen 1236.
- Seifen 757; Bestimmung von freiem Alkali in 757; Bestimmung des Gesamt-, des freien und des kohlensauren Alkalis in 758; Darstellung von gelatineartigen 758; Darstellung von eiweißartigen 760; Toilette, Denaturierung des Alkohols für 760.
- Sekundärelement 113.
- Selbststrahlende Materie 63.
- Selen 213; allotrope Formen des 224; Interferenzringe aus 224; und Tellur, Isomorphismus 224.
- Selenantimonite der Alkalien 266.
- Selendioxyd, Reduktion von durch Natriumthiosulfat 225.
- Seltene Erden 335; molekulare Suszeptibilität ihrer Salze 30; radioaktive 64; Stellung der im periodischen System 337.
- Semicarbazone, Zersetzung von 1229; Hydrolyse von 1230.
- Seminase, Individualität der 1719, Vorkommen der in den ruhenden Samen mit Horneiweiß 1719.
- Senna 1395.
- Sensibilisierung von Papier und anderen Oberflächen 61.
- Sensitometrie photographischer Platten 59.
- Sepiaschulpe, Vorkommen von Cellulose in 1671.
- Serine, Unterscheidung derselben von Eialbumin und Serumglobulinen 1685.
- Serumglobuline, Unterscheidung derselben von Eialbumin und Serinen 1685.
- Sesamöl, Prüfung von 749; die Breinische Reaktion zum Nachweis von 750.
- Siegellack, Darstellung von 1347.
- Siemens-Martin-Prozeß, Talbotts kontinuierlicher 403.
- Silber 496; Empfindlichkeit desselben und anderer Metalle gegen Licht 52; Potential des in Lösungen seiner gemischten Halogensalze 106, 496; Potential des in Mischungen von Bromsilber mit Rhodansilber 106; Sulfocyanide von in der Gewichtsanalyse 476; elektrochemisches Äquivalent des 480; Bestimmung nach Vollhard 497; Verhalten gegen Wasserstoff 498; Vereinigung des mit Sauerstoff 498; Einwirkung von Chlor auf metallisches im Licht und im Dunkeln 499; unterschweflige saure und schweflige saure Alkalidoppelsalze desselben und des Kupfers 501; Bestimmung von in Pyriten 506; Probieren von kupferhaltigen Materialien auf 508; Verluste bei der Bestimmung des in Kupferbarren und Ursache und Vermeidung dieser Verluste 508; und Kohlenoxyd 503.
- Silbererze, Behandlung der im elektrischen Ofen 347.
- Silberfluorid, Doppelverbindung des mit Fluorammonium 499.
- Silberkeimwirkung beim Entwicklungsvorgang 58.
- Silbernitrat, ammoniakalisches, und Silberammonium 503.
- Silberoxyd, Einwirkung von auf Bromamine mit tertiärer Stellung der Amidogruppe 855.
- Silberperoxysulfat und -peroxyacetat 502.
- Silberphosphat, Anwendung zur Darstellung lichtempfindlicher Überzüge 61.
- Silberphosphatkollodiumpapier 61.
- Silbersalze, Unterscheidung von Bleisalzen durch Natriumthiosulfat 471; komplexe 500.
- Silbersuperoxyd, elektrolytisches 498.
- Silbervoltameter, Einfluß von Temperatur, Druck, von gebrauchten oder frischen Lösungen und der Größe der Anoden auf den Niederschlag des 117.
- Silber- und Kupferhalogenüre, Doppelverbindungen mit Ammoniumthiosulfat 502.
- Silicium 310; Spektrum des 47; Darstellung von amorphem 310; Darstellung von metallischem und kristallisiertem 310; Spektrum des 312; Darstellung von Verbindungen des im elektrischen Ofen 313.
- Siliciumcarbid, Verwendung des in der Stahlfabrikation 403.

- Siliciumchlorid, Darstellung von 310.  
 Siliciummetall, Analyse und Reinheit der Handelsorten 311.  
 Siliciumsulfid, Darstellung von 310.  
 Siliciumverbindungen, organische 1666.  
 Silicovanadinmolybdate 450.  
 Silikate, Einwirkung von Calciumchlorid auf 317.  
 Sirupe, Bestimmung des Wassers in denselben und Berechnung ihrer Zusammensetzung in verschiedenen Sättigungszuständen bei verschiedener Temperatur 822.  
 Sirupus ferri jodati 419.  
 Sodöl, Wollfett und Degras, Unterscheidung von 717.  
 Solanin, Entstehung und Vermehrung des in den Kartoffeln als Produkt bakterieller Einwirkung 1395.  
 Sorbinsäure, Synthese der 646.  
 Sorbose, d- und l-, und ihre Konfiguration 813; Natur der inaktiven 814; Polarisation und Reduktionskraft der 814.  
 Spaltpilzgärungen 1720.  
 Spektralanalyse 43; qualitative, anorganischer Körper 45; neue Lichtquelle für Präzisionspektrometrie 176.  
 Spektralgebiet, ultraviolettes, Bestimmung von Absorptionskoeffizienten im 46.  
 Spektrallampen 177.  
 Spektren, Serien in 46; des Wasserstoffs und des Wasserdampfes 47; von Sternen des  $\beta$  Crucis-Typus, Ursprung einiger unbekannter Linien in 47.  
 Spektrum, Bestimmung von Fundamentalpunkten im 46; Einfluß kleiner Beimengungen zu einem Gase auf dessen 46.  
 Spermatotoxin 1694.  
 Spezifische Wärme, molekulare, der dissoziierenden gasförmigen Verbindungen 8; der Metalle, des Graphits und einiger Legierungen bei tiefen Temperaturen 28; der Metalle und die Beziehung von spezifischer Wärme zu den Atomgewichten 28.  
 Spezifische Wärmen von Flüssigkeiten, Gesetze der 11.  
 Spirituosen, Nachweis fremder Farbstoffe in 601.  
 Spodiumfilter, Bestimmung eines Auswässers aus 651.  
 Sprengstoffe, Neuerung in der Erhöhung ihrer Wettersicherheit 349; Darstellung von 614; Darstellung eines Kohlenstoffträgers bei der Fabrikation von 1847.  
 Spritzflaschen, verbesserte 172.  
 Stärke 828; Gewinnung von 828; Quellungs- und Benetzungserscheinungen der 830; spezifische Wärme der als Funktion ihres Wassergehaltes und der Temperatur 830; Bestimmung des Gehalts in der Kartoffel 830; Aufschließung von 831; und Zuckersubstanzen, Gewinnung von aus der Roßkastanie 829.  
 Stärkesyrup, Zulässigkeit des für die Bereitung von Nahrungsmitteln 823.  
 Stärkezucker, Nachweis von im Wein 597.  
 Stahl, Verwendung des Siliciumcarbid in der Fabrikation des 403; Thermoelektrizität von 406; Konstitution des und Einfluß des Härtens auf den Verbindungszustand der anderen Elemente außer Kohlenstoff 408; Beziehungen zwischen chemischer Zusammensetzung und mechanischen Eigenschaften des 410; Einfluß des Kupfers auf die Beschaffenheit des 412; Bestimmung von Kohlenstoff und Schwefel im 413; Bestimmung von Phosphor im 413; wiederholte Verwendung der Kupferkaliumdoppelchloridlösung zur Auflösung desselben bei der Bestimmung des Kohlenstoffs 413; Bestimmung des Mangans im 414; kolorimetrische Bestimmung des Nickels im 414; Bestimmung von Molybdän im 415; Bestimmung von Wolfram im 453.  
 Starkstromanlage im elektrochemischen Laboratorium des Züricher Polytechnikums 165.  
 Stativ aus Magnalium 171.  
 Stearinsäureradikal in Sulfonsäuren 981.  
 Steinkohlengas, Bestimmung des Naphthalins im 952.  
 Steinkohlenteere aus amerikanischen Gaswerken, Zusammensetzung von 945.  
 Steinzeugkühlchlangen 164.  
 Stereoisomerie und racemische Verbindungen 50.  
 Stiboniumverbindungen und Quecksilberantimonid 265.  
 Stickstoff 227; Verbindungen des mit Sauerstoff 53; Absorption von in wässrigen Lösungen verschieden dissoziierter Stoffe 125; Bestimmung neben Methan und Wasserstoff 146; Verbrennung des 227; Bestimmung nach Kjeldahl 227; Ammoniakdestillation bei der Bestimmung des 228; Verbindungen des mit Sauerstoff 237; asymmetrischer 524; Bestimmung des besonders in Nitrocellulosen 534; Ausscheidung des beim Menschen unter dem Einfluß größerer Wassermengen 886; fünfwertiger,

- isomere partiell racemische Salze mit 1004; Stereochemie des fünfwertigen 1017; Verteilung des im Eiweißmolekül 1670.
- Stickstoffatom, fünfwertiges 524.
- Stickstoffbestimmung nach Kjeldahl, neuer Aufsatz für 179.
- Stickstoffchloride, substituierte, und ihre Beziehung zur Substitution von Halogen in Aniliden und Anilinen 1021; Ableitung der vom m-Chloracetanilid und ihre Umsetzungen 1023; und -bromide, orthosubstituierte, und der Eintritt von Halogen in die Orthostellung bei der Umlagerung der Stickstoffchloride 1023; substituierte, Ableitung der vom o-, m- und p-Nitroacetanilid 1025; substituierte, Ableitung der vom o- und p-Acetolnild 1027.
- Stickstoffdioxid, Verhalten des als Lösungsmittel 21; Eigenschaften des als Lösungsmittel 239.
- Stickstoffhydride, Elektrolyse derselben und des Hydroxylamins 231.
- Stickstoffjodid 236; Einwirkung von Säuren und Einwirkung der alkalischen Hydroxyde, des Wassers und Wasserstoffsperoxyds auf 237.
- Stickstoffperoxyd, Einwirkung von auf Benzilmonoxime 1265.
- Stickstoffquecksilberverbindungen 496.
- Stickstofftrioxyd, Einwirkung von auf  $\alpha$ -Naphthochinon 1280.
- Stickstoffwasserstoff 232.
- Stickstoffwasserstoffsäure, Elektrolyse der 232.
- Stilben, Gewinnung des und seiner Derivate durch Einwirkung von Aldehyden auf Phenyllessigsäure und Benzylcyanid und einige Derivate derselben 1225.
- Stilbenreihe, Darstellung von Farbstoffen der 982.
- Stöchiometrie der Gase und Flüssigkeiten 5; der Lösungen 12; fester Körper 28.
- Ströme, die in Elektrolyten vollständig verlaufen 114.
- Stromdichten und Polarisierung, Beziehungen zwischen beiden in festen und geschmolzenen Salzen 124.
- Stromsammeler mit Magnesiumelektroden 113.
- Strontian, Regeneration von 393.
- Strontium 392; Nachweis des und Einwirkung von Chlorammonium auf Strontiumchromat 392; Trennung von Baryum und Calcium durch gemischte Sulfat- und Carbonatlösungen wechselnder Konzentration 392.
- Strontiumchromat, Einwirkung von Chlorammonium auf und der Nachweis von Baryum, Strontium und Calcium 392.
- Strontiumformiat, Kristallform des 628.
- Strontiumsuperoxyd, Bildungswärmedes wasserfreien und hydratisierten 393.
- Strophanthusglucoside, Ursprung und gegenseitige Beziehungen der 1395.
- Strophanthusglycoside, Ursprung und gegenseitige Beziehungen der 1395.
- Strophantin, Spaltzucker des 1397; und Strophantidin 1396.
- Strychnin, Bestimmung von 1438; Einwirkung von Brom auf 1438; Einwirkung von Chlor auf dasselbe in Eisessiglösung 1438; Derivate des 1439.
- Styrol, Einwirkung von Jod und Quecksilberoxyd auf 1234.
- Sublimat, maßanalytische Bestimmung seines Gehaltes in Verbandstoffen 490; Verflüchtigung des mit den Wasserdämpfen 491.
- Sublimationsapparate 162, 164.
- Substanzen, wasserunlösliche, welche sich in einem Medium von Gelatine bilden, physikalischer Zustand von 86.
- Substanzgesetz, Unvollkommenheiten des und ihre Abstellung 1.
- Succinimid, kristallisierte Verbindungen des mit Phenolen 1068.
- Succinimide, Reduktion von zu Pyrrolidonen 1455.
- Succinylbernsteinsäureester, Hydrierung des 1207.
- Succus liquiritiae, Glycyrrhizinbestimmung im 1390.
- Sulfate, wasserfreie, von der Form  $2M''SO_4 \cdot R'SO_4$ , besonders solche von isometrischer Kristallisation 352.
- Sulfazotierte Salze des Kaliums, Identifikation u. Konstitution von Fremys 235.
- Sulfnbase, optisch-aktive 1247.
- Sulfverbindungen und Thetinverbindungen 618.
- Sulfitcelluloseablaugen 848.
- Sulfite, Bestimmung neben Thiosulfaten 217; Reaktion mit Nitraten 235.
- Sulfitzellstoffablaugen, Vernichtung der 848.
- Sulfoderivate, Gewinnung von mit Hilfe von Disulfiden 979.
- Sulfogruppe, Abspaltung einer durch reduzierende Agenzien 1160; Abspaltung bzw. Ersatz der in Naphtalinderivaten durch naszierendes Cl 980.
- Sulfoharnstoffe, Darstellung aromatischer 1044.
- Sulfonal, chemisch-toxikologische Studien am 796.

Sulfone 796, 1268; und Mercaptole der Diketone 796.  
 Sulfooxyindophenolthiosulfosäuren, Darstellung von 1279.  
 Sulfosäure, Darstellung einer des Monoacet- $\alpha_1\alpha_2$ -naphtylendiamins 1057.  
 Sulfosäuren 762; Darstellung von 978; aromatische, Reindarstellung von 979; Isolierung von durch Vakuumdestillation 979; mit dem Stearinsäureradikal 981; der Acetxylyde 1028.  
 Sulfosilikate, Darstellung von 310.  
 Sulfotetronsäure 671.  
 Sulfoxyarsensäuren 263.  
 Superoxyde 201; der Aldehyde 528; Nomenklatur der 528.  
 Superphosphat, Verwertung der Fluorgase bei der Fabrikation des 251.  
 Suspensionen 33.  
 Suszeptibilität, magnetische 30; molekulare, der Salze seltener Erden 30, molekulare, paramagnetischer Salze der Eisengruppe 31.  
 Syndiazocyanide und Diazoniumcyanide 1603.  
 Syndiazotate 1600; aus p-Bromdiazobenzol-o-sulfonsäure 1604.  
 Synthese, elektrolytische, von organischen Substanzen 526.  
 Synthesen, chemische, im Tierkörper 527; im Tierkörper 1535.  
 Systematik und Nomenklatur bicyklischer Kohlenwasserstoffe 528.  
 Tabak, Rauchprodukte des 1434.  
 Talg 726; und Öl von *Stillingia sebifera* 726.  
 Tanacetone, Carvotanacetone u. Terpenone 1247; und seine Derivate 1318.  
 Tang, Darstellung von Platten aus 846.  
 Tannase 1722.  
 Tannin, Bestimmung des 1201; gelbe Farbstoffe verschiedener Arten des 1367.  
 Tanninpräparate 1384.  
 Tannopin 1384.  
 Tanocol 1384.  
 Tartromalate 703.  
 Taubenblut, Kristalle aus 1700.  
 Tautomere Substanzen, Erstarrung flüssiger Gemische von 32.  
 Tautomere Umwandlungen in Lösungen 928.  
 Tautomerieerscheinungen, zur Aufklärung der 1209.  
 Tee, Untersuchung von 904.  
 Teere, Erhöhung des Schmelzpunktes von 762.  
 Teerpräparate, Darstellung fast geruchloser, im Wasser löslicher 945.

Teigwaren, Beurteilung derselben, Nachweis von künstlicher Färbung und Bestimmung von Eisubstanz in 1721.  
 Telfairiaöl 757.  
 Tellur 213; Darstellung von reinem 225; Refraktionsvermögen des in einigen seiner Verbindungen 226; spezifisches Gewicht und elektrischer Widerstand des metallischen 226; und Selen, Isomorphismus 224.  
 Tellurate 226.  
 Tellursäure, Verbindungen der mit Jodaten 226.  
 Tellurwasserstoff 226.  
 Temperatur, Änderung der beim Erstarren geschmolzener organischer Körper 521.  
 Temperaturen, Messung tiefer 37.  
 Terpenalkohol, neuer, und Derivate 1316.  
 Terpenalkohole, Pseudo- und Orthoklasse der 1317.  
 Terpene 1320; Pseudo- und Orthoklasse der 1317; Einwirkung von Denigès' Acetonreagens auf die 1320; und ätherische Öle 782, 1245, 1323.  
 Terpenketone, Pseudo- und Orthoklasse der 1317.  
 Terpenon, Tanacetone und Carvotanacetone 1247.  
 Terpenreihe, Synthese in der 1244.  
 Terpentin, Straßburger 1349.  
 Terpentine, künstliche 1353.  
 Terpenverbindungen, Wanderungen und Veränderungen der in der Pfefferminze 1327; Entwicklung der in der Geraniumpflanze 1331; Bildung der in den Pflanzen 1332.  
 Terpinhydrat, Darstellung von 1323.  
 Tetraacetylhydrazid, Kristallform, des 884.  
 Tetrabromphenolphthalein 1207.  
 Tetrachlorpyridine, Konstitution der 1523.  
 Tetradecylacetylen 562.  
 Tetrahydrocarbazol, Umwandlungen des 1470.  
 Tetrahydrochinolylpropionsäure 1541.  
 Tetrahydrofurfurandicarbonsäure, Synthese der 716.  
 Tetrahydronaphtylamin, bei der Bildung von Benzyliden-, Benzoyl- und Acetylderivaten desselben eintretende Racemisierung 1028.  
 Tetrahydronaphtylamine, Inversion der optisch-aktiven, dargestellt mit Hilfe der Dextro- und Lävobromcampher-sulfonsäuren 1005.  
 Tetrahydropyronverbindungen, Hydroxylaminderivate der 1512.  
 Tetramethyldiamidobenzhydrol, Einwirkung von auf Rosindulin und Isorosindulin 1582.



1061.  
 Tetramethyldiamidodiphenyläthan, unsymmetrisches 1127.  
 Tetramethyldiamidodiphenylmethan 1127.  
 Tetramethylglutarsäure, cis- und trans- $\alpha\alpha'\beta\beta'$  678.  
 Tetramethylpyron 1510.  
 Tetramethylpyrrolidincarbonsäureamide, Darstellung der und ihrer Alkylderivate 1453.  
 Tetramethylpyrrolincarbonsäure, Darstellung von Dialkylamiden der 1452.  
 Tetramethylpyrrolincarbonsäurealkylamide, Darstellung von 1452.  
 Tetramethylpyrrolincarbonsäurealkylamide, Darstellung von Alkylderivaten der 1452.  
 Tetramethylpyrrolincarbonsäureamid, Darstellung von Alkylderivaten des 1451.  
 Tetranitroanthrachryson, Darstellung von Farbstoffen aus 1300.  
 Tetrazinderivate, Umwandlung von in Triazolderivate 1596.  
 Tetrazine 1594.  
 Tetrazone 1664.  
 Tetronsäure, Substitutionsprodukte der 671.  
 Tetrosen 798.  
 Textilfasern, Veredelung von 1369; gleichzeitiges Färben und Steifen von 1371.  
 Textilpflanzen, Entrinden von und Beseitigen der gummiartigen verkittenden Bestandteile aus 845.  
 Textilstoffe, Abziehen der Farbe von solchen, die mit künstlichen oder natürlichen organischen Farbstoffen gefärbt sind 1369; Auftragen von Appreturmitteln auf 1369.  
 Thallium 379; Persulfate von 366; Bestimmung des als saures und als neutrales Sulfat 379; volumetrische Bestimmung des 379, 380; dreiwertiges 380; isomere Halogenverbindungen des und die Konstitution von Doppelsalzen 383.  
 Thalliumchlorid, komplexe Verbindungen des 381, 382.  
 Thalliumchlorobromide 384.  
 Thermalquellen, Analyse der von Dschebel-Achkel 198.  
 Thermischer Druck, neue Auffassung desselben und eine Theorie der Lösungen 12.  
 Thermochemie 37.  
 Thermochemisches Gesetz der größten Arbeit 41.  
 elemente 95; und die dauernden Änderungen 349; und die dauernden Änderungen, Annäherungsmethoden, nach welchen man ein System untersuchen kann, welches von zwei Variablen mit Hysteresis abhängt 350.  
 Thermodynamische Eigenschaften von Gasen und Dämpfen, abgeleitet von einer modifizierten Form der Joule-Thomson'schen Gleichung, mit besonderer Berücksichtigung der Eigenschaften des Dampfes 7.  
 Thermodynamisches Potential des überhitzten Dampfes 7.  
 Thermoelektrische Eigenschaften der Metalle, Wirkung einer Deformation auf 92.  
 Thermoelektrische Kraft einiger Metalloxyde und Metallsulfide in Verbindung mit einander und mit einfachen Metallen bei 100° Temperaturunterschied der Berührungsstellen 91.  
 Thermoelektrizität, Theorie der 91; der Elektrolyte, Theorie der 92.  
 Thermoelektrizität einiger Legierungen 92.  
 Thermoelemente, Bestimmung des neutralen Punktes von 91.  
 Thermokalorimeter mit Reservoir 153.  
 Thermoketten, Thermodynamik der 91.  
 Thermometer, Geschwindigkeit der Herstellung des Gleichgewichts in 37.  
 Thermometrie 37.  
 Thermoregulator 161.  
 Thermostat, elektrischer 161.  
 Thetinverbindungen, neue 764; und Sulfverbindungen 618.  
 Thiazine 1553.  
 Thiazinfarbstoffe, Erzeugung von auf der Faser 1558.  
 Thiazinreihe, blaue Farbstoffe der 1554.  
 Thiazolgruppe 1499.  
 Thiazoline 1500.  
 Thioamid, Darstellung eines von der Formel  $(C_6H_5NH)C(NC_6H_5).CSNH_2$  1034.  
 Thiobiazolone, Spaltung der und Einwirkung von Jodmethyl auf Dithiobiazolondisulfide 1508.  
 Thiocarbamidimidoester 1046.  
 Thiocarbamide, Einwirkung von Chloraussigsäure und Chloraceton auf 1045.  
 Thiödiazolgruppen 1501.  
 Thioharnstoffe, Produkte der Einwirkung von Hydrazin auf 1048.  
 Thiomethylchinolon 1527.  
 Thiomethylpyridon 1527.  
 Thioncarbaminsäureester, molekulare Umlagerung von disubstituierten

- 1086; molekulare Umlagerung der 1657.  
 Thioncarbanilsäureester, molekulare Umlagerung der 1657.  
 Thioncarbazinsäureester, molekulare Umlagerung der 1657.  
 Thioningruppe, Farbstoffe der 1556.  
 Thionylfluorid, Darstellung, Eigenschaften und Analyse des 217.  
 Thiophenol, Verbindung des mit den Säureestern der Acetylenreihe 1107.  
 Thiopyrin 1487.  
 Thiosäuren 762.  
 Thioschwefelsäure, freiwillige Zersetzung der 215.  
 Thiosulfate, Bestimmung neben Sulfiten 217; mikrochemischer Nachweis von 358.  
 Thomasschlacke, Bestimmung ihres Phosphorsäuregehaltes 255.  
 Thorium 335; Einwirkung auf die photographische Platte 66; Superoxyde des 335; Salze des 336; Doppelnitrate des 341.  
 Thoriumnitrat, Untersuchung des künftlichen 337.  
 Thoriumverbindungen, Bildung einer radioaktiven Substanz aus 66.  
 Thujen, neues bicyclisches Terpen 1319.  
 Thujol, Bildung von in Pflanzen 1319.  
 Thujon, Bildung von in Pflanzen 1319.  
 Thymin, Darstellung des 898; Konstitution des 899.  
 Thyminsäure, Lösung der Harnsäure durch 1693.  
 Thymol, Umwandlung seines Essigsäureesters in den Benzoesäureester 1137.  
 Thymolnatrium, Carvacrolnatrium, Pseudocumenolnatrium, Umsetzung mit  $\alpha$ -Bromfettsäureestern 1089.  
 Tierchemie 1733.  
 Tierische Fette 717.  
 Tiliadin, Bestandteil der Lindenrinde 1379.  
 Titrationsapparat 172.  
 Tolan, Kristallform des 954.  
 Toluchinin, jodiertes 1589.  
 Toluidin, Azoverbindungen aus m- 1616.  
 Toluidoesigsäure 1029.  
 Toluidopropionsäure 1029.  
 Tolunitril, p-, Polymerisation des 1155.  
 Toluol, elektrolytische Oxydation des 947; Fluorderivate des 957.  
 Toluybenzoesäure 1183.  
 Toluylendiamin, Basizität des m- 1056.  
 Toluypicolinsäure, p-, und ihre Oxydationsprodukte 1531.  
 Toluypropionsäure 1181.  
 Tolylmethylchlorpyrazol 1479.  
 Tolyphthalid 1184.  
 Ton, feuerfester, von Breitscheid 324; Analyse des 325; schnelle Bestimmung in Erden 401.  
 Tone, physikalische Eigenschaften der beim Trocknen 324.  
 Tonerde, Fixieren von 1370.  
 Tonerdehaltige Mineralien, Vorbereitung der für die Aufschließung mittels schwelliger Säure, besonders zur Gewinnung von Tonerde 400.  
 Tonerdehydrat, neues 400.  
 Torf, Analyse des 277; Reinigen und Bleichen von für die Papierfabrikation 847.  
 Torfmasse, Darstellung von Baumaterialien aus 846.  
 Tragant, Analyse des 838; Arabinose, Xylose und Fucose aus 839; Nachweis von in Kakao und Schokolade 839.  
 Traue 726; Reinigung des Geruches von 726.  
 Traubenzucker, Derivate des 812.  
 Trehalose, Verbindungen der 828.  
 Tresterweine, Phenolphthalein als Mittel zum Kenntlichmachen der 600.  
 Triäthylaminoxyd, Bewadches 857.  
 Triäthylphosphin, Einwirkung von auf Orthoxylenbromid 1666.  
 Triaminodiphenylamin, Benzylidenderivate des 1232.  
 Triaminopropan, 1, 2, 3-, Synthese des aus Tricarballoylsäure 863.  
 Triazan, Derivate des 1612.  
 Triazanverbindungen 1597.  
 Triazine 1594.  
 Triazolderivate, Bildung von aus Tetrazinderivaten 1596.  
 Triazole und Hydrotetrazine 1595.  
 Triazolgruppen 1501.  
 Tribromcumarin und Derivate 1513.  
 Tribromguajacol, Einwirkung von Salpetersäure auf 1106.  
 Tribromphenolbrom, Konstitution des 1077.  
 Tricalciumphosphat, Löslichkeit von in den Bodenwässern bei Gegenwart von Kohlensäure 250.  
 Tricarballoylsäures Natrium, Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf 708; Einwirkung von Benzoesäureanhydrid auf 1204; Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf dasselbe in Gegenwart von Benzaldehyd 1205.  
 Trichlorbenzoesäure 1145.  
 Trichlorguajacol, Einwirkung von Salpetersäure auf 1106.  
 Trichlormethylorthomethoxyphenylcarbinol 1124.  
 Trichlormethylstyrylcarbinol, Synthese und seine Umwandlung bei der Ein-

- wirkung einer 5%igen wässerigen Lösung von KOH 1125.
- Trichlortripyridinchrom, Nitridadditionen an 907.
- Trichterreagenzrohr 174.
- Tridioxibenzoylenbenzol 1122.
- Triebkraft physiko-chemischer Reaktionen und ihr Temperaturkoeffizient 131.
- Trifolia repens, Reservekohlehydrat des Samens von 817.
- Trijodkresol, Darstellung von 1087.
- Trimethylbenzoesäure, Darstellung von 1177.
- Trimethylbernsteinsäure, Spaltung der in ihre optischen Antipoden 676.
- Trimethylchinolin, Derivate des 1541.
- Trimethylcyklopentanon, Synthese des 794.
- Trimethylen, Beschleunigungen bei der Reaktion desselben mit Brom 553; Einfluß der Bromwasserstoffsäure auf die Geschwindigkeit seiner Reaktion mit Brom 554; Einwirkung des Broms auf dasselbe unter verschiedenen Bedingungen 555; Synthese neuer Derivate des 879.
- Trimethylenäthylendiamin 859.
- Trimethylenbromid, Einwirkung von Zinkstaub auf 569.
- Trimethyldicarbonsäure 686.
- Trimethyloxyadipinsäure,  $\alpha\alpha\beta$ - 691.
- Trimethylpyridin, neues 1530.
- Trinitrothymol und Derivate 1091.
- Trinkwasser, Prüfung von mittels Amidonaphtol-K-Säure 195; Blei im 197.
- Trioxylflavon, Synthese des 1517.
- Trioxynaphtaline, Darstellung von 1120.
- Triphenylcarbinole, Ätherifizierung der durch Alkohole 1130.
- Triphenylchlormethan, Darstellung des 960.
- Triphenylmethanfarbstoffe, Darstellung echter 1128; Salze und Basen aus 1129; Beziehung zwischen ihrer chemischen Konstitution und dem Absorptionsvermögen ihrer wässerigen Lösungen 1129.
- Triphenylmethanreihe, Darstellung von Leukobasen der 1128; gefärbte Schwefelverbindungen der 1215; Thioderivate der 1520.
- Triphenylmethyl 955.
- Triphenylnaphtylmethanfarbstoffe 1188.
- Trisazofarbstoffe, Darstellung schwarzer aus  $\alpha, \alpha'$ -Amidonaphtol- $\alpha'$ -sulfosäure 1632; Darstellung von unter Anwendung von  $\gamma$ -Amidonaphtolsulfosäure 1632; Darstellung substantiver mittels der Dichloraniline 1634; Darstellung von aus Amidonaphtolsulfosäuren 1634.
- Trockenapparate 157.
- Trockenelement mit Eisenchlorid als Depolarisator 112.
- Trockenkasten mit Dampfheizung für konstante und regelmäßig verteilte Temperaturen 160.
- Trockenschränke mit elektrischer Heizung 160.
- Trockenvorrichtung für kristallisierte Salze 161.
- Tropan, Reduktion von Tropinon zu 1412.
- Tropankerne, optische Eigenschaften der 1411.
- Tropftrichter 172.
- Tropin, Darstellung des  $\psi$ - aus Tropinon durch elektrolytische Reduktion 1412.
- Tropinon, Reduktion von zu Tropin und Tropan 1412.
- Tuberkelbazillen, Herstellung einer giftigen und immunisierenden Substanz aus 1690.
- Tuberkulose toxin, Herstellung von durch fraktionierte Auslaugung von Tuberkelbazillen 1690.
- Tutu 1397.
- Tyrosin, Vorkommen des in Schmutzwässern 876; neue Farbreaktion des 1176; Vorkommen des in verunreinigten Wässern 1176.
- Tyrosinase 1725.
- Überchlorsäure 209.
- Übermangansäure, Ursache der Sauerstoffentwicklung bei der Absorption oxydierender Gase durch 434; Darstellung durch Elektrolyse 434.
- Übermolybdänsäure, thermochemische Untersuchung der 451.
- Übersäuren, thermochemische Untersuchungen der 445.
- Überschwefelsäure 222.
- Überuransäure, thermochemische Untersuchung der 451.
- Überwallungsharze 1346.
- Überwolframsäure, thermochemische Untersuchung der 451.
- Ultraviolettes Licht, Einwirkung auf gasförmige Körper 73.
- Umwandlungselemente der dritten Art, Theorie der 96, 463.
- Umwandlungstemperaturen, Bestimmung von 128.
- Undecylensäure, Umwandlung der in  $\beta$ -Undecylensäure und in Brassylessäure 643.
- Unterbrecher für schwache Ströme 167.
- Unterchlorige Säure, Einwirkung von auf tertiäre Amine 1411.

- Unterchlorigsaure Salze, Einwirkung von auf primäre aromatische Amine 1613.  
 Unterkühlte Substanzen, Erscheinung bei der Abkühlung 12.  
 Uracilgruppe 897.  
 Uran 447; Radioaktivität des 64; Einwirkung auf die photographische Platte 66.  
 Urannitrat 456.  
 Uranoxyde, Darstellung von 456.  
 Uranrot 458.  
 Uransäure, Verbindungen der mit schwefliger Säure 457.  
 Uranstrahlung 65.  
 Uranylsalze, Konstitution der 459.  
 Uraster rubens, Zusammensetzung des Orangefarbstoffs von 1866.  
 Ureide, die sich von Zuckern ableiten 799; und Purinderivate, Reaktion bei 900.  
 Urein im Harn 895.  
 Urethan, Einwirkung von auf aromatische Amine 1042.  
 Urethane, Einwirkung der auf primäre Benzamide 1040.  
 Urobilin, Nachweis im Harn 896.  
 Urometer 147; klinisches, mit direkter Ablesung 889; neues, zur klinischen Bestimmung des Harnstoffs 889; neues Prinzip des 890.  
 Ursubstanz, isländischer Kalkspat als solche in der Maßanalyse 144.  
 Usmine, Konstitution der 1378.  
 Vakuummeter 157.  
 Vakuumpumpe, Modifikation der Bunsenschen 156.  
 Valeriansäure, aktive, Drehungsvermögen der 636; d-, Methyl ester, Amid und Löslichkeit ihres Silbersalzes 636.  
 Vanadin, Vorkommen des in den Pflanzen 438.  
 Vanadium 268; Bestimmung des durch Kolorimetrie 273; Vorkommen von im luxemburgischen Hochofenbetriebe 273.  
 Vanillin, Vorkommen in Weissig 1237; Vorkommen in Essigessenzen 1237; Vorkommen des in der Vanille 1237; Bestimmung des neben Piperonal 1238; Nachweis und Bildung von in den Kartoffelschalen 1238; Einwirkung von Salpetersäure auf 1238.  
 Veraschungsapparat 175.  
 Verbenol, aldehydische Bestandteile des 775.  
 Verbenon 775.  
 Verbindungen der Fettsäure 536; heterocyklische, Bildung der 1160; cyclische, Oxydation der 1243; ungesättigte, Anlagerung von Ketomethanderivaten an 1243.  
 Verbrennungswärme leichtflüchtiger Flüssigkeiten 522.  
 Verbrennungs- und Bildungswärmen der Jodverbindungen 521.  
 Verdampfungswärme, latente, einiger Nitrile und anderer Substanzen 520.  
 Verflüssigung von Gasgemischen, aus Chlormethyl und Kohlendioxyd 22; aus Kohlendioxyd und Schwefeldioxyd 22; aus Methylchlorid und Schwefeldioxyd 22; die Isothermen eines Gemisches 22.  
 Verkohlung von Holzfällen 274.  
 Verseifung in organischen Lösungsmitteln 186.  
 Verseifungsprozeß, Theorie des 720.  
 Vidalschwarz, Neuerung im Färbungsverfahren mit 1568.  
 Vinylamin der Camphergruppe 859.  
 Vinylidenoxanilid und Homologe 1489.  
 Violursäure, Dissoziationswärme der 132.  
 Viscose, Darstellung von Fäden, Bogen und Films aus 846.  
 Viscosität von Gasen, Einfluß der Temperatur auf 9; von Mischungen verschiedener Salzlösungen, Verhältnis zu ihrem Ionisationszustande 20.  
 Voltameter, Verwendung des Hoffmannschen Wasserelektrolyseapparates als 166.  
 Volumänderungen bei chemischen Prozessen der festen und flüssigen Elemente 28.  
 Vorlage für fraktionierte Destillation im Vakuum 163.  
 Vorlesungsexperimente, umkehrbare chemische Reaktionen 180; über Gleichgewicht und Dissoziation 181.  
 Vorlesungsversuche 179; über Elektrochemie 183.  
 Wachs, Modifikation der Hübischen Methode zur Bestimmung der Säure- und Verseifungszahlen von 761; Erhöhung des Schmelzpunktes von 762.  
 Wachsarten 757.  
 Wärmeleitungsfähigkeit der Gase und ihre Abhängigkeit von der Temperatur bei tiefen Temperaturen 8.  
 Wasser 193; heißes, thermodynamische Beziehungen zu weichem Glase 29; Wärmekapazität desselben zwischen Gefrier- und Siedepunkt, sowie Bestimmung des mechanischen Wärmeäquivalents in elektrischen Einheiten 40; spezifische Leitfähigkeit des 81; Dissoziationswärme des 132; Konstitution des 198; Elektrolyse des 194;

- des 194; Bestimmung des Ammoniums im nach Wanklin 195; Bestimmung der Luft im 195; Nachweis der salpetrigen Säure im durch Amidonaphtol-K-Säure 196; wichtigste Reagenzien zum Nachweis der salpetrigen Säure im 196; Analyse des in Rücksicht auf dessen Enthärtung 197; Bestimmung der oxydierbaren Substanzen im 198; Reinigung von 199; Reinigung durch die Halogene 199; Sterilisation durch Jod, Chlor und Brom 199.
- Wasserbadregulator 161.
- Wasserdämpfe, Absorption der durch chemische Verbindungen und Verteilung des absorbierten Wassers zwischen zwei Massen gleich- und verschiedenartiger Verbindungen 194.
- Wasserdampfspektrum 47.
- Wassergasprozeß, Theorie des 281.
- Wasserproben aus beliebiger Tiefe, Apparat für 171, 195.
- Wasserstoff 184; Absorption von in wässerigen Lösungen verschieden dissoziierter Stoffe 125; Bestimmung neben Methan und Stickstoff 148; Ursprung desselben in der Atmosphäre 185; Dichte des durch flüssige Luft getrockneten 186; Einfluß von fein verteiltem Platin auf die Vereinigung mit Sauerstoff 187; Grenzen der Verbrennbarkeit desselben und stark mit Luft verdünnter Kohlenwasserstoffe durch glühendes Kupferoxyd 187; volumetrische Bestimmung desselben und die chemischen Tensionen 187; und Kohlenstoff, Bestimmung von bei der Verbrennung im Sauerstoffstrom mittels Kupferoxyd 534; und Stickstoff, Vorlesungsversuche über die Absorption derselben durch die seltenen Erden 184.
- Wasserstoffatome, Beweglichkeit der in Di-, Tri- und Tetrasulfonen 797.
- Wasserstoffspektrum 47.
- Wasserstoffsuperoxyd 193; Lösungswärme desselben, thermischer Wert der Hydroxylfunktion und Einfluß des Wasserstoffs und Kohlenstoffs 41; Autoxydation und die Gaskette 102; Dielektrizitätskonstante des 199; Einwirkung des Permanganats auf dasselbe und auf die Carosche Säure 200; Lichtempfindlichkeit in wässerigen Lösungen beim Zusatz von Blutlaugensalzen 200; Einwirkung von auf Thiosulfate 201; Gehaltsbestimmung von 202; jodometrische Bestimmung von 202; Titration des 202; höhere 202, 203; Einwirkung
- Wasserstrahlgebläse 157.
- Wechselstrom, Polarisation mittels des 117; Änderungen der Stromform eines normalen durch Grätzsche Aluminiumzellen 117.
- Wein, Nachweis von Fluor im 205; Analyse von 594; Umschlagen des 595; Bestimmung des Extraktes in solchem, der durch Alkohol stumm gemacht ist 596; Bestimmung der Trockensubstanz im mit einigen densimetrischen Methoden 596; Zählwerden des 596; Nachweis von Stärkezucker und polarimetrische Bestimmung von Zucker im 597; Bestimmung des Weinsäure im 597; Fehlerquelle bei der Untersuchung der Salicylsäure im 598; Nachweis des Zusatzes freier Schwefelsäure zum 598; Nachweis von Alaun im 598; Nachweis von Saccharin in demselben, wenn er keine Salicylsäure enthält 599; Nachweis von Abrastol im 599; Färbung des 600; Farbstoff für und Nachweis von Orseille, Cochenille, Phytolacca und des Farbstoffs der roten Rübe 600.
- Weinsäure, Auffindung der in Gegenwart von Oxalsäure 697; Gehalt in ein Jahr altem Succus Rubi Idaei und ihr Nachweis im Bodensatz des Rohsaftes 698; komplexe Salze der und ihr optisches Drehungsvermögen 703; pyrogenes Produkt derselben, die Isopyrotritisäure 705.
- Weinsäureester, Einwirkung von Jodäthyl auf denselben und auf Natriumäthylat 704.
- Weinsorten von Krain 595.
- Weinstein, Bestimmung des im Wein 597.
- Weißblechgeräte, Analyse von 333.
- Weizen, Kleberbestandteile von und ihre Beziehung zu den brotbildenden Eigenschaften 1720.
- Weizenstärke s. Stärke 830.
- Welmanssche Phosphormolybdänsäurereaktion 748.
- Weston-Cadmiumelement, Metastabilität des und seine Unbrauchbarkeit als Normalelement 110.
- Westonelement, über das als ein Übergangselement und als Normale der elektromotorischen Kraft nebst Vergleich mit dem Clarkelement 110; innerer Widerstand des 111.
- Wichse, Herstellung von 848.

- Widerstände und Heizkörper, elektrische, Herstellung der zum Anregen von Leuchtkörpern aus Leitern zweiter Klasse 166.
- Wismut 255; Bestimmung des in organischen Wismutverbindungen 266; elektrolytische Bestimmung des 266; Trennung des von Blei 266; Bestimmung des in Bismutum subgallicum 267.
- Wismutchlorid, Doppelsalze des mit einigen organischen Basen 991.
- Wismutkobaltcyanid 306.
- Wismutoxyd, hydratisiertes 267.
- Wismutphenolverbindungen 1104.
- Wismutphosphat, lösliches 268.
- Wismutphosphate 267.
- Wismutsalze, Darstellung kristallisierter 267; Verbindungen der mit organischen Basen 268.
- Wismutsubgallat, Prüfung des nach dem Entwürfe zum D. A. B. IV. 1354.
- Wolfram 447; Bestimmung des im Stahl und in den zur Stahlbereitung verwendeten Legierungen 453; Trennung des von Molybdän 453; Bestimmung des in Erzen 454.
- Wolframdiphosphid 456.
- Wolframbaltiges Mineral vom Cap Breton und der Einfluß des Waschens auf Cap Breton-Kohlen 455.
- Wolframlegierungen, Herstellung von im elektrischen Ofen 453.
- Wolframprobe u. Analyse von Wolfram-erzen und -rückständen 454.
- Wolframsäureanhydrid, Reduktion des mit Zink und Darstellung von reinem Wolfram 452.
- Wolframstahl, Analyse von 415.
- Wolframtrioxyd, Trennung des von Molybdäntrioxyd 448.
- Wolle, Einwirkung von salpetriger Säure auf 1674.
- Wollengewebe, bedrucktes, mit Beige- oder Vigoureauxeffekt 1370; Herstellung von zweifarbigem Oreponeffekten auf 1371.
- Wollfett, Sodöl und Degras, Unterscheidung von 717; Analyse des 724; Verarbeitung desselben auf Fettsäuren und Seifen einerseits und Fettalkohole bzw. Lanoglycerin andererseits 759.
- Wollwäschereien, Verwertung ihrer Abfallprodukte 724.
- Xanthin, Synthese des 906.
- Xanthine, alkylierte, Darstellung sauerstoffärmerer Basen aus denselben durch elektrolytische Reduktion in saurer Lösung 901.
- Xanthorhamnin, Zuckerbestandteile des 809.
- Xylalptalid, Derivate des 1187.
- Xylidin, Trennung der verschiedenen Isomeren in dem des Handels 1002.
- Xylolphthaloylsäure 1186.
- Xylose, Gewinnung von aus Tragant 839.
- Xylamin, m- 1002.
- Xylylsulfhydrate 1185.
- Yttrium, Bestimmung seines spezifischen Gewichts 339; mikrochemische Untersuchungen über 340.
- Zellstoffablauge, Verbrennung der 848.
- Zersetzungspunkt wässriger Lösungen 102.
- Zersetzungsspannung geschmolzener Salze 123.
- Zibet 1834.
- Zimtsäureester, Darstellung der von substituierten m-Kresolen 1158; Einwirkung von Benzylecyanid auf 1158.
- Zink 459; Untersuchung von und Aluminium nach Lösung in Salzsäure 399; Gewinnung von aus zinkhaltigen Lauge 459; kristallographische Studien am 460; elektrolyt. Gewinnung des unter Anwendung unlöslicher Anoden verbunden mit gleichzeitiger Verwendung des Anodenmaterials 460; Lösungstension von in Äthylalkohol 461; gewichtsanalytische Bestimmung des als Sulfat und als Phosphat 461; Bestimmung des mit Hilfe einer Thiosulfatlösung von bekanntem Gehalt 462; Titration des mit Ferricyankalium 462; technische Bestimmung des 462; Gegenwart des in Alkoholen 580; und Blei, Gleichgewicht von mit Mischungen ihrer geschmolzenen Chloride 468.
- Zinkäthyl, Darstellung von 920; Beitrag zur Benzolsynthese durch Einwirkung von auf Acetophenon 1262.
- Zinkalkyle, Reaktion mit Nitroparaffinen und Salpetrigsäureestern 607.
- Zinkhydroxyd, Gleichgewichtserscheinungen bei der Verteilung einer Säure zwischen demselben und Ammoniak 463.
- Zinkselenid und sein Dimorphismus 464.
- Zinkstaub, Untersuchung von 463.
- Zinksulfat, Umwandlung von Hepta- und Hexahydrat des in der Clarkzelle 463.
- Zinn 331; Umwandlungserscheinungen beim 331; physikalisch-chemische

als Reagens auf 332; Reagens auf 322; Analyse von Geräten aus 333; Legierungen von mit Antimon 333.  
Zinnchlorid, Verhalten einiger ihm analoger Halogenverbindungen der Kohlenstoffgruppe 334.  
Zinnchloridlösung, wässrige 334.  
Zinnerze, Analyse derselben und der wichtigsten Zinnpräparate 469.  
Zinnoxid, kolloidales, Absorption von HCl und KCl aus wässriger Lösung durch 335.  
Zirkonium 335; Superoxyde des 335; Bestimmung seines spezifischen Gewichts 339.  
Zucker, polarimetrische Bestimmung von im Wein 597; Bestimmung reduzierender durch Wägung des ausgetrockneten Kupfers als Kupferoxyd 598; Gärung schwer vergärbare Arten 798; Ureide, die sich von ihnen ableiten 799; zur Klasse desselben gehörige Derivate 799; Abhängigkeit seiner spezifischen Drehung von der Temperatur 800; Vereinfachung der Bestimmung des nach Allihn 801; Bestimmung der Zuckerarten mit Fehlingscher Lösung 801; Darmresorption von 801; Glycolyse

barer in Maistengeln 802; Bestimmung reduzierender unter Anwendung einer Centrifuge 802; Bestimmung der Zuckerarten bei Gegenwart von Dextrin 811; Verhältnis der Volumina seiner Lösung vor und nach der Gärung 818; Löslichkeit von Kalk in Lösungen des 819; Klärmethode der Produkte des bei der Analyse 823; Zurückführung seiner Abläufe in den Hauptsaft 824; Abscheidung des als Bleisaccharat 824; Entfärben von Lösungen des durch Zink, Zinn und schweflige Säure 824; Bestimmung des im Harn 892; Bestimmung des im Harn mit dem Eintauchrefraktometer 893; Bestimmung des im diabetischen Harn 894.  
Zuckerhaltige Stoffe, Analyse von 800.  
Zuckersäfte, Reinigung der durch Elektrodialyse und mit Ozon, sowie durch Manganate alkalischer Erden und des elektrischen Stromes 825.  
Zündhölzer, Herstellung von Reibflächen für 310.  
Zymase, biologische Bedeutung der für die Hefe 1710; aus getöteter Hefe 1711; Versuch zur Veranschaulichung ihrer Wirkung 1713.



# Systematisches Register.

## Fettreihe.

### Kohlenwasserstoffe.

#### Paraffine (Kohlenwasserstoffe)



Kohlenwasserstoffe 44.  
 Methan  $CH_4$  148, 536, 537, 945.  
 Äthan  $C_2H_6$  536, 542, 550.  
 Propan  $C_3H_8$  536, 542.  
 Butan  $C_4H_{10}$  536, 542.  
 n-Pentan  $C_5H_{12}$  536, 542, 543.  
 Isopentan 542, 543.  
 Äthyl-Isopropan 541.  
 Tertiäres Pentan 542.  
 n-Hexan  $C_6H_{14}$  520, 536, 539, 542, 922.  
 Isohexan 543.  
 Tertiäres Hexan 542.  
 Äthylisobutan 541.  
 Diisopropyl 537, 622.  
 Heptan  $C_7H_{16}$  536, 542.  
 Trimethylpropylmethan (Isoheptan)  
 $C_7H_{16}$  537, 543.  
 Normales Octan  $C_8H_{18}$  536, 538, 923.  
 Diisobutyl 537, 622.  
 Hexamethyläthan 622.  
 Nonan  $C_9H_{20}$  536.  
 Decan  $C_{10}H_{22}$  536, 622.  
 Diamyl 923.  
 Paraffin 542.  
 Quaternäre Paraffine 537.  
 Paraffinöl 538.  
 Naphta 542.  
 Naphtalan 544.  
 Mineralöl 544, 545, 546.  
 Petroleum 538, 540, 542, 543.  
 Erdöl 537, 538, 539, 541.  
 Erdölharz 543.  
 Schieferöl 543.  
 Benzin 541.  
 Brennöle 543.  
 Gasöl 541.  
 Gasolin 544.  
 Goudron 541.

Kerosin (Leuchtöl) 541.  
 Ligroin 483, 544.  
 Maschinenöl 541.  
 Masut 541.  
 Petroläther 8, 536.  
 Solaröl 541.  
 Spindelöl 541.  
 Zylinderöl 541.  
 Erdölrückstände 548.  
 Bitumen 546, 547.  
 Asphalt 546, 547.  
 Parianit 546.  
 Teere 547.  
 Peche 547, 548.  
 Braunkohlenteerpech 547, 548.  
 Erdölpech 548.  
 Fettpeche 548.  
 Petroleumpech (Naphtasatz) 547.  
 Wollpeche 548.  
 Steinkohlenteerpech 547.

#### Kohlenwasserstoffe $C_n H_{2n}$ (Alkylene).

Ungesättigte Kohlenwasserstoffe 540.  
 Leuchtgas 278, 279, 280, 281.  
 Olefine 536, 548, 549, 550, 944, 945.  
 Äthylen  $C_2H_4$  293, 521, 536, 537, 549,  
 550, 552, 553, 566.  
 Propylen  $C_3H_6$  521, 551, 565, 623, 623.  
 Trimethylen 521, 553, 554, 555.  
 Butylen 551, 622.  
 Isobutylen  $C_4H_8$  552, 565, 622.  
 Pseudobutylen 570.  
 Dimethyläthylen 556.  
 Amylen 191, 622.  
 Methyl-2-buten ( $\alpha$ -Methyläthyläthylen)  
 568.  
 Methyl-2-buten-2 (Trimethyläthylen)  
 191, 557, 568, 575.  
 Isopropyläthylen 622.  
 Dimethyl-1,1-trimethylen 557.  
 Methyltetramethylen 543.  
 Pentanmethylen 542.  
 Hexylen 191, 923.

Tetramethyläthylen 569.  
 Gem. Dimethyläthyläthylen 575, 576.  
 Gem. Methyläthylmethyläthylen  $C_6H_{12}$  575, 576.  
 Methylpentamethylen 542, 543.  
 Gem. Diäthylmethyläthylen  $C_7H_{14}$  575, 576.  
 Polymethylen  $(CH_2)_n$  985.

#### Acetylene (Kohlenwasserstoffe) $C_nH_{2n-2}$

Acetylen  $C_2H_2$  282, 283, 284, 285, 286, 287, 288, 289, 290, 291, 292, 293, 521, 536, 549, 550, 558, 559, 564, 566, 1063.  
 Calciumcarbid 568.  
 Kupferacetylen 291.  
 Acetylenquecksilberjodid 291.  
 Goldcarbid 509.  
 Cupren 291, 292.  
 Allylen 521, 559.  
 Dimethylacetylen (Crotonylen)  $C_4H_6$  556, 570, 640.  
 Äthylacetylen  $C_4H_6$  570.  
 Isopren  $C_4H_6$  560.  
 Diisopropenyl (Dimethyl-2, 3-butadien-1, 3)  $C_4H_6$  568, 569.  
 Unsymmetrisches Methylallyläthylen  $C_4H_6$  561, 562.  
 Trimethylallylen 559.  
 Önanthyliden  $C_7H_{12}$  791.  
 Dimethyl-2, 4-pentadien-2, 4  $C_7H_{12}$  1123.  
 Laurolen  $C_8H_{14}$  654.  
 Isolaurolen  $C_8H_{14}$  647.  
 $\alpha$ - und  $\beta$ -Cyklo-Geraniolen  $C_{10}H_{16}$  660.  
 Isogeraniolen  $C_{10}H_{16}$  791.  
 Tetracyclacetylen  $C_{14}H_{26}$  562.

#### Kohlenwasserstoffe $C_nH_{2n-4}$

Cyklopentadien  $C_5H_6$  586, 563, 1011.  
 Kohlenwasserstoff  $C_7H_{10}$  1339.  
 Kohlenwasserstoff  $C_{10}H_{16}$  586.

#### Kohlenwasserstoffe $C_nH_{2n-6}$

Dipropargyl  $C_4H_2$  521.  
 Fester Kohlenwasserstoff  $C_6H_2$  521.  
 Fulven  $C_6H_2$  563.  
 Dimethylfulven  $C_8H_{10}$  563.

### Halogenderivate der Kohlenwasserstoffe.

#### Fluorderivate der Kohlenwasserstoffe.

Fluorform 567.

#### Chlorderivate der $C_nH_{2n+2}$

Chlormethyl  $CH_3Cl$  22, 1143.  
 Methylenchlorid 483, 768.

Chloroform  $CHCl_3$  565, 567, 568, 1146, 1448, 1529, 1675, 1700.  
 Tetrachlorkohlenstoff 1512.  
 Äthylchlorid  $C_2H_5Cl$  564.  
 Ammoniumplatosemiäthylenchlorid 516.  
 Platodiamminplatosemiäthylenchlorid  $Cl[C_2H_4H_2Pt(NH_3)_2]_2Pt$  516.  
 Kaliumplatosemiäthylenchlorid 516.  
 Äthylidenchlorid 1067.  
 Unsymmetrisches Tetrachloräthan  $C_2H_2Cl_4$  564.  
 Tetrachloracetylen  $C_2H_2Cl_4$  564.  
 Pentachloräthan 564.  
 Hexachloräthan 564, 565.  
 n-Propylchlorid  $C_3H_7Cl$  565.  
 Propylchlorid  $C_3H_7Cl$  565.  
 Trichlorpropan-1, 1, 2  $C_3H_5Cl_3$  565.  
 Trichlorpropan-1, 2, 2  $C_3H_5Cl_3$  565.  
 Trichlorhydrin  $C_3H_5Cl_3$  565.  
 Tetrachlorpropan-1, 1, 2, 3  $C_3H_4Cl_4$  565.  
 Pentachlorpropan  $C_3H_2Cl_5$  565.  
 Sekundäres Normalbutylchlorid (2-Chlorbutan)  $C_4H_9Cl$  948.  
 Isobutylchlorid  $C_4H_9Cl$  565.  
 Dichlorisobutan-1, 2  $C_4H_8Cl_2$  565.  
 Trichlorisobutan-1, 1, 2  $C_4H_7Cl_3$  565.  
 Tetrachlorisobutan  $C_4H_6Cl_4$  565.  
 Pentachlorisobutan  $C_4H_4Cl_5$  565.  
 Amylchlorid 568.  
 Sekundäres Amylchlorid 568.  
 Tertiäres Amylchlorid 568.  
 Methyl-2-chlorbutan-4  $C_4H_9Cl$  565.  
 Trichlorpentan  $C_5H_8Cl_3$  565.  
 Tetrachlorpentan  $C_5H_6Cl_4$  565.  
 Pentachlorpentan  $C_5H_4Cl_5$  565.  
 Tetramethyläthylendichlorid  $C_6H_{12}Cl_2$  568.  
 Perchloräthylen 564.

#### Chlorderivate ungesättigter Kohlenwasserstoffe.

Monochlorpentadien  $C_5H_7Cl$  1011.

#### Bromderivate der $C_nH_{2n+2}$

Methylbromid  $CH_3Br$  567.  
 Methylenbromid  $CH_2Br_2$  567, 768.  
 Bromoform  $CHBr_3$  567, 1448.  
 Bromäthyl  $C_2H_5Br$  566, 567.  
 Äthylbromid  $C_2H_5Br$  483, 566, 567, 1439.  
 Äthylidenbromid  $C_2H_4Br_2$  567.  
 Symmetrisches Dibromtetrachloräthan  $C_2Cl_4Br_2$  564.  
 Tribromtrichloräthan  $C_2Cl_3Br_3$  565.  
 Tetrabromacetylen  $C_2H_2Br_4$  566, 567.  
 Pentabromäthan  $C_5HBr_5$  567.  
 Hexabromäthan  $C_6Br_6$  566.  
 n-Propylbromid  $C_3H_7Br$  555, 566.  
 Trimethylenbromid 555, 569, 1439.

Propylenbromid  $C_3H_5Br_2$  555, 565, 566.  
 1, 1, 2-Tribrompropan  $C_3H_5Br_3$  566.  
 Tribromhydrin  $C_3H_5Br_3$  566.  
 Tetrabrompropan-1, 1, 2, 3  $C_3H_4Br_4$  566.  
 Pentabrompropan 566.  
 Isobutylbromid  $C_4H_9Br$  566, 955.  
 Plansymmetrisches Bromdimethyläthylen (Bromwasserstoffcrotonylen)  $C_4H_7Br$  556, 570, 571.  
 Centriscch-symmetrisches Bromdimethyläthylen 557, 570.  
 Butylendibromür 556, 570.  
 Äthylmethylketondibromid  $C_4H_8Br_2$  571.  
 Methyl (2) bibrompropan (1, 2)  $C_4H_8Br_2$  566.  
 Symmetrisches Dimethyläthylendibromür  $C_4H_8Br_2$  570.  
 Pseudobutylendibromür 570.  
 Isobutylenbromid  $C_4H_8Br_2$  566.  
 Methyl (2) tribrompropan (2, 1, 1)  $C_4H_7Br_3$  566.  
 $\beta\beta\gamma$ -Tribrombutan 571.  
 Tribromisobutan  $C_4H_7Br_3$  566.  
 Plansymmetrisches Dimethylacetylen-tetrabromür  $C_4H_6Br_4$  571.  
 Tetrabromisobutan  $C_4H_8Br_4$  567.  
 Bromid  $C_4H_{11}Br$  558.  
 Isoamylbromid  $C_5H_{11}Br$  567.  
 Trimethyläthylenbromid  $C_5H_{10}Br_2$  557.  
 Pentabrompentan  $C_5H_7Br_5$  567.  
 Hexylenbromid  $C_6H_{12}Br_2$  575.  
 Tetrabromhexan 567.  
 Tetrabromid  $C_6H_{10}Br_4$  569.  
 Heptylenbromid  $C_7H_{14}Br_2$  575.  
 Tetrabromid  $C_8H_{16}Br_4$  562.

#### Bromderivate der $C_nH_{2n}$ .

Monobrompropylen  $C_3H_5Br$  566.  
 Monobrompseudobutylene 556.  
 Plansymmetrisches Dimethylacetylen-dibromür  $C_4H_6Br_2$  571.  
 Centriscch-symmetrisches Dimethylacetylendibromür  $C_4H_6Br_2$  571.  
 Monobromhydrat des Isoprens  $C_4H_8Br$  561.  
 Festes Dibromid  $C_6H_{10}Br_2$  569.

#### Bromderivate der $C_nH_{2n-2}$ .

Cyklopentadiëndibromid  $C_5H_6Br_2$  571, 572.  
 cis-Cyklopentadiëndibromid  $C_5H_6Br_2$  572.

#### Jodderivate der $C_nH_{2n+2}$ .

Alkyljodide 618, 1140, 1461.  
 Jodmethyl  $CH_3J$  522, 919.  
 Methylenjodid  $CH_2J_2$  522, 572.  
 Jodoform  $CHJ_3$  522, 573, 574.  
 Jodäthyl  $C_2H_5J$  483, 522, 574.  
 Äthylenjodid  $C_2H_4J_2$  522.

Propyljodid  $C_3H_7J$  483, 522, 919.  
 Isopropyljodid  $C_3H_7J$  522.  
 Isobutyljodid 955.  
 Hexyljodid  $C_6H_{13}J$  567.

#### Jodderivate der $C_nH_{2n}$ .

Perjodäthylen (Dijodoform)  $C_2J_4$  522.  
 Allyljodid  $C_3H_5J$  522.

#### Nitroso- und Nitroderivate.

Nitrosoverb.  $C_6H_5N_2O$  785.  
 Nitrosopentan  $C_5H_{11}NO$  611.

#### Nitroparaffine.

Nitroparaffine 576, 606, 609.  
 Nitromethan 239, 576, 577, 612, 973, 1608.  
 Natriumnitromethan  $CH_3NaNO_2$  577.  
 Isonitromethannatrium 1608, 1609.  
 Nitroform 558.  
 Nitroäthan 239, 576, 610, 612, 973.  
 Natriumnitroäthan  $CH_3CHNaNO_2$  577.  
 Pseudonitrol 576.  
 Methazonsäure  $C_6H_4N_2O_3$  577, 578.  
 Nitroäthanol 865.  
 Nitropropan 576, 610, 612.  
 Natriumnitropropan  $C_3H_7O_2NNa$  577.  
 Propylpseudonitrol  $C_3H_7O_2N$  577, 785.  
 Sekundäres Nitropropan 577, 578.  
 Nitroisopropan 611, 613.  
 Natriumnitroisopropan  $C_3H_7O_2NNa$  577.  
 Isopropylpseudonitrol 576.  
 Mononitroisopropanol  $C_3H_7NO_2$  865.  
 Nitroisobutan 576.  
 Dinitroisobutan 788.  
 $\beta$ -Butylpseudonitrol 576.  
 Nitropentan 611, 973.  
 Nitrohexan 576.  
 Tertiäres Nitrohexan (Methyl-2-nitro-3-pentan) 613.  
 Nitroisohexan  $C_7H_{13}O_2N$  537.  
 Sekundäres Diäthylmethylnitroäthan  $C_7H_{13}O_2N$  973.  
 Nitrodiisooamyl 973.

#### Nitroverbindungen ungesättigter Kohlenwasserstoffe.

Dinitrodijodäthylen  $C_2O_2J_2N_2$  578.  
 Nitrotrijodäthylen (Trijodvinylnitrat)  $C_2O_2J_3N$  578.  
 Nitrocyclopentadien  $C_5H_5O_2N$  563.  
 Nitrosat und Nitrolanilid aus gem. Methyläthylmethyläthylen 576.  
 Nitrosate aus Dimethyläthyläthylen und aus Diäthylmethyläthylen 576.  
 Nitrotetradecylacetylen  $C_{14}H_{25}O_2N$  563.

## Alkohole.

### Alkohole $C_nH_{2n} + 2O$ .

Methylalkohol  $CH_4O$  17, 482, 520, 579, 581, 582, 630, 1326.  
 Äthylalkohol  $C_2H_6O$  17, 482, 520, 529, 579, 580, 581, 583, 806, 1063.  
 Alkoholische Getränke 594.  
 Wein 594, 595, 596, 597, 598, 599, 600, 601.  
 Branntwein 601.  
 Bier 601, 602.  
 Sake 603.  
 Äthanolsalze 550.  
 Thalliumchloridäthylalkohol  $TlCl$ ,  $C_2H_5O$  381.  
 Äthylhydroperoxyd  $C_2H_5O_2$  604.  
 n-Propylalkohol 17, 482, 520, 580, 581, 622, 623.  
 Isopropylalkohol 580, 581, 584, 622.  
 n-Butylalkohol 17, 622.  
 Isobutylalkohol 482, 520, 579, 580.  
 Trimethylcarbinol 622.  
 Amylalkohol 17, 482, 579, 580, 622.  
 Amylenhydrat 520, 770.  
 Isoamylalkohol 581.  
 n-Nonylalkohol 1335.

### Alkohole $C_nH_{2n}O$ .

Allylalkohol  $C_3H_6O$  520, 552, 553, 584, 585.  
 Platodiamminplatosemiallylalkoholchlorid  $Pt[(NH_3)(NH_2)Cl:Cl.Pt(C_2H_5.OH)Cl]_2$  584.  
 Kaliumplatosemiallylalkoholchlorid 584.  
 Alkohol aus Isopren  $C_5H_{10}O$  561.  
 Allyldimethylcarbinol 561, 562.  
 Allylmethylisopropylcarbinol  $C_8H_{16}O$  585.  
 Allylmethyltertiärbutylcarbinol 591.  
 Alkohol  $C_8H_{16}O$  1335.  
 Citronellol  $C_{10}H_{18}O$  586, 1305, 1331, 1336.  
 Alkohol (Rhodinol)  $C_{10}H_{20}O$  1305.

### Alkohole $C_nH_{2n-2}O$ .

Methyldiallylcarbinol 593.  
 Isoprenylalkohol  $C_{10}H_{18}O$  585, 586.  
 Fenchylalkohol 585, 586.  
 Geraniol  $C_{10}H_{18}O$  586, 1326, 1327, 1331, 1336.  
 Linalool  $C_{10}H_{18}O$  774, 1327, 1332, 1336.  
 d-Linalool 1327, 1335.

## Alkohole mit zwei Atomen Sauerstoff.

### Glycole $C_nH_{2n} + 2O_2$ .

Äthylenglycol 482, 520, 1512.  
 Glycolmonojodhydrin  $C_2H_4OJ$  583.

Butylenglycol  $C_4H_{10}O_2$  776.  
 Glycol  $C_2H_6(OH)_2$  865.  
 as-Dimethyläthylenglycol ( $\alpha$ -Oxyisobutyralkohol) (Propan-1, 2-diol-2-methyl)  $C_4H_{10}O_2$  777.  
 Pentaglycol  $C_5H_{12}O_2$  588.  
 Dimethylpropandiol 588.  
 Pentaglycol 777.  
 $\beta$ -Glycol  $C_3H_8O_2$  769.  
 Dibromglycol  $C_2H_4O_2Br_2$  569.  
 $\beta$ -Glycol  $C_7H_{16}O_2$  771.  
 Octoglycol  $C_8H_{18}O_2$  777.  
 Glycol  $C_8H_{18}O_2$  aus Isobutyraldehyd 1223.  
 Octomethylenglycol 863.

### Glycole $C_nH_{2n}O_2$ .

Acetoläther  $C_4H_{10}O_2$  1511.  
 Propionylcarbinol  $C_4H_8O_2$  787, 788.  
 Methylacetylcarbinol  $C_4H_8O_2$  787, 788.  
 trans-1, 4-Dibrom-1, 3-dioxycyclopentan  $C_5H_8O_2Br_2$  572.  
 cis-1, 4-Dibrom-2, 3-dioxycyclopentan  $C_5H_8O_2Br_2$  572.  
 Pinakon 568, 584.  
 Diacetonalkohol  $C_6H_{12}O_2$  786.  
 Glycol aus Isobutyraldehyd und Crotonaldehyd  $C_6H_{12}O_2$  773.

## Alkohole mit drei und mehr Atomen Sauerstoff.

Glycerin 17, 482, 520, 588, 589, 590, 1512.  
 Glycerin-a-chlorhydrin  $C_3H_7O_2Cl$  587.  
 Glycerindijodhydrin  $C_3H_7O_2J_2$  584.  
 Primäres Oxyd des Hexylerythrits  $C_6H_{14}O_2$  562.  
 Dihydroxylverb. des Allylmethylisopropylcarbinols  $C_7H_{16}O_2$  585.  
 Acetyläster der Dihydroxylverb. des Allylmethylisopropylcarbinols  $C_{11}H_{22}O_6$  585.  
 Glycerin aus Allylmethyltertiärbutylcarbinol 590.  
 Erythrit  $C_4H_{10}O_2$  520, 588, 592, 805.  
 d-Erythrit 805.  
 i-Erythrit 805.  
 d-Arabit 813.  
 Adonit  $C_5H_{12}O_2$  520.  
 Tetrahydroxylverb. des Methyldiallylcarbinols  $C_8H_{16}O_4$ . Tetraacetylverb.  $C_{16}H_{32}O_8$  593.  
 Dulcit  $C_6H_{14}O_6$  594.  
 Mannit 17, 520, 567, 799, 1720.  
 Sorbit 799.  
 Diformalidite  $C_6H_{12}O_6$  799.  
 Triformalidite 799.

### Äther der Alkohole mit einem Atom Sauerstoff.

- Äther 17, 536, 603.  
Thalliumchloridäthyläther  $\text{TI Cl}$ ,  
 $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$  381.  
Thalliumbromidäther 383.  
Diäthylperoxyd  $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}_2$  604.  
Gem. Dimethylallyläthyläther  $\text{C}_7\text{H}_{14}\text{O}$   
575.  
Gem. Methyläthylallyläthyläther 575.  
Gem. Diäthylallyläthyläther 575.

### Äther der Alkohole mit zwei Atomen Sauerstoff.

- Oxyd  $\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{O}_2$  588.  
Isoamylester des Acetonalkohols  $\text{C}_9\text{H}_{18}\text{O}_2$   
606.

### Äther der Alkohole mit drei Atomen Sauerstoff.

- Epichlorhydrin 604.  
Glycerindiisopropyläther  $\text{C}_9\text{H}_{20}\text{O}_3$  604.  
Tertiärer Dibutyläther aus Epichlor-  
hydrin  $\text{C}_{11}\text{H}_{24}\text{O}_3$  604.  
Glycerindihexyläther  $\text{C}_{13}\text{H}_{28}\text{O}_3$  604.  
Glycerindioctyläther  $\text{C}_{15}\text{H}_{40}\text{O}_3$  604.  
Isodialdan (Tetraldan)  $\text{C}_{16}\text{H}_{28}\text{O}_6$  776.

### Ester der einbasischen an- organischen Säuren.

#### Nitrite.

- Salpetrigsäureester 605, 607.  
Äthylnitrit 1088.  
Salpetrigsäurepropylester 608, 609.  
Salpetrigsäureisoamylester 608.

#### Nitrate.

- Salpetersäureester 614.  
Äthylnitrat 604, 614.  
Nitroglycerin 614.  
Dynamit 614.

### Ester mehrbasischer an- organischer Säuren.

#### Sulfate.

- Alkylschwefelsäuren 763.  
Dimethylsulfat  $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}_4\text{S}$  615, 616.  
Äthylschwefelsäure 615.

#### Ester der Phosphorsäure.

- Phosphorsäureester des n-Propylalkohols  
616.

- Ba-Salz des Monopropylphosphorsäure-  
esters  $\text{PO}_4(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Ba} + 2\text{H}_2\text{O}$  616.  
Pb-Salz des Dipropylphosphorsäureesters  
 $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_8\text{Pb}_2$  616.  
Tripropylphosphat  $\text{C}_9\text{H}_{21}\text{O}_4\text{P}$  616.  
Phosphorsäureester des Isopropyl-  
alkohols 616.  
Ba-Salz des Monoisopropylphosphor-  
säureesters  $\text{PO}_4(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Ba} + 2\text{H}_2\text{O}$   
616.  
Triisopropylphosphat  $\text{C}_9\text{H}_{21}\text{O}_4\text{P}$  616.  
Phosphorsäureester des Isobutylalkohols  
616.  
Ba-Salz des Monoisobutylphosphorsäure-  
esters  $\text{PO}_4[\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2]\text{Ba}$   
 $+ 2\text{H}_2\text{O}$  616.  
Pb-Salz des Diisobutylphosphorsäure-  
esters 616.  
Triisobutylphosphat 616.  
Glycerinphosphorsäure 617, 745.  
Lecithin 617, 727, 745, 1721.

### Schwefelderivate der Kohlenwasserstoffe.

#### Mercaptane.

- Äthylsulfhydrat  $\text{C}_2\text{H}_5\text{S}$  617, 1265.  
Isoamylsulfhydrat  $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{S}$  617.

#### Sulfide.

- Methylsulfid  $\text{C}_2\text{H}_6\text{S}$  617.  
Mercurijodidsulfide 618.  
Dimethylsulfidquecksilberjodid  
 $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{SHgJ}_2$  618.  
Äthylmethylsulfid  $\text{C}_3\text{H}_8\text{S}$  617, 1247.  
Methyläthylsulfidquecksilberjodid  
 $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{SHgJ}_2$  618.  
Äthylsulfid  $\text{C}_2\text{H}_6\text{S}$  617.  
Diäthylsulfidquecksilberjodid  
 $\text{C}_6\text{H}_{14}\text{SHgJ}_2$  618.  
Äthyläthylsulfid  $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{S}_2$  617.  
Äthyl-n-propylsulfid 619.  
Äthylisopropylsulfid 619.  
Äthylisobutylsulfid 619.  
Äthyl-sek.-butylsulfid 619.  
Äthylhexylsulfid 620.  
Diamylsulfidquecksilberjodid  
 $\text{C}_{10}\text{H}_{22}\text{SHgJ}_2$  618.  
Isoamylsulfid  $\text{C}_{10}\text{H}_{22}\text{S}$  617.  
Allylsulfid  $\text{C}_3\text{H}_6\text{S}$  617.  
Vinyläthylsulfid 620.

#### Sulfinverbindungen.

- Trimethylsulfinjodid 619.  
Brech Weinstein des Trimethylsulfin  
 $(\text{SbO})\text{CO}_2 \cdot \text{C}_3\text{H}_7\text{O}_2 \cdot \text{CO}_2\text{S}(\text{CH}_3)_3$   
 $+ \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$  619.  
Trimethylsulfinjodidquecksilberjodid  
 $\text{C}_6\text{H}_{14}\text{S}_2\text{HgJ}_2$  618.

Dimethyläthylsulfonjodidquecksilberjodid  $C_4H_{11}S_2J_2Hg$  618.  
 Methyläthylsulfonjodidquecksilberjodid  $C_4H_9S_2J_2Hg$  618.  
 Triäthylsulfonjodidquecksilberjodid  $C_6H_{15}S_2J_2Hg$  618.  
 Methyläthylisopropylsulfonjodid 619.  
 Methyläthyl-n-propylsulfonverbb. 619.  
 Methyläthylisobutylsulfonverbb. 619.  
 Methyläthylsek.-butylsulfonverbb. 619.  
 Methyläthyl-n-propylsulfonchloroplatinat 620.  
 Methyläthyl-n-diisopropylsulfonchloroplatinat 620.  
 Methyläthyl-n-propylisobutylsulfonchloroplatinat 620.  
 Methylisopropylisobutylsulfonchloroplatinat 620.  
 Methyläthylamylsulfonchloroplatinat 620.  
 Methyläthylhexylsulfonverbb.  $C_6H_{13}S$  620.  
 Methyläthylsek.-octylsulfonchloroplatinat 620.  
 Methyläthylamylsulfonchloroplatinat 620.  
 Diäthylendisulfidmethylsulfonchlorid 620.  
 Oxydiäthylendisulfidmethylsulfonverbb.  $O:S(CH_2CH_2)_2S(CH_2)_2Ac$  620.

#### Sulfonsäuren.

Oxymethylsulfonsäure 763.  
 Oxyäthylsulfonsäuren 763.  
 Oxyisamylsulfonsäure 763.  
 Tetradecylacetylsulfonsäure  $C_{16}H_{33}O_2S$  563.  
 Ichthyolsulfonsäure 545.

#### Säuren.

##### Säuren mit zwei Atomen Sauerstoff.

##### Fettsäuren $C_nH_{2n}O_2$ .

Fettsäuren 620, 621, 624, 677, 720, 738, 742, 759, 760.  
 Seifen 544, 726, 757, 758, 759.  
 Ameisensäure  $CH_2O_2$  482, 621, 623, 624, 625, 628, 629, 630, 1441.  
 Strontiumformiat  $(HCOO)_2Sr + 2H_2O$  628.  
 Ameisensäure-Methylester  $C_2H_4O_2$  522.  
 Ameisensäure-Äthylester  $C_2H_4O_2$  522.  
 Hexylformiat 630.  
 Heptylformiat  $C_6H_{12}O_2$  628.  
 Caprylformiat  $C_6H_{12}O_2$  628, 629.  
 Allylformiat  $C_4H_8O_2$  628.  
 Fenchylformiat  $C_{11}H_{18}O_2$  586.  
 Ameisensäureester der Glycole 629.

Pinakonmonooacetat  $C_7H_{14}O_2$  629.  
 Monoformin des Glycerins 629.  
 Essigsäure 239, 482, 521, 581, 621, 625, 630, 631, 632, 634, 732, 792, 798, 806, 1063, 1607.  
 Rohes Calciumacetat 631.  
 Bleiacetat 471.  
 Kupferacetat 473.  
 Gadoliniumacetat 346.  
 Acetylchlorid 1241.  
 Isobutylacetat 818.  
 Amylacetat 818.  
 Geranylacetat 1327.  
 Linalylacetat  $C_{10}H_{17}O \cdot COCH_3$  774.  
 Fenchylacetat  $C_{12}H_{20}O_2$  586.  
 Isofenchylacetat 586.  
 Diacetylverb. des Glycols  $C_6H_{10}O_4$  769.  
 Diacetylverbindung des Glycols  $C_{11}H_{20}O_4$  771.  
 Acetodiformin  $C_7H_{10}O_4$  629.  
 Triacetin 741.  
 Methylenchloroacetat (Acetat des Methylenchlorids)  $C_2H_3O_2Cl$  768.  
 Methylenbromoacetat  $C_2H_3O_2Br$  768.  
 Propionsäure 581, 621, 634.  
 Gadoliniumpropionat 346.  
 Buttersäure 239, 622, 634, 635, 1435.  
 Isopropylbutyrat 622.  
 Tributyrin 741.  
 Isobuttersäure  $C_4H_8O_2$  537, 622, 777, 1324.  
 n-Valeriansäure  $C_5H_{10}O_2$  622.  
 Butylvalerianat 622.  
 Isovaleriansäure 537, 581, 622, 791.  
 Trimethylisovalerianat 622.  
 Isobutylisovalerianat 622.  
 d-Valeriansäure (Methyl-2-butansäure) 636.  
 d-Valeriansäuremethylester  $C_6H_{12}O_2$  636.  
 Methyläthyllessigsäure 769.  
 Trimethyllessigsäure 622.  
 Capronsäure  $C_6H_{12}O_2$  622, 720, 792.  
 Amylcapronat 622.  
 Äthylisopropyllessigsäure  $C_7H_{14}O_2$  678.  
 Äthylester der Äthylisopropyllessigsäure  $C_7H_{14}O_2$  678.  
 Caprylsäure  $C_8H_{16}O_2$  621, 720, 1335.  
 Pelargonsäure  $C_9H_{18}O_2$  664.  
 Caprinsäure  $C_{10}H_{20}O_2$  720.  
 Trilaurin  $C_{30}H_{58}O_6$  741.  
 Palmitinsäure  $C_{16}H_{32}O_2$  756, 1329, 1366, 1367.  
 Palmitin 717, 741.  
 Stearinsäure  $C_{18}H_{36}O_2$  638, 756, 981, 1329, 1367.  
 Tristearin 717, 741.  
 Naphtasäure 544.  
 Naphtensäure 544.  
 Türkischrotöl 544.  
 Cerotinsäure  $C_{27}H_{54}O_2$  1335.

## Derivate der Fettsäuren.

**Säureanhydride.**

- Ameisensäureanhydrid 628.  
 Essigsäureanhydrid 580, 1205, 1221, 1273.  
 Acetoisovaleriansäureanhydrid 625.  
 Dimethyläthyllessigsäureanhydrid  $C_{12}H_{22}O_5$  1490.  
 n-Heptylsäureanhydrid  $C_{14}H_{28}O_5$  624.  
 n-Octylsäureanhydrid  $C_{16}H_{32}O_5$  624.  
 n-Nonylsäureanhydrid  $C_{18}H_{36}O_5$  624.  
 n-Laurinsäureanhydrid  $C_{24}H_{46}O_5$  624.  
 Myristinsäureanhydrid  $C_{26}H_{50}O_5$  524.  
 Palmitinsäureanhydrid  $C_{28}H_{54}O_5$  624.  
 Stearinsäureanhydrid 625.

Substitutionsprodukte der  
 Säuren  $C_nH_{2n}O_2$ .

**Chlorderivate.**

- Monochlorfettsäuren 868.  
 Monochloressigsäure 621, 625, 632, 868, 1045.  
 Monochloracetylperoxyd  $C_4H_4O_4Cl_2$  1138.  
 Chloressigsäuremethylester 632, 1012.  
 Dichloressigsäure 632.  
 Trichloressigsäure 239, 632.  
 Trichloracetylperoxyd 1138.  
 $\beta$ ,  $\gamma$ -Dichlorbuttersäure  $C_4H_4O_4Cl_2$  639.  
 $\alpha$ -Chlornormalvaleriansäure  $C_5H_8O_4Cl$  636.  
 Chlorvaleriansäurechlorid  $C_5H_8O_4Cl_2$  637.  
 $\alpha$ -Chlorisovaleriansäure  $C_5H_8O_4Cl$  637.  
 $\alpha$ -Chlorisovaleriansäurechlorid  $C_5H_8O_4Cl_2$  637.  
 $\alpha$ -Chlormethyläthyllessigsäure  $C_5H_{10}O_4Cl$  637.  
 $\alpha$ -Chlorisobutyllessigsäure  $C_5H_{11}ClO_4$  868.

**Bromderivate.**

- $\alpha$ -Bromfettsäureäthylester 1076, 1086, 1087, 1089, 1100.  
 Bromessigsäure 632.  
 Bromessigsäureäthylester 633.  
 $\alpha$ -Brompropionsäure 635, 1246.  
 $\alpha$ -Brompropionsäureester 1246.  
 Bromisobuttersäureester 679.  
 $\alpha$ -Bromisobutyllessigsäure-Äthylester 684, 1246.  
 $\beta$ -Methyl- $\gamma$ - $\delta$ -dibromhexansäure  $C_7H_{12}O_6Br_2$  687.  
 $\alpha$ -Bromäthylisopropyllessigsäure-Äthylester  $C_9H_{17}O_6Br$  678.  
 $\zeta$ -Bromönanthylsäure 782.  
 $\delta$ -Undecylensäuredibromid  $C_{11}H_{20}O_6Br_2$  644.  
 Tetrabromundecylsäureanhydrid  $C_{22}H_{38}O_5Br_4$  644.

Monobromstearinsäure  $C_{18}H_{33}O_6Br$  656.  
 Dibromstearinsäure  $C_{18}H_{31}O_6Br_2$  655, 656.

Tetrabromid der Telfairiasäure  $C_{18}H_{29}O_6Br_4$  757.

**Jodderivate.**

- Jodessigsäureester 530.  
 $\beta$ -Jodpropionsäure 625.  
 n-1-Jodbuttersäure 634.  
 1-Jodisobuttersäure  $C_4H_7JO_4$  634.  
 1-Jodisovaleriansäure 633.  
 7-Jodheptan-1-säure  $C_7H_{13}O_6J$  782.

Säuren  $C_nH_{2n-2}O_2$ .

- Ungesättigte Fettsäuren 646.  
 Ungesättigte Säuren mit 2 Atomen Sauerstoff 638.  
 Acrylsäure 638.  
 $\alpha$ -Chloracrylsäure  $C_3H_3ClO_2$  651.  
 Crotonsäuren 1474.  
 Äthylcrotonat 696.  
 $\gamma$ -Chlorcrotonsäure 639.  
 $\gamma$ -Chlorcrotonsäureester  $C_5H_7O_4Cl$  639.  
 $\alpha$ -Methylacrylsäure-Äthylester 682.  
 $\beta$ -Methylacrylsäure-Äthylester 682.  
 $\alpha$ -Methyl- $\beta$ -bromcrotonsäure 639.  
 Allylessigsäure 783.  
 Dimethylacrylsäure 634.  
 Dimethylacrylsäureäthylester 640.  
 $\alpha$ -Nitrodimethylacrylsäureester  $C_7H_{11}O_4N$  640, 641.  
 $\beta$ -Nitrodimethylacrylsäureester 640.  
 $\beta$ ,  $\beta$ -Dimethylacrylsäure-Äthylester 679.  
 Angelikasäure  $C_5H_8O_5$  556.  
 $\beta$ -Bromangelikasäure  $C_5H_7BrO_5$  639.  
 Hydrojodangelikasäure 556.  
 Tiglinsäure  $C_5H_8O_5$  556, 768.  
 $\beta$ -Bromtiglinsäure  $C_5H_7O_5Br$  639.  
 Hydrojodtiglinsäure 556.  
 Tiglinalkoholtiglinsäureester 769.  
 $\beta$ -Isopropylacrylsäure-Äthylester 681.  
 $\beta$ -Methyläthylacrylsäure 652.  
 $\delta$ ,  $\epsilon$ -Hexensäure  $C_6H_{10}O_6$  783.  
 $\delta$ ,  $\epsilon$ -Hexensäure 642.  
 $\gamma$ ,  $\delta$ -Hexensäure 642.  
 $\epsilon$ ,  $\xi$ -Heptylsäure  $C_7H_{12}O_6$  784.  
 Isobutylidenmethyllessigsäure ( $\alpha$ -Methyl- $\beta$ -isopropylacrylsäure) (Isoheptensäure)  $C_7H_{12}O_6$  771.  
 $\beta$ -Methyl- $\alpha$ -isopropylacrylsäureester  $C_8H_{14}O_6$  678.  
 $\beta$ ,  $\beta$ -Dimethyl- $\alpha$ -äthylacrylsäureester  $C_8H_{16}O_6$  678.  
 $\beta$ -Methyl- $\gamma$ - $\delta$ -hexensäure  $C_7H_{12}O_6$  687.  
 $\gamma$ ,  $\delta$ -Isocetensäure 1337.  
 Dimethylhexensäure  $C_8H_{14}O_6$  691.  
 Dimethylheptensäure  $C_8H_{16}O_6$  903.  
 $\beta$ -Bromdihydrocampholensäure  $C_8H_{14}O_6Br$  646.  
 Dibromid der Infracampholensäure  $C_8H_{12}O_6Br_2$  648.



Dibromdihydrolauronsäure  
 $C_9H_{11}O_2Br_2$  654.  
 Decylensäure (Menthonensäure)  $C_{10}H_{18}O_2$   
 784.  
 Campholsäure  $C_{10}H_{18}O_2$  643.  
 Dihydrocampholensäure  $C_{10}H_{18}O_2$  642.  
 Dihydrocampholensäureäthylester  
 $C_{12}H_{22}O_2$  642.  
 Undecylensäure 643.  
 $\beta$ -Undecylensäure  $C_{11}H_{20}O_2$  643, 644.  
 Monobrom- $\beta$ -undecylensäure  
 $C_{11}H_{19}O_2Br$  644.  
 Undecylensäurechlorid  $C_{11}H_{19}OCl$  644.  
 Cascarillsäure  $C_{11}H_{20}O_2$  1329.  
 Undecylensäureanhydrid  $C_{22}H_{38}O_3$  644.  
 Ölsäure 644, 645, 646, 756, 760.  
 Ölsäurechlorid  $C_{18}H_{33}OCl$  644.  
 Triolein 741.  
 Elaidinsäure 645, 646, 760.  
 Elaidinsäurechlorid  $C_{18}H_{33}OCl$  644.  
 Elaidinsäureanhydrid 646.  
 Ricinusölsäure 655.  
 Ricinoleinsäure 655.  
 Linolsäure 756.  
 Brassidinsäure 645, 646, 760.  
 Brassidinsäurechlorid  $C_{22}H_{41}OCl$  644.  
 Erucasäure  $C_{22}H_{42}O_2$  645, 646, 760.

#### Säuren $C_nH_{2n-4}O_2$ .

Sorbinsäure  $C_6H_8O_2$  646.  
 Methyl-3-heptadien-2, 6-säure-1  $C_8H_{14}O_2$   
 789.  
 Campholytsäure  $C_9H_{14}O_2$  646, 648, 654,  
 689.  
 $\alpha$ -Campholitsäure 654.  
 cis-trans-Campholitsäure  $C_9H_{14}O_2$  646.  
 Lauronolsäure 654.  
 Isolauronolsäure (cis-campholitische  
 Säure)  $C_9H_{14}O_2$  646, 647, 648, 689,  
 793, 795.  
 $\psi$ -Lauronolsäure  $C_9H_{14}O_2$  647.  
 Camphoceensäure  $C_9H_{14}O_2$  793, 794.  
 Infracampholensäure  $C_9H_{14}O_2$  648.  
 Methoäthen-5-hexen-2-säure-6  $C_9H_{14}O_2$   
 696.  
 Pinocampholensäure  $C_{10}H_{16}O_2$  649, 1324.  
 Fencholensäure  $C_{10}H_{16}O_2$  1314.  
 Tetradecylacetylen-carbonsäure (Tetra-  
 decylpropionsäure)  $C_{17}H_{30}O_2$  563.  
 Telfairiasäure  $C_{18}H_{32}O_2$  757.

#### Säuren mit drei Atomen Sauerstoff.

##### Oxysäuren $C_nH_{2n}O_3$ .

Säuren mit 3 At. Sauerstoff 649.  
 Kohlendioxyd 8, 22, 300, 301, 302.  
 Kohlenoxychlorid 1066.  
 Phosgen 1537.

Jahresber. f. Chemie für 1900.

Schwefelkohlenstoff 65, 302, 521.  
 Xanthogensaures Kalium  $C_2H_3OS_2K$   
 1039.  
 Glycolsäure 625, 653.  
 Glycoglycolsäure  $C_4H_6O_3$  674.  
 Glycolid 653.  
 Thiodiglycolsäure  $S(CH_2.COOH)_2$   
 1026.  
 Milchsäure  $C_3H_5O_3$  523, 625, 649, 650,  
 732, 746, 798, 1384.  
 Milchsaurer Kalk 523, 651.  
 Inaktiv milchsäures Ca 651.  
 Rechtsmilchsäure 635, 650.  
 Linksmilchsäure 650.  
 Fleischmilchsäure 649.  
 Gärungsmilchsäure 649, 650.  
 Paramilchsäure 649.  
 Paramilchsäures Ca 651.  
 Äthylester der Chlorhydracrylsäure  
 $C_3H_5O_3Cl$  651.  
 $\alpha$ -Oxybuttersäure 634.  
 $\beta$ -Chlor- $\alpha$ -oxybuttersäure 651.  
 $\beta$ -Brom- $\alpha$ -oxybuttersäure 651.  
 $\beta$ -Hydroxybuttersäure 625.  
 Iso- $\alpha$ -chlor- $\beta$ -oxybuttersäure 651.  
 $\alpha$ -Brom- $\beta$ -oxybuttersäure 651.  
 $\alpha$ -Methyl- $\beta$ -oxybuttersäure 769.  
 $\alpha$ -Oxyisobuttersäure (Propansäure-2-me-  
 thyl-2-oxy)  $C_4H_8O_3$  777.  
 Oxysäure  $C_3H_7O_3$  777.  
 $\alpha$ -Chloroxyvaleriansäure 651.  
 Iso- $\alpha$ -chloroxyvaleriansäure 652.  
 $\beta$ -Chloroxyvaleriansäure 651.  
 1-Oxyisovaleriansäure 634.  
 $\alpha$ -Oxyisobutylelessigsäure 868.  
 $\beta$ -Methyläthyläthylenmilchsäure 652.  
 Baryumsalz der  $\gamma$ -Oxycaprinsäure  
 $C_{12}H_{22}O_6Ba$  642.  
 Capro- $\gamma$ -lacton 642.  
 $\alpha$ -Oxyheptylsäure 576.  
 $\beta$ -Oxyisoheptylsäure  $C_7H_{14}O_3$  771.  
 Oxysäure  $C_7H_{14}O_3$  769.  
 $\xi$ -Oxyönanthylsäure (Heptan-7-ol-1-  
 säure)  $C_7H_{14}O_3$  781.  
 Äthylester der  $\xi$ -Oxyönanthylsäure  
 $C_9H_{18}O_3$  781.  
 Methylhexanolsäure 781.  
 Methylhexanolsäureäthylester  $C_9H_{18}O_3$   
 781.  
 $\beta$ -Methyltertiärylbutyläthylenmilchsäure  
 653.  
 Isopropylvalerolacton  $C_9H_{14}O_3$  691.  
 Isoctolacton  $C_8H_{14}O_3$  1337.  
 2, 6-Dimethyloctan-3-ol-8-säure 781.  
 2, 6-Dimethyloctan-3-ol-8-säureäthyl-  
 ester  $C_{12}H_{24}O_3$  781.  
 Campholytolacton 689.  
 Oxystearinsäure  $C_{18}H_{36}O_3$  655, 656.  
 Acetylbromoxystearinsäure  $C_{20}H_{37}O_4Br$   
 656.

Säuren  $C_n H_{2n-2} O_8$ .

Ketonsäuren 656.  
 Brenztraubensäure  $C_4 H_4 O_8$  626, 656, 692, 1247, 1542.  
 Pyrotraubensaures Ammonium  $C_2 H_2 O_8 (NH_4)$  657.  
 Brenztraubensaures Kalium 785.  
 Aldehydpropionsäure ( $\beta$ -Oxopropionsäure)  $C_3 H_4 O_8$  780.  
 $\beta$ -Diäthoxypropionsäure  $C_7 H_{14} O_8$  780.  
 $\beta$ -Diäthoxypropionsäuremethylester  $C_9 H_{18} O_8$  780.  
 $\alpha$ -Oximidobuttersäureäthylester  $C_6 H_{10} O_8 N$  662.  
 Acetessigsäure 888.  
 Acetessigester 530, 658, 659, 660, 714, 1035, 1457.  
 Aluminiumacetessigester  $Al(C_2 H_3 O_8)_3$  898.  
 O-Acetat des Diacetessigesters  $C_{10} H_{14} O_8$  659.  
 O-Äthylacetessigsäuremethylester 660.  
 O-Äthylacetessigester ( $\beta$ -Äthoxycrotonsäureester)  $C_8 H_{14} O_8$  530, 659, 660.  
 $\alpha$ -Chloracetessigester 982.  
 $\alpha$ -Acetylpropionsäure  $C_5 H_8 O_8$  788.  
 $\alpha$ -Chlor- $\alpha$ -acetylpropionsäure  $C_6 H_7 O_8 Cl$  788.  
 $\alpha$ -Brom- $\alpha$ -acetylpropionsäure  $C_6 H_7 O_8 Br$  788.  
 Lävulinsäure 532.  
 Lävulinsaures Kalium 785.  
 Lävulinsäuresemicarbazon  $C_6 H_{11} O_8 N_3$  687.  
 Äthylacetessigester 530.  
 Dimethylacetessigester 658.  
 $\beta$ -Methylävulinsäure  $C_6 H_{10} O_8$  676.  
 $\beta$ ,  $\delta$ -Dimethylävulinsäure  $C_7 H_{12} O_8$  687.  
 $\beta$ ,  $\delta$ -Dimethylävulinsäuresemicarbazon  $C_8 H_{15} O_8 N_3$  687.  
 $\beta$ -Methyl- $\gamma$ -äthylidenbutyrolacton  $C_7 H_{10} O_8$  687.  
 Diäthylacetessigester 530.  
 Isobutyrylessigester  $C_6 H_{14} O_8$  795.  
 Methylpentanolessigsäuremethylester 1245.  
 Methyl-3-oxy-3-hepten-6-säure-1  $C_8 H_{14} O_8$  789.  
 Äthylester der Methyl-3-oxy-3-hepten-6-säure-1  $C_{10} H_{18} O_8$  789.  
 Oxyssäuren  $C_6 H_{10} O_8$  647.  
 Oxydihydrolauronsäure  $C_9 H_{16} O_8$  654.  
 Oxydihydrocampholitsäure  $C_9 H_{16} O_8$  654.  
 Geronsäure  $C_8 H_{14} O_8$  660.  
 Geronsäure-Semicarbazon  $C_{10} H_{15} N_3 O_8$  660.  
 Isogeronsäure  $C_8 H_{16} O_8$  660, 1250.  
 Isogeronsäure-Semicarbazon  $C_{10} H_{15} N_3 O_8$  660.  
 Ketonsäure  $C_8 H_{16} O_8$  1264.

Methoäthylol-5-hexen-2-säure-6  $C_9 H_{16} O_8$  696.  
 Salze der Methoäthylol-5-hexen-2-säure-6 696.  
 Chlor-2-methoäthylol-5-hexansäure-6-äthylester  $C_{11} H_{20} O_8 Cl$  696.  
 Cinensäure  $C_{10} H_{18} O_8$  696.  
 Cinensäuremethylester 696.  
 Cinensäureäthylester 696.  
 Dihydrohydroxycampholitsäure  $C_9 H_{16} O_8$  646.  
 $\psi$ -Campholacton  $C_9 H_{14} O_8$  647.  
 Campholytolacton  $C_9 H_{14} O_8$  654.  
 Bromcampholacton 654.  
 Isobromcampholacton  $C_9 H_{14} O_8 Br$  654.  
 Pinolsäure  $C_{10} H_{18} O_8$  649.  
 Pinodihydrocampholenlacton  $C_{10} H_{18} O_8$  649.  
 Oxydihydroisogeraniumsäureäthylester  $C_{12} H_{22} O_8$  791.  
 Säure  $C_{10} H_{18} O_8$  664.

Säuren  $C_n H_{2n-4} O_8$ .

Mucobromsäure  $C_4 H_2 Br_2 O_8$  772.  
 Methylketotetramethylen-carbonsäure  $C_6 H_8 O_8$  715.  
 Methylketotetramethylen-carbonsäure-semicarbazon  $C_7 H_{11} O_8 N_3$  715.  
 Dimethylketotetramethylen-carbonsäure  $C_7 H_{10} O_8$  715.  
 Dimethylketotetramethylen-carbonsäureäthylester 715.  
 Dimethylketotetramethylen-carbonsäuresemicarbazon  $C_8 H_{13} O_8 N_3$  715.  
 Methyläthylketotetramethylen-carbonsäure  $C_8 H_{12} O_8$  715.  
 Methyläthylketotetramethylen-carbonsäures Silber  $C_8 H_{11} O_8 Ag$  715.  
 Methyläthylketotetramethylen-carbonsäuresemicarbazon  $C_9 H_{15} O_8 N_3$  715.  
 Allo-methyläthylketotetramethylen-carbonsäure  $C_9 H_{15} O_8$  715.  
 Allo-methyläthyltetramethylen-carbonsäuresemicarbazon  $C_{10} H_{17} O_8 N_3$  715.  
 Methyl- $\beta$ -ketopentamethylen-carbonsäureester  $C_7 H_{14} O_8$  660, 661.  
 Bisnitroso- $\beta$ -ketopentamethylen-carbonsäureester  $C_{10} H_{22} O_8 N_2$  661.  
 Bisnitrosomethyl- $\beta$ -ketopentamethylen-carbonsäure-Äthylester  $C_{12} H_{22} O_8 N_2$  662.  
 Bisnitrosomethyl- $\beta$ -ketopentamethylen-carbonsäure-Methylester  $C_{10} H_{22} O_8 N_2$  662.  
 Camphonensäure  $C_8 H_{14} O_8$  662.  
 Ketonsäure aus Verbenon  $C_8 H_{14} O_8$  775.  
 Camphonensäure  $C_{10} H_{16} O_8$  662.  
 Dibromcamphonensäure  $C_{10} H_{14} Br_2 O_8$  662.  
 $\alpha$ -Monobromcampholid 662.  
 Sabinensäure  $C_{10} H_{16} O_8$  1318.

Säuren  $C_nH_{2n-2}O_2$  u.  $C_nH_{2n-4}O_2$ .  
 Isopyrottritisäure  $C_7H_8O_8$  705.  
 Ferrisalz der Isopyrottritisäure  
 $(C_7H_7O_8)_2Fe + 2H_2O$  705.  
 Cyklopentadienoxalester  $C_5H_8O_8$  563.

## Säuren mit vier Atomen Sauerstoff.

### Säuren $C_nH_{2n}O_4$ .

Glyoxylsäure  $C_2H_2O_4$  625, 653, 654, 802.  
 Salze der Glyoxylsäure 653.  
 Diacetyldioxyessigsäures Kalium  
 $C_6H_7O_6K$  654.  
 Glycerinsäure 625.  
 r-Glycerinsäure  $C_3H_4O_4$  780.  
 $\alpha$ -Methyl- $\beta$ -isopropylglycerinsäure  
 $C_7H_{14}O_4$  772.  
 Dioxyundecylsäure  $C_{11}H_{22}O_4$  643.  
 Dihydroxystearinsäure 664, 756.

### Säuren $C_nH_{2n-2}O_4$ .

Normale zweibasische fette Säuren 626, 627.  
 Oxalsäure  $C_2H_2O_4$  622, 625, 665, 666, 667, 697, 888, 1163, 1377, 1467, 1468.  
 Oxalate 668.  
 Ammoniumoxalat  $C_2H_2O_4N_2 \cdot H_2O$  667, 668.  
 Ammoniumdioxalat  $C_2H_2O_4N_2$  667.  
 Natriumdioxalat  $C_2H_2O_4Na$  667.  
 Wasserhaltiges Kaliumdioxalat  
 $C_2H_2O_4K$  667.  
 Wasserfreies Kaliumdioxalat  $C_2O_4KH$  667.  
 Neutrales Kaliumoxalat  $C_2H_2O_4K_2$  667.  
 Rubidiumtetraoxalat  $C_2H_2O_{10}Rb_4$  667.  
 Kupferoxalat 477.  
 Aluminiumchromoxalat 668.  
 Ceroxalat 342.  
 Gadoliniumoxalat 346.  
 Didymoxalat 342.  
 Lanthanoxalat 342.  
 Manganoxalat 670, 714.  
 Ferrioxalat 668.  
 Kaliumferrioxalat 54.  
 Palladiumkaliumoxalatonitrit  
 $K_2PdC_2O_4(NO_2)_2$  510.  
 Palladooxalsäure  $Pd(C_2O_4)_2H_2 + 6H_2O$ .  
 $K$ -Salz  $Pd(C_2O_4)_2K_2$  510.  
 Osmyloxalat 518.  
 Oxalsäuredimethylester 16.  
 Äthylloxalat 696, 1055.  
 Äthylloxalsäureanhydrid 670, 671.  
 Hydroxybrenzweinsäure  $C_4H_4O_6$  625.  
 Malonsäure 622, 625, 627, 665, 670.  
 Natriummethylmalonat 1111.

malonsäure-Äthylester 550, 670, 1055.  
 Bernsteinsäure 145, 622, 625, 806, 1163, 1349, 1351, 1441.  
 Bernsteinsäureester 1055, 1206.  
 Chlorbernsteinsäure 868.  
 Dibrombernsteinsäure 625.  
 Isobernsteinsäure 622, 627.  
 Tetronsäure  $C_4H_4O_6$  671.  
 Oximidotetronsäure 672.  
 Dibromtetronsäure 675.  
 Chlorbromtetronsäure 671.  
 Dichlortetronsäure  $C_4H_2Cl_2O_6$  671.  
 Jodtetronsäure  $C_4H_2JO_6$ . Salz  
 $C_4H_2JO_6Ag$  671.  
 Tetronsulfosäure  $C_4H_4O_6S$  672.  
 Nitrotetronsäure  $C_4H_4NO_6$ . Salze,  
 Ester 672.  
 Hydroxylaminsalz der Nitrotetronsäure  
 $C_4H_4O_6N_2$  673.  
 Silbersalz der Nitrotetronsäure  
 $C_4H_4O_6NaAg + H_2O$  673.  
 Oxim der Nitrotetronsäure  $C_4H_4O_6N_2$   
 673.  
 Methylester der Nitrotetronsäure  
 $C_4H_4O_6N$  673.  
 Oxim des Nitrotetronsäuremethylesters  
 $C_4H_4O_6N_2$  673.  
 $\alpha$ -Amidotetronsäure  $C_4H_4O_6N$  672, 673.  
 Diazotetronsulfosaures Na  
 $C_4H_4O_6N_2SNa_2$  674.  
 Saures diazotetronsulfosaures Kalium  
 $C_4H_4O_6N_2SK$  674.  
 Anhydrid der Diazotetronsäure  
 $C_4H_4O_6N_2$  674.  
 Dihydrodiazotetronsäureanhydrid  
 $C_4H_4O_6N_2$  675.  
 Äthoxymethylenacetessigester 1530.  
 $\beta$ -Oximidobutyrolacton  $C_4H_4O_6N$  675.  
 Dioximidobutyrolacton 675.  
 Glutarsäure 675, 711, 879.  
 Glutarsäureester 860.  
 $\alpha$ -Chlorglutarsäure 868.  
 Diäthylester der Chlorglutarsäure  
 $C_4H_8ClO_6$  868.  
 Inaktive  $\alpha$ ,  $\gamma$ -Dibromglutarsäure  
 $C_4H_4O_6Br_2$  572.  
 rac.- $\alpha$ ,  $\gamma$ -Dibromglutarsäure  $C_4H_4O_6Br_2$   
 572.  
 Substituierte Malonsäuren 665.  
 Äthylmalonsäure 623, 627.  
 Äthylmalonsäure-Äthylester 530.  
 Äthylmalonsäure-Diäthylester 677.  
 Dimethylmalonsäure  $C_4H_8O_4$  664, 665,  
 681.  
 Alkylsubstituierte Bernsteinsäure 682.  
 Methylbernsteinsäure 664.  
 Brenzweinsäure (Pyroweinsäure)  $C_4H_6O_4$   
 51, 532, 622, 625, 627, 675, 692.  
 Citradibrombrenzweinsäure  $C_4H_4Br_2O_4$   
 1482.  
 Adipinsäure 676.  
 n-Propylmalonsäure 664.

- Brompropylmalonsäureester 1454.  
 $\alpha$ ,  $\delta$ -Dibrompropylmalonsäureester  
 $C_{10}H_{16}O_4Br_2$  1454.  
 Isopropylmalonsäure 665.  
 Methyläthylmalonsäure 664, 665.  
 $\alpha$ ,  $\alpha$ -Dimethylbernsteinsäure 664.  
 as-Dimethylbernsteinsäureanhydrid 693.  
 Symm. Dimethylbernsteinsäure  $C_6H_{10}O_4$   
 715.  
 $\alpha$ -Methylglutarsäure  $C_6H_{10}O_4$  682.  
 $\beta$ -Methylglutarsäure  $C_6H_{10}O_4$  682, 682.  
 n-Butylmalonsäure 664.  
 n-Propylbernsteinsäure 665.  
 Isopropylbernsteinsäure  $C_7H_{12}O_4$  1247,  
 1324.  
 Trimethylbernsteinsäure 676.  
 d-Trimethylbernsteinsäure 676.  
 d-trimethylbernsteinsaures Chinin  
 $C_{27}H_{46}O_4N_2$  676.  
 l-Trimethylbernsteinsäure 676.  
 Anil der l-Trimethylbernsteinsäure 676.  
 Dimethylglutarsäure  $C_7H_{12}O_4$  654.  
 Ag-Salz der Dimethylglutarsäure  
 $C_7H_{10}O_4Ag_2$  686.  
 $\alpha$ ,  $\alpha$ -Dimethylglutarsäure 664.  
 cis- $\alpha$ ,  $\alpha'$ -Dimethylglutarsäure  $C_7H_{12}O_4$   
 682.  
 trans- $\alpha$ ,  $\alpha'$ -Dimethylglutarsäure  $C_7H_{12}O_4$   
 682.  
 $\alpha$ ,  $\alpha'$ -Dimethylglutarimid  $C_7H_{10}O_2N$  682.  
 $\beta$ ,  $\beta$ -Dimethylglutarsäure  $C_7H_{12}O_4$  879.  
 $\alpha$ -Methyladipinsäure  $C_7H_{12}O_4$  677, 1243.  
 $\alpha$ -Methyladipinsäureäthylester  $C_{11}H_{20}O_4$   
 677.  
 $\beta$ -Methyladipinsäure 1306.  
 r- $\beta$ -Methyladipinsäure 1306.  
 $\delta$ -Dimethyl- $\delta$ -oxylävlinsäure 1308.  
 Korksäureester 860.  
 Äthylisopropylmalonsäure  $C_8H_{14}O_4$  678.  
 Äthylisopropylmalonsäure-Diäthylester  
 $C_{12}H_{22}O_4$  677.  
 cis- $\alpha$ ,  $\alpha'$ -Methylpropylbernsteinsäure  
 $C_8H_{14}O_4$  684.  
 trans- $\alpha$ ,  $\alpha'$ -Methylpropylbernsteinsäure  
 $C_8H_{14}O_4$  684.  
 $\alpha$ -Methylpimelinsäureäthylester  
 $C_{12}H_{22}O_4$  659.  
 $\beta$ -Methylpimelinsäure 1264.  
 $\alpha$ ,  $\alpha$ -Dimethyl- $\alpha'$ -äthylbernsteinsäure  
 $C_8H_{14}O_4$  684.  
 $\beta$ -Isopropylglutarsäure  $C_8H_{14}O_4$  681.  
 $\beta$ -Isopropylglutarimid  $C_8H_{12}O_3N$  681.  
 Anhydrid der  $\beta$ -Isopropylglutarsäure  
 $C_8H_{10}O_3$  681.  
 $\alpha$ -Äthyl- $\beta$ -methylglutarsäure  $C_8H_{14}O_4$   
 687.  
 $\alpha$ -Bromäthyl- $\beta$ -methylglutarsäure  
 $C_8H_{12}O_4Br$  687.  
 $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\beta$ -Trimethylglutarsäure  $C_8H_{14}O_4$  679,  
 878.  
 $\alpha$ ,  $\alpha$ -Dimethyladipinsäure  $C_8H_{14}O_4$  663.  
 Azelaälsäure  $C_9H_{16}O_4$  664.  
 cis- $\alpha$ ,  $\alpha'$ -Methylisobutylbernsteinsäure  
 684.  
 $\alpha$ ,  $\alpha$ -Dimethyl- $\alpha'$ -propylbernsteinsäure  
 $C_9H_{16}O_4$  684.  
 $\alpha$ ,  $\alpha$ -Dimethyl- $\alpha'$ -isopropylbernsteinsäure  
 $C_9H_{16}O_4$  684.  
 Methylisopropylglutarsäure 681.  
 cis- $\alpha$ -Methyl- $\beta$ -isopropylglutarsäure  
 $C_9H_{16}O_4$  682.  
 trans- $\alpha$ -Methyl- $\beta$ -isopropylglutarsäure  
 682.  
 Anhydrid der cis- $\alpha$ -Methyl- $\beta$ -isopropyl-  
 glutarsäure  $C_9H_{12}O_3$  682.  
 $\alpha$ -Methyl- $\beta$ -isopropylglutarimid  
 $C_9H_{14}O_2N$  682.  
 $\alpha$ ,  $\alpha'$ ,  $\beta$ ,  $\beta$ -Tetramethylglutarsäure 678,  
 680.  
 cis- $\alpha$ ,  $\alpha'$ ,  $\beta$ ,  $\beta$ -Tetramethylglutarsäure  
 $C_9H_{16}O_4$  679, 678.  
 trans- $\alpha$ ,  $\alpha'$ ,  $\beta$ ,  $\beta$ -Tetramethylglutarsäure  
 $C_9H_{16}O_4$  679, 678.  
 Anhydrid der Tetramethylglutarsäure  
 $C_9H_{12}O_3$  679, 680.  
 $\alpha$ ,  $\alpha'$ ,  $\beta$ ,  $\beta$ -Tetramethylglutarimid  
 $C_9H_{14}O_2N$  679.  
 $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\beta$ -Trimethyladipinsäure 794.  
 Dioxydihydrocampholitsäure  $C_{10}H_{16}O_4$   
 654.  
 Dioxydihydroauronolsäure  $C_{10}H_{16}O_4$   
 654.  
 Säure des Terpenons  $C_{10}H_{16}O_4$  1248.  
 Sebacinsäure  $C_{10}H_{18}O_4$  623, 627, 643,  
 1375, 1376.  
 cis- $\alpha$ -Dipropylbernsteinsäure 683.  
 trans- $\alpha$ -Dipropylbernsteinsäure  $C_{10}H_{18}O_4$   
 683.  
 cis- $\alpha$ -Diisopropylbernsteinsäure 683.  
 trans- $\alpha$ -Diisopropylbernsteinsäure  
 $C_{10}H_{18}O_4$  683.  
 Anhydrid der Diisopropylbernsteinsäure  
 $C_{10}H_{14}O_3$  683.  
 cis- $\alpha$ ,  $\alpha'$ -Propylisopropylbernsteinsäure  
 683.  
 trans- $\alpha$ ,  $\alpha'$ -Propylisopropylbernstein-  
 säure 683.  
 Methyläthylheptanonolid (Ketolacton  
 aus Terpeneol)  $C_{10}H_{18}O_3$  931.  
 Dibromcampholid 1310.  
 cis- $\alpha$ ,  $\alpha'$ -Methylisoamylbernsteinsäure  
 684.  
 $\alpha$ ,  $\alpha$ -Dimethyl- $\alpha'$ -isobutylbernsteinsäure  
 684.  
 Dioxydihydrocyklogeraniumsäure  
 $C_{10}H_{18}O_4$  648.  
 Dioxydihydrocyklogeraniumsäureäthyl-  
 ester  $C_{12}H_{22}O_4$  648.  
 Brassylsäure  $C_{11}H_{20}O_4$  643.  
 $\alpha$ ,  $\alpha$ -Dimethyl- $\alpha'$ -isoamylbernsteinsäure  
 $C_{11}H_{20}O_4$  684.  
 i, k-Ketoxyundecylsäure  $C_{11}H_{20}O_4$  643.

cis- $\alpha$ -Diisobutylbernsteinsäure  $C_{12}H_{22}O_4$ , 684.  
 trans- $\alpha$ -Diisobutylbernsteinsäure  $C_{12}H_{22}O_4$ , 684.  
 Undecamethylen dicarbonsäure  $C_{15}H_{24}O_4$ , 644.  
 Japansäure  $C_{22}H_{42}O_4$ , 685.

#### Säuren $C_nH_{2n-4}O_4$ .

Methylenmalonsäure  $C_4H_4O_4$ , 712.  
 Methylenmalonester 712.  
 Metamethylenmalonester 712.  
 Paramethylenmalonsäureester 711.  
 Paramethylenmalonsäurediäthylester 712.  
 Fumarsäure  $C_4H_4O_4$ , 625, 626, 627, 1168.  
 Fumarsäureester 1155.  
 Maleinsäure  $C_4H_4O_4$ , 625, 626, 685, 1168.  
 Trimethylen dicarbonsäure 686.  
 Mesaconsäure  $C_6H_8O_4$ , 627, 1475.  
 Itaconsäure 626, 1163.  
 Citraconsäure 627, 1163, 1475.  
 Glutaconsäure 627.  
 cis-Tetramethylen-1, 3-dicarbonsäure  $C_8H_{12}O_4$ , 712.  
 Fumaroide Pyrocinchonsäure  $C_8H_8O_4$ , 685.  
 Pyrocinchonsäureanhydrid 685.  
 Teraconsäure  $C_7H_{10}O_4$ , 692.  
 $\beta$ ,  $\beta$ -Diacetylpropionsäuremethylester  $C_8H_{12}O_4$ , 795.  
 $\beta$ ,  $\beta$ -Diacetylpropionsäureäthylester  $C_8H_{14}O_4$ , 795.  
 Dimethyltrimethylen dicarbonsäure  $C_7H_{10}O_4$ . Anhydrid, Anilsäure, Anil, 686.  
 $\alpha$ -Äthylidenglutar säure 628.  
 $\alpha$ ,  $\alpha$ -Dimethylglutaconsäure 686.  
 trans- $\alpha$ ,  $\beta$ -Dimethylglutaconsäure 677.  
 cis- $\alpha$ ,  $\beta$ -Dimethylglutaconsäure 677.  
 $\alpha$ ,  $\beta$ -Dimethylglutolactonsäure 676.  
 $\alpha$ -Äthyliden- $\beta$ -methylglutar säure (Dicrotonsäure)  $C_8H_{12}O_4$ , 686, 687, 715.  
 Dicrotonsäuredimethylester ( $\alpha$ -Äthyliden- $\beta$ -methylglutar säuredimethylester)  $C_{10}H_{16}O_4$ , 687.  
 Dicrotonäthylestersäure  $C_{10}H_{16}O_4$ , 687.  
 Dicrotonsäurediäthylester  $C_{12}H_{20}O_4$ , 687, 715.  
 Dicrotonsäureanhydrid  $C_8H_{10}O_4$ , 687.  
 $\alpha$ -Äthyliden- $\beta$ -methylglutaranilsäure  $C_{14}H_{17}O_5$ , N 687.  
 Norpinsäure  $C_8H_{14}O_4$ , 775.  
 Isobutyrylacetessigester  $C_{10}H_{16}O_4$ , 795.  
 Gem. Dimethylallylmalonsäureester  $C_{12}H_{20}O_4$ , 575, 576.  
 Ketonsäure  $C_6H_8O_4$ , 654.  
 $\alpha$ -Tanacetogendicarbonsäure 1337.  
 Pyrocampheensäure 687.  
 $\alpha$ -Brompyrocampheensäure  $C_8H_{10}O_4$ , Br, Anhydrid 688.

$\beta$ -Brompyrocampheensäure  $C_8H_{10}O_4$ , Br 688.  
 Isobutylitaconsäure 627.  
 Säure  $C_{11}H_{16}O_4$ , 1310.  
 Camphersäuren  $C_{10}H_{16}O_4$ , 643, 646, 688, 695, 1163, 1309, 1312.  
 Camphersäureanhydrid 647, 689.  
 Camphersäuremethylester 1305.  
 l-Isocampheensäure 688.  
 Monobromcamphonlacton  $C_{10}H_{16}O_4$ , Br 662.  
 Tribromcamphonlacton  $C_{10}H_{11}O_4$ , Br, 662.  
 Homocampheensäuren, Dianilid 1310, 1311.  
 $\alpha$ -Monobromhomocampheensäure  $C_{11}H_{17}O_4$ , Br 1311.  
 $\alpha$ -Homocampheensäure  $C_{11}H_{18}O_4$ , N 1311.  
 $\gamma$ -Acetyldiäthylacetessigester  $C_{12}H_{20}O_4$ , 659.  
 Ketoxydihydrocyklogeraniumsäure  $C_{10}H_{16}O_4$ , 648.  
 Ketoxydihydrocyklogeraniumsäure-semicarbazon  $C_{11}H_{15}O_4$ , N, 648.  
 Gem. Methylallylmalonsäureester 575.  
 Natrium-o-methylcamphorat 646.

#### Säuren $C_nH_{2n-6}O_4$ .

Acetylen dicarbonsäure  $C_6H_4O_4$ , 625.  
 Acetylen dicarbonsäureäthylester 1068, 1574.  
 Mesityloxyacetessigester ( $\alpha$ ,  $\beta$ -Diacetbrenzterebinsäureester)  $C_{11}H_{10}O_4$ , 790.  
 Homocampheensäure  $C_{11}H_{16}O_4$ , 1311.

### Säuren mit fünf Atomen Sauerstoff.

#### Säuren $C_nH_{2n-2}O_5$ .

Tartronsäure  $C_6H_8O_5$ , 625.  
 Äpfelsäure 625, 627, 690, 692, 713, 714.  
 Malate 703.  
 1-Ammoniumbimalat 50.  
 $\alpha$ -Calciummalat  $C_6H_8O_5$ , Ca + 2  $H_2O$  703.  
 $\beta$ -Calciummalat  $C_6H_8O_5$ , Ca + 2  $H_2O$  704.  
 Calciumbimalat  $(C_6H_8O_5)_2$ , Ca + 3  $H_2O$  703.  
 Oxyglutar säure  $C_5H_8O_5$ , 688.  
 $\beta$ -Oxyglutar säure 627.  
 Dimethyläpfelsäure 690.  
 Oxyäthylglutar säure  $C_7H_{12}O_5$ , 709.  
 Valerolactonessigsäure  $C_7H_{10}O_5$ , 708.  
 Ag-Salz des Lactons der Oxydimethylglutar säure  $C_7H_8O_5$ , Ag 686.  
 Terpenylsäure  $C_8H_{12}O_5$ , 707.

$\beta$ -Methyl- $\gamma$ -äthyl- $\delta$ -brombutyrolacton- $\gamma$ -carbonsäure  $C_8H_{11}O_4Br$  687.  
 $\alpha$ -Methyl- $\alpha$ -oxyadipinsäure 642.  
 $s$ -Tetramethyl- $\beta$ -oxyglutarsäure  $C_8H_{10}O_5$  680.  
 Isobutylparaconsäure 627.  
 Heptodilactonessigsäure  $C_8H_{14}O_4$  710.  
 $\alpha$ ,  $\alpha$ ,  $\beta$ -Trimethyl- $\beta$ -oxyadipinsäure 691.  
 Lacton der  $\alpha$ ,  $\alpha$ ,  $\beta$ -Trimethyl- $\beta$ -oxyadipinsäure 691.  
 Trimethyladipolactonsäure  $C_8H_{14}O_4$  691.  
 Trimethyladipolactonsäuredimethylester 689.  
 Säure  $C_{11}H_{24}O_5$  664.  
 Äthylester der Säure  $C_{11}H_{24}O_5$  664.

Säuren  $C_nH_{2n}-4O_5$ .

Oxalessigsäure  $C_4H_4O_5$  626, 692, 714.  
 Acetondicarbonsäure  $C_5H_6O_5$  625, 626, 714, 1511.  
 Acetondicarbonsäure-Dimethylester 1217.  
 Acetondicarbonsäureester 693, 1081, 1541.  
 Acetbernsteinsäureester 530.  
 Ketipinsäureester 880.  
 $\alpha$ -Oximidoadipinsäure  $C_6H_8O_5N$  661.  
 $\alpha$ -Oximidoadipinsäureester  $C_{10}H_{17}O_5N$  661.  
 $\beta$ -Acetglutarsäure  $C_7H_{10}O_5$  708.  
 Ketodilacton der  $\beta$ -Acetglutarsäure  $C_7H_8O_5$  708.  
 Methylester des Lactons der  $\gamma$ -Oxy- $\alpha$ ,  $\alpha$ -dimethylglutaconsäure  $C_8H_{12}O_5$  686.  
 Methylacetbernsteinsäureester 676.  
 $\alpha$ -Oximido- $\beta$ -methyladipinsäure (Methyl-4-hexanonoxim-2-disäure)  $C_7H_{11}O_5N$  661.  
 $\alpha$ -Oximido- $\beta$ -methyladipinsäureester  $C_{11}H_{19}O_5N$  661.  
 $\alpha$ -Oximidopimelinsäure (Heptenoxim-2-disäure)  $C_7H_{11}O_5N$  661.  
 Dimethylacetyladipinestersäuresemicarbazon  $C_{13}H_{22}O_5N_2$  648.  
 $\beta$ -Butyrylglutarsäure  $C_8H_{14}O_5$  709.  
 Ketodilacton der  $\beta$ -Butyrylglutarsäure  $C_8H_{12}O_5$  709, 710.  
 $\beta$ -Isobutyrylglutarsäure  $C_8H_{14}O_5$  706, 710.  
 Ketodilacton der  $\beta$ -Isobutyrylglutarsäure  $C_8H_{12}O_5$  710.  
 $\alpha$ ,  $\alpha$ -Diäthylacetondicarbonsäureester  $C_{13}H_{22}O_5$  712.  
 Äthoxycaronsäure  $C_8H_{14}O_5$  693.  
 Anhydrid der Äthoxycaronsäure 693.  
 $\alpha$ -Hydroxypropocamphensäure  $C_9H_{14}O_5$  688.  
 $\beta$ -Acettrimethylglutarsäure  $C_{10}H_{18}O_5$  695, 706.

Ketolacton der  $\beta$ -Acettrimethylglutarsäure  $C_{10}H_{18}O_5$  695.  
 Cineolsäure  $C_{10}H_{18}O_5$  696.  
 Cineoläthylestersäure  $C_{12}H_{20}O_5$  696.  
 Saures Strychninsalz der d-Cineolsäure  $C_{21}H_{36}O_5N_2$  696.  
 Isomeres der Camphansäure  $C_{10}H_{18}O_5$  695.

Säuren  $C_nH_{2n}-6O_5$ .

Isodehydracetsäure (Mesitylenlacton-carbonsäure)  $C_8H_8O_5$  932.  
 Äthyl- $\gamma$ -oxalocrotonat  $C_{10}H_{16}O_5$  696.  
 Mesityloxydimalonester  $C_{13}H_{20}O_5$  790.

Säuren  $C_nH_{2n}-8O_5$ .

Cholsäure  $C_{24}H_{40}O_5$  697.  
 Hydrat der Cholsäure 697.  
 Alkoholat der Cholsäure 697.

## Säuren mit sechs Atomen Sauerstoff.

Säuren  $C_nH_{2n}O_6$ .

Xylonsäure  $C_5H_{10}O_6$  713.  
 Lyxonsäurelacton 813.  
 Tetraoxystearinsäure  $C_{18}H_{34}O_6$  756, 757.

Säuren  $C_nH_{2n}-10O_5$ .

Mesoxalsäure  $C_4H_4O_6$  625, 626.  
 Weinsäure 523, 625, 697, 698.  
 r-Weinsäure 524, 1072.  
 Traubensäure 51, 1072.  
 Tartrate 1497.  
 d-Ammoniumbitartrat 50.  
 d- und l-Natriumammoniumtartrat 50.  
 d- und l-Natriumhydratartrat 50.  
 Kaliumbitartrat (Weinstein) 597, 698.  
 Brechweinstein 17, 698, 699.  
 Antimonbrechweinstein 699.  
 Tartroantimonige Säuren  $C_4H_2O_8Sb$  700.  
 Tartrodiantimonige Säure  $C_4H_2O_8Sb$  700.  
 Arsenbrechweinstein  $C_4H_4(AsO)_6$  +  $\frac{1}{2}H_2O$  700.  
 Tartroarsenige Säure  $C_4H_2O_8As$  700.  
 Tartrodiaarsenige Säure  $C_4H_2O_8As$  700.  
 Wismutbrechweinstein 700.  
 Tartrobismutige Säure (Bismutylweinsäure) 700.  
 Manganbrechweinstein 701.  
 Borweinsäure  $B(C_4H_2O_8) + 3H_2O$  701.  
 Borbrechweinstein 701.  
 Ferriweinsäure  $(C_4H_2O_8)_2Fe + 5H_2O$  701.  
 Eisenbrechweinstein 701.  
 Ferriammoniumtartrat  $[C_4H_4(NH_4)_2O_8]_2Fe + \frac{1}{2}H_2O$  701.

Aluminoweinsäure 702.  
 Aluminiumbrechweinstein 701.  
 Chromiweinsäure 702.  
 Chrombrechweinstein 702.  
 Nickeltartrat  $C_4H_4O_6 \cdot Ni_2C_4H_4O_6$  427.  
 Kaliumnickeltartrat 427.  
 Kobalttartrat  $Co(C_4H_4O_6)_2$  427.  
 Komplexe Salze der Weinsäure 703.  
 Kupferoxydweinsäure 703.  
 Kupferoxydalkalitratrate 702.  
 Kupferoxydcupriammoniumtartrat  
 $C_4H_4O_6 \cdot N_2Cu_2 + 4H_2O$  702.  
 Kupferoxydlithiummonoracemat  
 $C_4H_4O_6 \cdot CuLi_2 + 4H_2O$  702.  
 Kupferoxydkaliummonoracemat  
 $C_4H_4O_6 \cdot CuK_2 + 3H_2O$  702.  
 Kupferoxydnatriummonotartrat  
 $C_4H_4O_6 \cdot CuNa_2 + 2H_2O$  702.  
 Lithiummolybdäntartrat  
 $Li(MoO_3)_2C_4H_4O_6 + 5H_2O$  703.  
 Natriummolybdäntartrat  
 $Na_2(MoO_3)_2C_4H_4O_6 + 5H_2O$  703.  
 Kaliummolybdäntartrat  
 $K_2(MoO_3)_2C_4H_4O_6 + 4H_2O$  703.  
 Magnesiummolybdäntartrat  
 $Mg(MoO_3)_2C_4H_4O_6 + 5H_2O$  703.  
 Ammoniumwolframtartrat  
 $(NH_4)_2(WO_3)_2C_4H_4O_6 + H_2O$  703.  
 Natriumwolframtartrat  
 $Na_2(WO_3)_2C_4H_4O_6 + 2H_2O$  703.  
 Kaliumwolframtartrat  
 $K_2(WO_3)_2C_4H_4O_6 + 5H_2O$  703.  
 Weinsäureester 704.  
 Weinsäuredimethylester 49.  
 Diacetylweinsäuredimethylester 49.  
 Weinsäurediäthylester 530, 704, 705.  
 Acetyl derivative des Diäthyl-d-tartrats  
 1213.  
 $\alpha$ -Weinäpfelsäure  $C_4H_4O_6 + C_2H_4O_2$   
 703.  
 $\beta$ -Weinäpfelsäure 704.  
 Tartromalate 703.  
 Nadelförmiges  $\alpha$ -Calciumtartromalat  
 $C_4H_4O_6Ca + C_4H_4O_6Ca + 6H_2O$   
 703.  
 Tafelförmiges  $\beta$ -Calciumtartromalat  
 $C_4H_4O_6Ca + C_4H_4O_6Ca + 6H_2O$   
 704.  
 $s$ -Diäthoxyweinsäurediäthylester 705.  
 Unsymmetrische Diäthoxyweinsäure-  
 diäthylester  $C_{12}H_{22}O_8$  705.  
 Hydroxyäthoxybernsteinsäureäthylester  
 $C_{10}H_{18}O_8$  705.

#### Säuren $C_nH_{2n-4}O_6$ .

Dihydroxymaleinsäure 625, 626.  
 Tricarballysäure 714.  
 Tricarballysäures Natrium 708, 1204,  
 1205, 1213.  
 $\beta$ -Methyltricarballysäure  $C_7H_{10}O_6$  715.

$\beta$ -Methylpropan- $\alpha, \gamma, \gamma$ -tricarbonsäure-  
 triäthylester  $C_{13}H_{22}O_6$  715.  
 $\beta$ -Diacetbernsteinsäureester 1450.  
 Acetonyläpfelsäure  $C_7H_{10}O_6$  1575.  
 Äthyltricarballysäure  $C_8H_{12}O_6$  714.  
 $\alpha, \alpha$ -Dimethyltricarballysäure  $C_8H_{12}O_6$   
 689, 711, 793.  
 Dimethyltricarballysäureanhydrid  
 $C_8H_{10}O_6$  654.  
 $\alpha$ -Methylbutan- $\alpha, \beta$ -tricarbonsäure  
 $C_8H_{12}O_6$  715.  
 $\beta$ -Methylbutan- $\alpha, \beta, \gamma$ -tricarbonsäure  
 $C_8H_{12}O_6$  715.  
 $\beta$ -Methylbutan- $\alpha, \gamma, \gamma$ -tricarbonsäure-  
 äthylester  $C_{14}H_{24}O_6$  715.  
 Methyl- $\beta$ -methylpropan- $\alpha, \gamma, \gamma$ -tricar-  
 bonsäuretriäthylester  $C_{14}H_{24}O_6$  715.  
 Pentandisäure-2-methyl-3-äthylsäure  
 $C_8H_{12}O_6$  1416, 1415.  
 Pentatricarbonsäure  $C_8H_{12}O_6$  711.  
 Pentan- $\alpha, \beta, \gamma$ -tricarbonsäuretriäthyl-  
 ester  $C_{14}H_{24}O_6$  714.  
 Dimethyl-1, 1-butantricarbonsäure-1,  
 4, 4  $C_8H_{14}O_6$  663.  
 Dimethylbutan- $\alpha, \gamma, \gamma$ -tricarbonsäure-  
 ester  $C_{13}H_{22}O_6$  715.  
 Camphoronsäure 1310.  
 i-Camphoronsäure 1326.  
 Camphoronsäures Natrium 695.  
 Isocamphoronsäure  $C_9H_{14}O_6$  642.  
 Homocamphoronsäure  $C_{10}H_{16}O_6$  663,  
 1310.  
 Trimethylester der Homocamphoron-  
 säure 663.  
 $\beta$ -Anhydrohomocamphoronsäure  
 $C_{10}H_{14}O_6$  663.  
 2, 3, 3-Tetramethylhexan-1, 2', 6-säure  
 $C_{10}H_{16}O_6$  794.  
 Undecantricarbonsäure  $C_{14}H_{24}O_6$  644.  
 Undecantricarbonsäureester  $C_{18}H_{34}O_6$   
 644.

#### Säuren $C_nH_{2n-8}O_6$ und Säuren $C_nH_{2n-8}O_6$ .

Aconitsäure  $C_8H_8O_6$  626.  
 Trimethyltricarbonsäure  $C_8H_8O_6$  878.  
 Oxaldimethylacetessigsäure  $C_8H_{10}O_6$   
 712.  
 Oxaldimethylacetessigester  $C_{10}H_{14}O_6$   
 712.  
 Monobromoxaldimethylacetessigester  
 712.  
 Oxaldimethylacetessigesterroxim  
 $C_{10}H_{15}O_6N$  712.  
 Pentamethylen-1, 2, 4-tricarbonsäure  
 711.  
 cis-Pentamethylentricarbonsäure 712.  
 trans-Pentamethylentricarbonsäure 712.  
 Anhydro-cis-pentamethylentricarbon-  
 säure  $C_8H_8O_6$  712.



Pentamethylentricarbonsäuretrimethyl-  
ester  $C_{11}H_{16}O_6$  712.  
Säure  $C_6H_{12}O_6$  693, 694.  
Oxaldiäthylacetessigester  $C_{11}H_{20}O_6$  712.  
Diäcetylfumarsäureäthylester 530.  
Methyldiketopentamethylendicarbon-  
säureester  $C_{12}H_{16}O_6$  662.

### Säuren mit sieben Atomen Sauerstoff.

#### Säuren $C_nH_{2n}O_7$ .

Gluconsäure  $C_6H_{12}O_7$  836.  
l-Gulonsäure  $C_6H_{12}O_7$  713, 799.  
Diformal-l-gulonsäure  $C_6H_{12}O_7$  799.  
d-Galactonsäure  $C_6H_{12}O_7$  713, 813.  
d-Talonsäure  $C_6H_{12}O_7$  713.

#### Säuren $C_nH_{2n-2}O_7$ .

Xylotrioxylglutarsäure 799.  
Monoformalverb. der Xylotrioxylglutar-  
säure  $C_6H_8O_7 + H_2O$  799.  
Glucuronsäure 713, 889, 1484.  
Glucuronsäurelacton 713.  
Glucoronoxim  $C_6H_8O_7N$  713.  
Glucuronthiosemicarbazon  $C_7H_{11}O_7N_2S$   
713.  
Semicarbazon des Glucurons  $C_7H_{11}O_6N_2$   
713.  
Diformal-l-idonsäure  $C_6H_{12}O_7$  799.

#### Säuren $C_nH_{2n-4}O_7$ bis $C_nH_{2n-8}O_7$ .

Desoxalsäureester  $C_5H_8O_7B_2$  714.  
Citronensäure  $C_6H_8O_7$  625, 626, 670,  
702, 713, 714.  
Acet-Aconitsäureester  $C_6H_8O_7B_2$  1575.  
Bromacetaconitsäureäthylester  
 $C_{14}H_{18}O_7Br$  1575.  
Methylketotetramethylentricarbon-  
säuretriäthylester  $C_{11}H_{20}O_7$  715.  
Methyläthylketotetramethylentri-  
carbonsäureäthylester  $C_{16}H_{24}O_7$  715.

### Säuren mit acht Atomen Sauerstoff.

#### Säuren $C_nH_{2n-2}O_8$ .

Dihydroxyweinsäure  $C_4H_6O_8$  625.  
Schleimsäure  $C_5H_{10}O_8$  625, 838.  
Zuckersäure  $C_6H_{10}O_8$  625.  
n-Isosuckersäure  $C_6H_{10}O_8$  717.

#### Säuren $C_nH_{2n-6}O_8$ bis $C_nH_{2n-10}O_8$ .

Butantetracarbonsäureester 716.  
Dibrombutantetracarbonsäuretetra-  
äthylester  $C_{16}H_{24}O_8Br_2$  716.

$\beta$ -Methylbutan- $\alpha, \beta, \gamma, \gamma$ -tetracarbon-  
säuretetraäthylester  $C_{17}H_{26}O_8$  715.  
 $\alpha$ -Methylbutan- $\alpha, \beta, \gamma, \gamma$ -tetracarbon-  
säuretetraäthylester  $C_{17}H_{26}O_8$  715.  
Pentan- $\alpha, \beta, \gamma, \gamma$ -tetracarbonsäureester  
 $C_{17}H_{26}O_8$  714.  
 $\alpha$ -Methylpentan- $\alpha, \beta, \gamma, \gamma$ -tetracarbon-  
säureester  $C_{18}H_{28}O_8$  715.  
 $\beta$ -Methylpentan- $\alpha, \beta, \gamma, \gamma$ -tetracarbon-  
säuretetraäthylester  $C_{18}H_{28}O_8$  715.  
 $\beta, \delta$ -Dimethylpentan- $\alpha, \gamma, \gamma, \epsilon$ -tetracar-  
bonsäureäthylester  $C_{19}H_{28}O_8$  715.  
Trimethylentetracarbonsäure  $C_7H_4O_8$   
+  $2H_2O$  878.  
Acetylacetonaldioxalester  
 $C_{10}H_8O_8(C_2H_5)_2$  716.

### Säuren mit mehr als acht Atomen Sauerstoff.

Dihydroxybutantetracarbonsäure 716.  
 $\delta$ -Monolacton der Dihydroxybutan-  
tetracarbonsäure  $C_6H_8O_8$  716.  
Estersäure  $C_{12}H_{18}O_{10}$  880.  
Pentamethylenhexacarbonsäure  
 $C_{11}H_{16}O_{12}$  711.  
Pentanhexacarbonsäurehexäthylester  
 $C_{22}H_{34}O_{12}$  711.  
Lactobionsäure  $C_{12}H_{22}O_{12}$  813.

### Tierische Fette und Wachsarten.

Fette 717, 718, 721, 722, 723, 725, 759,  
1706.  
Bienenwachs 760.  
Butter 722, 732, 738, 739, 740, 741, 742,  
743, 744.  
Chylusfett 725.  
Degras 717.  
Fettwachs 721.  
Frauenmilch 728.  
Japanwachs 885.  
Knochenfett 724.  
Lebertran 718, 742.  
Leichenwachs 721.  
Margarine 722, 740, 741, 742, 744, 746,  
747.  
Milch 726, 727, 729, 730, 731, 732, 733,  
734, 735, 736, 737, 738, 745.  
Rahm 735.  
Schweinefett 718, 719, 722, 742, 748.  
Sodöl 717.  
Trane 726.  
Wachs 781, 782.  
Walrat 742.  
Wollfett 717, 724, 759.

### Pflanzenfette.

Pflanzenfette 720, 748, 749.  
Öle 717, 718, 747, 748, 759.

**Arachisöl** 719.  
**Baumwollsaamenöl** 718, 722, 751.  
**Cedernöl** 752.  
**Colzaöl** 719.  
**Cottonöl** 719, 741, 742, 750, 751, 752.  
**Holzöl** 757.  
**Jodipin** 750.  
**Kakaofett** 718, 723, 753.  
**Kognaköl** 720.  
**Kokosfett** 722, 744.  
**Leinöl** 719, 742, 753.  
**Maisöl** 719, 751, 754.  
**Mandelöl** 718, 741, 753.  
**Maripafett** 724.  
**Mohnöl** 719.  
**Nußöl** 719.  
**Olivenöl** 719, 741, 742, 754, 755, 756.  
**Rapsöl** 742.  
**Ricinusöl** 718, 719, 742, 756.  
**Saffloröl** 756.  
**Sesamöl** 719, 722, 741, 742, 744, 749, 750.  
**Sonnenblumenöl** 719.  
**Öl und Talg von Stillingia sebifera** 726.  
**Telfairiaöl** 757.

## Schwefelderivate der Säuren.

### Thiosäuren.

**Eisenoxysulfocarbonat** 762.  
**Xanthogenate** 768.  
**Xanthogensaures Kalium** 762.  
**Amylxanthogensaures Natrium** 762.

### Thetinderivate.

**Methyläthylthetin**  $C_5H_{11}O_2S$  618, 764.  
**d-Methyläthylthetinplatinchlorid** 764.  
**d-Methyläthylthetin-d-bromcamphersulfonat** 764.  
**d-Methyläthylthetin-d-camphersulfonat** 764.  
**Äthylisopropylthetinbromid**  $C_7H_{13}O_2S$  . Br 620.  
**Äthylisobutylthetinbromid**  $C_8H_{17}O_2S$  . Br 620.  
**Methyläthyl- $\alpha$ -propionylthetin** 765.  
**Methyläthyl- $\alpha$ -propionylthetinchloroplatinat**  $C_{12}H_{22}O_4Cl_2S_2Pt$  765.  
**Methyläthyl- $\beta$ -propionylthetin** 765.

## Aldehyde.

### Aldehyde $C_nH_{2n}O$ .

**Formaldehyd**  $CH_2O$  581, 787, 750, 765, 766, 767, 768, 770, 776, 983, 999, 1006, 1009, 1022, 1371, 1527, 1705.  
**Methylenchlorhydrin** 996.  
**Diformalperoxydhydrat (Formalsuperoxydhydrat)**  $C_2H_4O_3$  529.

**Dimethylformal (Methylal)**  $C_3H_8O$  532, 587.  
**Diäthylformal**  $C_5H_{12}O$  587.  
**Dipropylformal**  $C_7H_{14}O$  587.  
**Diisobutylformal**  $C_6H_{12}O$  587.  
**Disocamylformal**  $C_{11}H_{24}O$  587.  
**Methylenglycol (Glycolformal)**  $C_3H_6O_2$  593.  
**Diformal des Erythrits**  $C_6H_{12}O_4$  598.  
**Mannittriformal** 598.  
**Triformal-d-sorbit** 814.  
**Triformal-d-idit** 814.  
**Acetaldehyd**  $C_2H_4O$  522, 529, 531, 766, 768, 769, 1063.  
**Diacetaldehyddiperoxyd** 529.  
**Paraldehyd** 482, 766.  
**Dimethylacetal**  $C_4H_{10}O_2$  587.  
**Diäthylacetal**  $C_6H_{14}O_2$  587.  
**Glycolacetal** 593.  
**Mannittriacetal** 593.  
**Erythritdiacetal** 593.  
**Dichloraldehyd** 559.  
**Chloral** 564, 632, 770.  
**Chloralhydrat** 581, 567, 568, 769, 770, 1170, 1700.  
**Chloralalkoholat** 531.  
**Chloralhydroperoxyd**  $C_2H_4O_2Cl_2$  528.  
**Dichloralperoxydhydrat**  $C_2H_4O_2Cl_2$  528, 529.  
**Dimethyläthylcarbinolchloral (Dormiol)**  $C_7H_{14}O_2$  770.  
**Dibromacetaldehyd, Dihydrat**  $C_2H_4Br_2O \cdot 2H_2O$  558.  
**Tribromaldehyd (Bromal)** 531, 770.  
**Bromalbiscetat (Biacetat des  $\beta, \beta, \beta$ -Tribrom- $\alpha, \alpha$ -dioxyäthans)**  $C_4H_7O_4Br_3$  770.  
**Acetyl bromalchlorid (Acetat des  $\alpha, \beta, \beta, \beta$ -Chlortribromäthyls)**  $C_4H_7O_4Br_3Cl$  770.  
**Acetyl bromalbromid (Acetat des  $\alpha, \beta, \beta, \beta$ -Tetrabromäthyls)**  $C_4H_7O_4Br_4$  770.  
**Hexabromdimethyltrioxin**  $C_6H_6O_3Br_6$  771.  
**Hexabromdimethyltetroxan**  $C_6H_6O_4Br_6$  771.  
**Dimethylacetalylsulfinjodid**  $C_6H_{12}O_4S_2J$  620.  
**Methyläthylacetalylsulfinechloroplatinat** 620.  
**Äthylaldehyddisulfosäure** 768.  
**Propionaldehyd**  $C_3H_6O$  522, 768, 771, 1230.  
 **$\beta$ -Chlorpropionacetal**  $C_7H_{12}O_2Cl$  780.  
**Para- $\beta$ -Jodpropionaldehyd**  $C_3H_5O_2J$  584.  
 **$\alpha$ -Nitro- $\beta$ -dinitropropionaldehyd** 772.  
**Monokaliumsalz des Trinitropropionaldehydmethylimids**  $C_4H_5O_4N_3K$  773.  
**Trinitropropionaldehydmethylimid**  $C_4H_5O_4N_3$  773.  
**Butyraldehyd** 622.

Isobutyraldehyd 622, 771, 773, 1228.  
 $\alpha$ -Bromisobutyraldehyd (Propanal-2-methyl-2-brom) 777.  
 Aldehyd  $C_5H_{10}O$  622.  
 Pental 536.  
 Valeraldehyd 1100.  
 Isovaleraldehyd 588, 769.  
 Methyläthylacetaldehyd  $C_5H_{10}O$  769.  
 Octylaldehyd 1124.  
 n-Nonylaldehyd 1336.  
 n-Decylaldehyd  $C_{10}H_{20}O$  1335.

Aldehyde  $C_nH_{2n-2}O$  und  
 $C_nH_{2n-4}O$ .

Crotonaldehyd  $C_4H_6O$  773, 1640.  
 Tiglinlaldehyd  $C_5H_8O$  768.  
 Methyläthylacrolein  $C_5H_{10}O$ , Azin 773.  
 Ungesättigter Aldehyd aus Isovaleraldehyd und Acetaldehyd  $C_7H_{12}O$  769.  
 Isobutylidenmethylacetaldehyd ( $\alpha$ -Methyl- $\beta$ -isopropylacrolein)  $C_7H_{12}O$  771, 772.  
 Citronellal  $C_{10}H_{18}O$  774, 1326.  
 Citronellaldimethylacetal  $C_{12}H_{24}O_2$  588.  
 Citronellaldiäthylacetal 588.  
 Rhodinal  $C_{10}H_{18}O$  1305, 1306.  
 Citral  $C_{10}H_{18}O$  519, 773, 774, 775, 1249, 1336.

### Aldehyde mit mehr als einem Atom Sauerstoff.

Glycolaldehyd 775, 780.  
 Glyoxal 531.  
 $\beta$ -Oxypropionacetal  $C_7H_{14}O_3$  780.  
 Nitromalonsäurealdehyd  $C_5H_8O_4 \cdot NO_2$  777, 778, 1093.  
 Halbaldehyd der Malonsäure 780.  
 Glycerinaldehyd  $C_3H_6O_3$  778, 779.  
 Glycerinaldehyddiacetal  $C_7H_{14}O_4$  780.  
 Chlorhydrin des Glycerinaldehyds (Oxychlorpropionaldehyd)  $C_3H_5O_2Cl$  780.  
 Acetalol 776.  
 Dialdan 776.  
 Oxybutyraldehyd (Aldol) 531.  
 Propanal-2-methyl-2-oxy,  $\alpha$ -(Oxyisobutyraldehyd) 776, 777.  
 2-Dimethyl-3-oxypropionaldehyd  $C_5H_{10}O_3$  777.  
 Aldol  $C_5H_{10}O_3$  aus Acetaldehyd und Propionaldehyd 768.  
 Acetylderivat des Aldols  $C_7H_{12}O_3$  769.  
 Propionaldol 771.  
 Aldol aus Isovaleraldehyd und Acetaldehyd  $C_7H_{14}O_3$  769.

Aldol aus Isobutyraldehyd und Propionaldehyd  $C_7H_{14}O_3$  771.  
 Isobutyraldol  $C_5H_{10}O_3$  771.  
 Aldol aus Isobutyraldehyd und Crotonaldehyd  $C_8H_{14}O_3$  773.

### Aldoxime.

Formaldoxim 578.  
 Acetaldoxim  $C_2H_5ON$  523, 578.  
 Aldoxim  $C_7H_{13}NO$  771.  
 Citronellaloxim 1305.  
 Rhodinaloxim 1305.  
 Glyoxim 559.  
 Methylglyoxim 559.  
 Oxim des Aldols aus Isobutyraldehyd und Crotonaldehyd  $C_8H_{13}NO$  773.  
 Oxim des Tiglinlaldehyds 769.  
 Glycerinaldehydoxim  $C_3H_5O_2N$  780.

### Ketone.

Ketone  $C_nH_{2n}O$ .

Aceton  $C_2H_6O$  17, 355, 482, 520, 522, 531, 577, 581, 724, 785, 786, 792, 879, 894, 1072, 1249, 1320.  
 Acetonsuperoxyd 781.  
 Diacetondiperoxyd (polymeres Acetonsuperoxyd)  $C_6H_{12}O_4$  529.  
 Triacetontriperoxyd (Tricykloacetonsuperoxyd  $[(C_2H_5)_2C_2O_2]_3$  529.  
 Acetoxim  $C_2H_5ON$  523, 784, 785.  
 Monochloraceton 531, 1045.  
 Gechlortes polymeres Acetonsuperoxyd 781.  
 as-Dibromaceton  $C_2H_4OBr_2$  559.  
 Methyläthylketon 520, 769.  
 Sekundäres Monochlormethyläthylketon  $C_4H_8OCl$  787, 788.  
 Primäres Monochlormethyläthylketon  $C_4H_8OCl$  787, 788.  
 Primäres Monobrommethylketon  $C_4H_8OBr$  788.  
 Sekundäres Monobrommethyläthylketon  $C_4H_8OBr$  788.  
 Methylpropylketon 520, 785, 879.  
 Methylisopropylketon  $C_5H_{12}O$  588, 785, 879.  
 Diäthylketon 781.  
 Diäthylketonsuperoxyd  $C_6H_{12}O_4$  781.  
 Oxim des Chlor-gem.-diäthylacetons  $C_4H_8OClN$  575.  
 Oxim des Chlor-gem.-methyläthylacetons  $C_4H_8ONCl$  575.  
 Oxim des Chloräthylisopropylketons  $C_5H_{12}OClN$  575.  
 $\alpha$ -Dichlorpinakolin 560.  
 $\alpha$ -Dibrompinakolin  $C_5H_{10}OBr_2$  559.  
 Methylamylketon 792.  
 Isopropylisobutylketon  $C_8H_{16}O$ , Oxim  $C_8H_{17}ON$  788.

Ketone  $C_nH_{2n-2}O$ .

Allylacetone 788.  
 Oxim des Allylacetons 788.  
 Derivate des  $\beta$ -Methylpentanons 1245.  
 Mesityloxyd  $C_6H_{10}O$  789, 1111.  
 $\alpha$ -Mesityloxydioxim 790.  
 Nitrimin aus Mesityloxydioxim  
 $C_6H_{10}O_2N_2$  790.  
 Acetylchlorplatin  $C_6H_{10}OPtCl_2$  789.  
 Chlormesityloxyd  $C_6H_8OCl$  789.  
 Chlormesityloxyddichlorid  $C_6H_8OCl_2$   
 789.  
 Mesityloxyddichlorid  $C_6H_{10}OCl_2$  789.  
 Brommesityloxyd  $C_6H_8OBr$  789.  
 Brommesityloxyddibromid  $C_6H_8OBr_2$   
 789.  
 Methoxymesityloxyd  $C_7H_{12}O_2$  789.  
 Acetoxymesityloxyd  $C_8H_{12}O_3$  789.  
 $\alpha$ -Methylcyklopentanon  $C_5H_{10}O$  792.  
 Cyklo- $\beta$ -methylpentanon 783.  
 Methyl-2-hepten-4-on-6 ( $\alpha$ -Isomethyl-  
 heptenon) 790.  
 Semicarbazone des  $\alpha$ -Isomethylheptenons  
 $C_8H_{12}ON_2$  790.  
 Disemicarbazone des  $\alpha$ -Isomethylheptenons  
 $C_{10}H_{22}O_2N_4$  790.  
 Keton  $C_{21}H_{40}O$  685.

Ketone  $C_nH_{2n-4}O$  und  
 $C_nH_{2n-6}O$ .

Acetylönanthyliden  $C_9H_{14}O$  791.  
 Campherphoron  $C_9H_{14}O$  792.  
 Hydratoxim des Campherphorons  
 $C_9H_{12}O_2N$  792.  
 Tribromid des Campherphorons 792.  
 Camphenylon  $C_9H_{14}O$  793, 794.  
 Camphenylonoxim  $C_9H_{13}ON$  794.  
 Keton  $C_{10}H_{16}O$  588, 1324.  
 Laurenon  $C_8H_{12}O$  654.  
 Laurenonoxim  $C_8H_{11}ON$  654.  
 Laurenonoxaminoxim  $C_8H_{11}O_2N_2$  654.  
 Pseudojonon  $C_{10}H_{16}O$  774, 1249.  
 Pseudojononsemicarbazone 774.

Ketone  $C_nH_{2n-2}O_2$ .

Diacetyl 785, 1326.  
 Diacetyldioxim, Verb. mit Pyridin 1241,  
 1266.  
 Verb. des Diacetyldioxims mit Äthylen-  
 glycol  $C_4H_8O_2N_2 + \frac{1}{2} C_2H_6O_2$  1241,  
 1266.  
 Diacetylderivat des Dioxims vom Di-  
 acetyl  $C_8H_{12}O_4N_2$  785.  
 2, 2, 3, 3-Tetrathioäthylbutan (Diacetyl-  
 dimercaptol)  $C_{12}H_{20}S_4$  796.

2, 2-Dithioäthylpentan-3-on (Acetyl-  
 propionylmonomercaptol)  $C_9H_{16}OS_2$   
 796.

Acetylacetone 531, 785, 1265, 1457.  
 Aluminiumacetylacetone  $Al(C_5H_7O_2)_3$   
 398.  
 Indiumacetylacetone 466.  
 Acetylacetone-mercaptol  $C_8H_{16}OS_2$  1265.  
 2, 2, 4, 4-Tetrathioäthylpentan (Acetyl-  
 acetondimercaptol)  $C_{10}H_{20}S_4$  796.  
 2-Dithioäthyl-3-methylpentan-4-on  
 (Methylacetylacetone-mercaptol)  
 $C_{10}H_{20}OS_2$  796.  
 Diacetylderivat des Dioxims vom  
 Acetylbutyryl  $C_{10}H_{16}O_4N_2$  785.  
 Acetylisobutyryl  $C_8H_{16}O_2$  789.  
 Acetonylacetone  $C_8H_{16}O_2$  531, 715, 795,  
 869.  
 2, 2, 5, 5-Tetrathioäthylhexan (Acetyl-  
 acetondimercaptol)  $C_{14}H_{28}S_4$   
 797.  
 1, 5-Hexandion 785.  
 Isobutyrylacetone  $C_7H_{12}O_2$  795.  
 Diacetylderivat des Dioxims vom  
 Acetylisovaleryl  $C_{11}H_{20}O_4N_2$  785.  
 2, 7-Octandion  $C_8H_{14}O_2$  785.  
 Dioxim des Diisobutyryls  $C_8H_{16}O_2N_2$   
 788.  
 Diacetylderivat des Dioxims vom  
 Acetylcaproyl  $C_{12}H_{22}O_4N_2$  785.  
 2-Methyl-3, 3, 6, 6-tetrathioäthylheptan  
 (Dimethylacetylacetondimercaptol)  
 $C_{16}H_{30}S_4$  797.  
 Acetylcaproylmethan  $C_8H_{16}O_2$  791,  
 792.  
 Bis-Isonitrosocyklopentadien  $C_{10}H_{10}O_2N_2$   
 563.

## Triketone.

Diacetylacetone 1510.  
 Dimethyldiacetylacetone  $C_9H_{14}O_3$  1510.  
 Äthyldiacetylacetone  $C_8H_{14}O_3$  1511.

## Sulfone.

Methylendiäthylsulfon  $C_5H_{12}O_2S_2$  798.  
 Äthylendiäthylsulfon  $C_6H_{14}O_2S_2$  798.  
 Oxäthylsulfonmethylen-sulfinsäure  
 $C_3H_6O_2S_2$  797.  
 Sulfonal 796.  
 Trional 796.  
 Tetronal 796.  
 2, 2, 3, 3-Tetraäthylsulfonbutan (Di-  
 acetyltetrasulfon)  $C_{12}H_{26}O_2S_4$  796.  
 2, 2-Diäthylsulfonpentan-3-on (Acetyl-  
 propionyl-disulfon)  $C_9H_{16}O_2S_2$  796.  
 2, 2-Diäthylsulfon-4-methylpentan-3-on  
 (Acetylisobutyryl-disulfon)  $C_{10}H_{20}O_2S_2$   
 796.

- 2, 2, 4, 4-Tetraäthylsulfonpentan  
(Acetylacetontetrasulfon)  $C_{15}H_{28}O_8S_4$   
796.
- 2-Diäthylsulfon-3-methylpentan-4-ol  
(Methylacetylacetontetrasulfon)  
 $C_{10}H_{20}O_8S_4$  797.
- 2, 2, 5, 5-Tetraäthylsulfonhexan (Aceto-  
nylacetylacetontetrasulfon)  $C_{14}H_{26}O_8S_4$   
797.
- 2-Methyl-3, 3, 6, 6-tetraäthylsulfonhep-  
tan (Dimethylacetylacetontetra-  
sulfon)  $C_{14}H_{24}O_8S_4$  797.
- Trimethylendisulfon 797.
- Ditrimethylentetrasulfon  $C_8H_{16}O_8S_4$   
797.
- Tetramethylendisulfon 797.
- 2, 2-Dimethyltetramethylendisulfon 797.
- 2, 2-Diäthyltetramethylendisulfon 797.
- Tetraäthyltetrasulfon  $C_{11}H_{22}O_8S_4$  797.
- Dibromtetraäthyltetrasulfon  
 $C_{11}H_{22}O_8S_4Br_2$  797.
- Tetrapropyltetrasulfon  $C_{15}H_{32}O_8S_4$  797.
- Tetraisopropyltetrasulfon  $C_{15}H_{32}O_8S_4$   
797.

### Kohlehydrate.

Erythrulose  $C_4H_8O_4$  804.

### Kohlehydrate $C_5H_{10}O_5$ .

- Pentosen 805.
- Pentosane 850, 1441.
- Methylpentosane 1441.
- Furfuroide 806.
- Arabinose 798, 807, 838, 839.
- l-Arabinose 806, 811.
- d-Arabinose 813.
- Harpentose = i-racem. Arabinose  
 $C_5H_{10}O_5$  806.
- Baryumdiarabinoxylat 807.
- Strontiumdiarabinoxylat 807.
- l-Arabinoseamylmercaptan  $C_{15}H_{32}O_5S_2$   
806.
- Amylmercaptan der i-racem. Arabinose  
 $C_{15}H_{32}O_5S_2$  806.
- Xylose 798, 801, 806, 807, 839.
- d-Xylose  $C_5H_{10}O_5$  713.
- l-Xylose 806, 811.
- dl-Xylose  $C_5H_{10}O_5$  713.
- Xylosoxim 592.
- Strontiumdixylosat 806.
- Calciumdixylosat 807.
- Methyllyxosid 813.
- d-Lyxose 813.
- Rhamnose 798, 807, 809, 811, 1397.
- Rhamnoson 798.
- Fucose 811, 839.
- Methylpentosen 1386.
- Rhodoose (Methylpentose) 805.
- Äthylverb. der Methylpentose 805.
- Baryumdipentosat  $C_{10}H_{20}O_7Ba$  805.

### Glucosegruppe $C_6H_{12}O_6$ .

- Glucosidenzucker 1386.
- Zucker 1379.
- Mannose 815, 816, 817, 818, 844, 1397.
- d-Glucose (Traubenzucker) 50, 520, 759,  
799, 800, 802, 803, 809, 810, 811, 892,  
893, 894, 1424, 1610, 1720.
- Invertzucker 597, 759, 802.
- Reduzierender Zucker 598.
- Osone 798.
- Glucoson 798.
- Acetobromglucose  $C_{14}H_{18}O_8Br$  812.
- $\beta$ -Methylglycosid 807, 808.
- Tetraacetyl- $\beta$ -methylglucosid 812.
- Tetraacetyläthylglucosid 812.
- Pentaacetylglucose 812.
- l-Gulose 813.
- Galactose 801, 808, 809, 811, 813, 815,  
816, 817, 818, 838.
- d-Fructose (Lävulose) 597, 801, 809,  
810, 811, 812, 815.
- Fructose-Chlorcalcium  $(O_6H_{12}O_6)_2CaCl_2$   
. 2  $H_2O$  . 2  $H_2O$  812.
- Fructose-Bromcalcium  $C_6H_{12}O_6 \cdot CaBr_2$   
. 4  $H_2O$  812.
- Fructose-Jodcalcium  $(C_6H_{12}O_6)_2CaJ_2$   
. 2  $H_2O$  812.
- Fructose-Chlorstrontium  $(O_6H_{12}O_6)_2$   
.  $SrCl_2$  . 3  $H_2O$  812.
- Fructose-Bromstrontium  $(C_6H_{12}O_6)_2$   
.  $SrBr_2$  . 3  $H_2O$  812.
- Fructose-Jodstrontium  $(C_6H_{12}O_6)_2$   
.  $(SrJ_2)_2$  . 4  $H_2O$  812.
- Fructose-Jodbaryum  $(C_6H_{12}O_6)_2BaJ_2$   
. 2  $H_2O$  812.
- Formose 807.
- Methose 807.
- $\alpha$ - und  $\beta$ -Acrose 780, 808.
- Sorbose 814, 815.
- i-Sorbose 814.
- l-Sorbose ( $\psi$ -Tagatose) 813, 814.
- d-Sorbose 813, 814.
- Methyl-l-sorbosid 813.

### Zuckerarten $C_{12}H_{22}O_{11}$ .

- Maltose 801, 811, 818.
- Milchzucker (Lactose) 801, 802, 803,  
811, 813, 826.
- Galactoarabinose 813.
- Rohrzucker (Saccharose) 17, 18, 534,  
597, 758, 759, 800, 801, 803, 810, 818,  
819, 820, 821, 823, 824, 825, 826.
- Karamel 851, 801.
- Bleisaccharat 824.
- Astragalose 808.
- Strophantobiose 1397.
- Methylstrophantobiosid (Strophanto-  
biose-Methyläther)  $C_{15}H_{24}O_{10}$  1396,  
1397.

## Polysaccharide.

Polysaccharide 815, 818.  
 Raffinose 818, 826, 827.  
 Gentianose 819.  
 Rhamninose 827.  
 Rhamninotrioxsäure 827.  
 Trehalose 828.

Cellulosegruppe  $C_6H_{10}O_5$ .

Cellulose 838, 839, 840, 841, 842, 843, 845, 846, 847, 848, 849, 1539, 1671.  
 Hemicellulose 842.  
 Hydrocellulose 840.  
 Kupferhydroxydcellulose 843.  
 Ligninsulfosäure 848.  
 Ligninsulfosaures Natrium 848.  
 Ligninsulfosaurer Kalk 848.  
 Nitrocellulose 535, 843, 848, 849.  
 Celluloseester 843.  
 Acetylderivate der Cellulose 843.  
 Triacetylcellulose 844.  
 Tetraacetylcellulose 843.  
 Cellulosephenylacetat 843.  
 Celluloseacetbutyrat 843.  
 Cellulosebuttersäureester 843.  
 Cellulosepalmitat 843.  
 Celluloseanulfoocarbonat 843.  
 Künstliche Seide 843.  
 Viscoidseide 843.  
 Viscose 846.  
 Celluloid 850.  
 Oxycellulose 843, 844, 849.  
 Triacetyloxycellulose 844.  
 Nitrierte Oxycellulose 849.  
 Mannocellulose 844, 845.

## Stärke.

Stärke 823, 828, 829, 830, 831.  
 Jodstärke 829.  
 Dextrin 759, 811, 836, 837, 839, 840.  
 Diastase-Achroodextrin 836.  
 Achroodextrin 837.  
 Glycogen 832, 833, 834, 835, 836.

## Gummiarten.

Mannan 816, 818.  
 Mannogalactan 815, 817.  
 Lävulomannan 815.  
 Galactan 816, 818.  
 Bassorin 838.  
 Oxybassorinkalium 838.  
 Tragant 838, 839, 840.  
 Karamelan 851.

## Basen mit einem Atom Stickstoff.

Basen  $C_nH_{2n+3}N$ .

Amine 851, 853, 854.  
 Primäre Aminbasen 851.

Sekundäre Amine 851, 852, 853.

Tertiäre Amine 854.

Methylamin 482, 852.

Methylaminbromtellurat  $(CH_3NH_2)_2$   
 Te Br, 226.

Methylaminchlortellurat  $(CH_3NH_2)_2$   
 Te Cl, 227.

Dimethylamin 852, 1452.

Trimethylamin 482, 1432.

Trimethylaminbromtellurat

$[(CH_3)_3NH]_2$  Te Br, 227.

Au-Doppelsalz des salzsauren Trimethylamins 1432.

Pt-Doppelsalz des salzsauren Trimethylamins  $[N(CH_3)_3] \cdot H_2PtCl_6$  1432.

Äthylamin 852.

Äthylaminchlortellurat  $(C_2H_5 \cdot NH_2)_2$   
 Te Cl, 227.

Äthylaminbromtellurat  $(C_2H_5 \cdot NH_2)_2$   
 Te Br, 227.

Thalliumchloridtrimonoäthylaminchlorid  $TlCl_3 \cdot 3(C_2H_5 \cdot NH_2 \cdot HCl)$  382.

Cholin 1424.

Diäthylamin 852.

Thalliumchloriddiäthylaminchlorid  
 $TlCl_3 \cdot 2[(C_2H_5)_2NH \cdot HCl]$  382.

Triäthylamin 587, 1241.

Triäthylloxamin 857.

Triäthylaminoxyd  $C_6H_{15}ON$  857.

Propylamin 852.

$\beta$ -Brompropylaminbromhydrat 865.

Dipropylamin 852.

Dipropylsulfaminsäure  $C_6H_{15}O_2NS$  854.

Methyldipropylamin 855.

Äthyldipropylamin 855.

Tripropylamin 855.

Tripropylaminoxyd. Pikrat  $C_{15}H_{24}O_6N_3$  854.

2-Amino-3-brombutan  $C_4H_{10}NBr$  865.

Isobutylamin 852.

Diisobutylamin 852.

Isobutyläthylmethylpropylammoniumchlorid 524.

Isoamylamin 852.

Diisoamylamin 852.

Äthyl-sek.-amylamin 611.

Äthyltertiäramylamin 611.

Base  $C_8H_{19}N$  789.

Propyl-sek.-hexylamin 612.

Heptylamin 759, 760, 852.

Äthyl-sek.-heptylamin 611.

Amidoisoeptan  $C_7H_{17}N$  537.

Basen  $C_nH_{2n+1}N$ .

Vinylamin (Dimethylenimin) 854, 856.

Butallylmethylcarbinamin  $C_8H_{18}N$  789.

Dihydroisolaureonamin  $C_8H_{19}N$ . Chlorhydrat  $C_8H_{19}N \cdot HCl$  und andere Salze 858.

Acetylverb. des Dihydroisolaureonamins  
 $C_{11}H_{21}ON$  858.

Homodihydroisolaureonamin  $C_{10}H_{21}N$  850.  
 Äthylidihydroisolaureonamin  $C_{11}H_{23}N$  858.  
 Nitroverb. des Äthylidihydroisolaureonamins  $C_{11}H_{23}ON_2$  858.  
 Undecenylamin  $C_{11}H_{23}N$  644.  
 Diäthylidihydroisolaureonamin  $C_{13}H_{27}N$  859.  
 Elaidinamin  $C_{18}H_{37}N$  644.  
 Elaidinaminchlorhydrat  $C_{18}H_{35}NCl$  644.  
 Brassidinamin  $C_{25}H_{43}N$  644.  
 Brassidinaminchlorhydrat  $C_{25}H_{41}NCl$  644.

#### Basen $C_nH_{2n-1}N$ .

Aminoinfracamphenol  $C_8H_{15}NH_2$  648.  
 $\alpha$ -Aminocamphenol  $C_8H_{17}N$  648.  
 $\alpha$ -Camphocenamin  $C_8H_{17}N$  794.  
 $\beta$ -Camphocenamin 794.  
 Amidotetradecylacetylen  $C_{16}H_{31}N$  563.

#### Hydroxylamine.

$\beta$ -Diäthylhydroxylamin  $C_4H_{11}NO$  608, 856.  
 Triäthylhydroxylammoniumjodid  $C_6H_{15}ONJ$  856.  
 $\beta$ -Äthylpropylhydroxylamin  $C_5H_{13}ON$  612.  
 $\beta$ -Dipropylhydroxylamin  $C_6H_{15}ON$  609, 854.  
 $\beta$ -Äthyl-*sek.*-butylhydroxylamin 610.  
 $\beta$ -Äthyl-*sek.*-amylhydroxylamin 610.  
 $\beta$ -Propyl-*sek.*-amylhydroxylamin 612.  
 $\beta$ -Äthyl-*tert.*-amylhydroxylamin 611.  
 $\beta$ -Propyl-*sek.*-hexylhydroxylamin 612.  
 $\beta$ -Propyl-*tert.*-hexylhydroxylamin 613.  
 $\beta$ -Äthyl-*sek.*-heptylhydroxylamin 611.  
 $\beta$ -Tertiärheptylhydroxylamin 613.

#### Basen mit zwei Atomen Stickstoff.

##### Basen $C_nH_{2n+4}N_2$ .

Primäre Diamine 859.  
 Methylendiaminplatinchlorür 517.  
 Äthylendiamin 425, 907, 1577.  
 Triäthylendiaminchromchlorid  $C_6H_{14}N_2CrCl_2$  907.  
 Triäthylendiaminchromichlorid  $(Cr.en)_2Cl_2 \cdot 3\frac{1}{2}H_2O$  445.  
 Triäthylendiaminchromikobaltit 445.  
 Triäthylendiaminchrombromid 445.  
 Triäthylendiaminchromjodid 445.  
 Triäthylendiaminchromirhodanid  $(Cr.en)_2(SCN)_2 + H_2O$  445.  
 Hexacyanochromisauris Triäthylendiaminchrom  $(Cr.en)_2[Cr(CCN)_6] + 2H_2O$  445.

Triäthylendiaminchrominitrat  $(Cr.en)_2(NO_3)_2$  445.  
 Triäthylendiaminchromibichromat  $(Cr.en)_2(Cr_2O_7)_2 + 2H_2O$  445.  
 Triäthylendiaminchromisulfat 445.  
 Tripropylendiaminchromjodid  $[Cr(C_3H_7N_2H_4)_2]J_2 + H_2O$  446.  
 1,3-Diaminopropan 860.  
 Salzsaures Trimethylendiamin 861.  
 1,3-Diaminobutan  $C_4H_{12}N_2$  897.  
 Putrescin ( $\alpha, \delta$ -Tetramethylendiamin) 874.  
 Cadaverin ( $\alpha, \epsilon$ -Diaminopentamethylen) 874.  
 Trimethylenäthylendiamin 859.  
 1,6-Diaminohexan  $C_6H_{16}N_2$  860, 861.  
 Salzsaures 1,6-diaminohexan  $C_6H_{16}N_2Cl_2$  861.  
 Diacetyl-1,6-diaminohexan  $C_{11}H_{26}O_2N_2$  862.  
 Octomethylendiamin (1,8-Diaminooctan)  $C_8H_{20}N_2$  862, 863.  
 Salzsaures Octomethylendiamin  $C_8H_{20}N_2 \cdot 2HCl$  863.

#### Basen mit mehr als zwei Atomen Stickstoff.

Guanidin 882.  
 Salzsaures Triaminopropan  $C_3H_9(NH_2)_3 \cdot 3HCl + H_2O$  864.  
 1,2,3-Triaminopropan  $C_3H_9N_3$  863, 864.  
 Hexamethylentetramin 632, 768.  
 Additionsprodukt von Hexamethylentetramin und Chloressigsäuremethyl-ester  $C_6H_{12}N_4 \cdot CH_2Cl \cdot CO_2CH_3$  633.

#### Aminoalkohole.

Äthanolamin  $C_2H_7ON$  864, 865.  
 Biprimäres Propanolamin  $C_3H_7ON$  864.  
 Aminopropanol-(2,1) 864.  
 Aminoisopropylalkohol  $C_3H_7ON$  864.  
 Isopropanolamin  $C_3H_7ON$  864, 865.  
 Pt-Salz des Aminoisopropylalkohols  $(C_3H_7NO)_2 \cdot H_2PtCl_6$  865.  
 Normales biprimäres Butanolamin  $C_4H_{11}ON$  864, 865.  
 Normales bisekundäres Butanolamin  $C_4H_{11}ON$  864.  
 Aminobutanol-(2,3)  $C_4H_{11}ON$  864, 865.  
 Pt-Salz des 2-Amino-3-butanols  $(C_4H_{11}NO)_2 \cdot H_2PtCl_6$  865.  
 Aminoglycole (Propanol-1-amine) 866.  
 Triäthyl- $\beta, \gamma$ -dioxypropylammoniumchlorid  $C_6H_{22}O_2N$  587.  
 Tripropyl- $\beta, \gamma$ -dioxypropylammoniumchlorid  $C_9H_{25}O_2NCl$  587.  
 Jodhydrat des tertiären Isobutylglyceramins  $C_4H_{11}O_3NJ$  533.



Chlorhydrat des tertiären Isobutylglycerylamins  $C_8H_{18}O_3NCl$  533.  
 Hexamethylentriperoxyddiamin (Hexaoxymethylendiamin)  $C_6H_{12}O_6N_2$  529.  
 Amidozucker 1680.  
 Chitosamin 815.  
 Galactosamin 1679, 1680.  
 Dibromtriäcetonamin 1450.  
 Bromderivat des Dibromtriäcetonamins 1451.  
 Iminotriäcetonamin 1451.

## Aminosäuren.

Derivate der Säuren  $C_nH_{2n}O_2$ .

Amidofettsäuren 866, 867, 868.  
 $\delta$ -Amidosäuren 782.  
 $\epsilon$ -Amidosäuren 782.  
 $\zeta$ -Amidosäuren 782.  
 Glycocol 520, 870, 871.  
 Glycocoläthylester 869.  
 HCl-Glycocollester 633, 911.  
 HBr-Glycocoläthylester 633.  
 Acetessigester-Glycocollester  $C_{10}H_{17}O_4N$  869.  
 Acetylaceton-Glycocollester  $C_9H_{15}O_3N$  869.  
 Glycocolamidocarbonsäureester 870.  
 Sarcosinäthylester  $C_6H_{11}O_2N$  870.  
 Alanin 520, 523.  
 Alaninäthylester  $C_6H_{11}NO_2$  869.  
 Lactimid aus Alaninäthylester 869.  
 $\alpha$ -Acetaminopropionsäure  $C_6H_9O_2N$  656, 871.  
 Salze der  $\alpha$ -Acetaminopropionsäure 657.  
 Salzsaure  $\alpha$ -Acetaminopropionsäure  $C_6H_9NO_3 \cdot HCl$  657.  
 Acetaminopropionsäure-Äthylester  $C_8H_{13}NO_3 \cdot C_2H_5$  657.  
 $\alpha$ -Aminobuttersäure 787.  
 i,  $\alpha$ -Aminobuttersäure 1157.  
 d,  $\alpha$ -Aminobuttersäure  $C_4H_7O_2N$  1158.  
 l,  $\alpha$ -Aminobuttersäure 1158.  
 $\alpha$ -Aminobuttersäureäthylester  $C_6H_{13}O_2N$  869.  
 $\beta$ -Aminobuttersäureester 869.  
 $\gamma$ -Aminobuttersäureanhydrid 869.  
 $\gamma$ -Aminobuttersäureester  $C_6H_{11}O_2NCl$  1456.  
 $\delta$ -Amidovaleriansäure 783.  
 $\alpha, \delta$ -Diaminovaleriansäure, Dibenzoylverb.  $C_{19}H_{26}N_2O_4$  872, 873.  
 Ornithin 872, 874.  
 Amidocaprinsäure 783.  
 $\alpha$ -Amino-n-capronsäure (Leucin) 841, 870, 1005, 1672.  
 Leucinäthylester  $C_9H_{17}O_2N$  870.  
 Äthylester der inaktiven  $\alpha$ -Aminocaprinsäure  $C_8H_{17}O_2N$  870.  
 Synthetisches l-Leucin 871.

l-Leucinäthylester 870.  
 Inaktives Acetylleucin  $C_8H_{15}O_2N$  870.  
 $\epsilon$ -Amidonormalcapronsäure ( $\epsilon$ -Leucin)  $C_8H_{15}O_2N$  783.  
 Amidosäure aus  $\alpha$ -Isoxim  $C_7H_{15}O_2N$  788.  
 Amidosäure aus  $\beta$ -Isoxim  $C_7H_{15}O_2N$  788.  
 Lactam der  $\epsilon$ -Amidonormalcapronsäure 783.  
 Hexonbasen 874, 1667, 1672.  
 Lysin ( $\alpha, \epsilon$ -Diaminocaprinsäure) 874, 1668.  
 $\zeta$ -Amido-n-heptylsäure (Amidoönanthylsäure)  $C_7H_{17}O_2N$  784.  
 Amidodecylsäure  $C_{10}H_{21}O_2N$ , Benzoylverb. 784.

## Aminoderivate der Säuren $C_nH_{2n-2}O_2$ .

Aminocrotonsäureester 1034.  
 $\beta$ -Aminocrotonsäureester 871.  
 Bromaminocrotonsäureester  $C_6H_9O_2NBr$  872.  
 Amidodimethylacrylsäureester  $C_7H_{13}O_2N$  641.  
 Ureodimethylacrylsäureester  $C_6H_{11}O_2N$  641.  
 Dihydroaminocampholitsäure  $C_9H_{17}O_2N$  646.  
 Aminolauronsäure  $C_9H_{17}NO_2$  908.

## Aminoderivate der Säuren mit drei Atomen Sauerstoff.

Cystin 875, 876, 877, 892.  
 Encystinat 876.

## Aminoderivate der Säuren mit vier und mehr Atomen Sauerstoff.

Substituierte Polyasparagine 874.  
 Aktiver Asparaginsäurediäthylester  $C_8H_{15}O_4N$  870.  
 Diamylaminooctaspartid  $C_{22}H_{36}N_2O_{17}$ , 2  $C_5H_{11}N$  275.  
 Hexaamylaminooctaspartid  $C_{32}H_{56}N_2O_{17}$ , 6  $C_5H_{11}N$  875.  
 Heptaamylaminooctaspartid  $C_{32}H_{56}N_2O_{17}$ , 7  $C_5H_{11}N$  875.  
 Polyaspartamide 874.  
 Dispartid-diaspartsäure 874.  
 Octaspartidtriamid  $C_{32}H_{56}N_3O_{17} \cdot 3NH_3$  874.  
 Glutaminsäure 826, 1005.  
 Aktiver Glutaminsäurediäthylester  $C_8H_{17}O_4N$  870.  
 Aminodimethylbernsteinsäure  $C_6H_{11}O_4N$  685.

- Aminodimethylbernsteinsäureanhydrid  $C_6H_8O_2N$  685.  
 2-Aminohexen-(2)-on-(5)-dicarbonsäure-  
 äthylester-(3, 4) 1450.  
 4-Methyl-2-aminohepten-2-on-6-dicarbonsäureester-(3, 5)  $C_{14}H_{22}O_6N$  697.

## Cyansäuren.

Cyanderivate der Säuren mit  
 zwei Atomen Sauerstoff.

- Cyanessigsäures  $Na$   $C_2H_3O_2NNa$  538, 678.  
 Cyanessigsäureäthylester 678, 879, 1609.  
 Natriumcyanessigester 1208.  
 Cyanacetylguanidin 882.  
 Äthylnatriumcyanacetat  $C_4H_5O_2Na$  678, 878.  
 Äthylnatriummethylecyanacetat  $C_4H_5O_2NNa$  679, 878.  
 $\alpha$ -Cyanäthylisopropyllessigsäure-Äthylester  $C_{10}H_{17}O_2$  678.  
 $\gamma$ -Cyan- $\alpha$ -methylbuttersäure-Äthylester  $C_8H_{11}O_2N$  682.  
 $\gamma$ -Cyan- $\beta$ -methylbuttersäure-Äthylester  $C_8H_{11}O_2$  682.  
 $\gamma$ -Cyan- $\beta$ -dimethylbuttersäure-Äthylester  $C_{10}H_{17}O_2$  679.  
 $\gamma$ -Cyantrimethylbuttersäureester  $C_{10}H_{17}O_2N$  878.  
 $\gamma$ -Cyan- $\beta$ -isopropylbuttersäure-Äthylester  $C_{10}H_{17}O_2N$  681.  
 $\beta$ -Amido- $\alpha$ -cyanocrotonsäureester 879.  
 Dimethylmethylencyanessigester  $C_6H_8NO_2$   $\cdot C_2H_5$  879.  
 Citralidencyanessigsäure a 774, 1235.  
 Citralidencyanessigsäure b  $C_{15}H_{17}NO_2$  774, 1235.

Cyanderivate der Säuren mit  
 drei Atomen Sauerstoff.

- Dicyanmethylacetessigester 533.  
 $\beta$ -Äthoxy- $\alpha$ -cyanocrotonsäureester  $CH_3 \cdot C(OCH_2CH_3) : C(CN) \cdot CO_2C_2H_5$  879.  
 $\beta$ -Propyloxy- $\alpha$ -cyanocrotonsäureester  $C_{10}H_{15}NO_2$  879.  
 $\beta$ -Isobutyloxy- $\alpha$ -cyanocrotonsäureester  $C_{11}H_{17}NO_2$  879.

Cyanderivate der Säuren mit  
 vier Atomen Sauerstoff.

- Dicyanbernsteinsäure-Diäthylester  $C_{10}H_{12}O_4$  679.  
 $\beta$ -Propylcyanbernsteinsäure-Diäthylester  $C_{12}H_{14}O_4N$  683.  
 $\beta$ -Isopropylcyanbernsteinsäure-Diäthylester  $C_{12}H_{14}O_4N$  682.  
 $\beta$ -Isobutylcyanbernsteinsäure-Diäthylester  $C_{13}H_{16}O_4N$  684.

- $\beta$ -Methyl- $\alpha$ -propylcyanbernsteinsäure-Diäthylester  $C_{13}H_{16}O_4N$  684.  
 $\beta$ -Methyl- $\alpha$ -isobutylcyanbernsteinsäure-Diäthylester 684.  
 $\alpha, \beta$ -Dipropylcyanbernsteinsäure  $C_{11}H_{17}O_4N$  683.  
 $\alpha, \beta$ -Dipropylcyanbernsteinsäure-Diäthylester  $C_{11}H_{17}O_4N$  683.  
 $\alpha, \beta$ -Diisopropylcyanbernsteinsäure-Diäthylester 683.  
 $\alpha$ -Propyl- $\beta$ -isopropylcyanbernsteinsäure-Diäthylester 683.  
 $\alpha, \beta$ -Diisobutylcyanbernsteinsäure-Diäthylester  $C_{17}H_{20}O_4N$  684.  
 $\alpha$ -Cyan- $\alpha, \alpha'$ -dimethylglutarsäure-Diäthylester  $C_{10}H_{16}O_4N$  682.  
 $\alpha$ -Cyan- $\beta$ -isopropylglutarsäure-Diäthylester  $C_{10}H_{16}O_4N$  681.  
 $\alpha$ -Cyan- $\alpha$ -methyl- $\beta$ -isopropylglutarsäure-Diäthylester  $C_{14}H_{20}O_4N$  681.  
 $\alpha$ -Cyan- $\alpha, \alpha', \beta, \beta$ -tetramethylglutarsäure-Diäthylester  $C_{14}H_{20}O_4N$  679.  
 1, 1-Methylpropyl-2, 3-dicyantrimethylendicarbonsäure  $C_{11}H_{12}N_4O_4$  879.  
 Dimethylmethylenidencyanessigester  $C_6H_8N_2O_4(C_2H_5)_2$  879.

Cyanderivate der Säuren mit  
 mehr als vier Atomen Sauerstoff.

- Cyanacetondicarbonsäureester 693.  
 3, 4-Dioxy-3, 4-dicyanhexandisäureäthylester  $C_{11}H_{10}O_6N_2$  880.  
 Salz des Ketipinsäuredicyanhydrins  $C_8H_8O_6N_2K_2$  880.  
 $\alpha, \alpha$ -Dimethyl- $\beta$ -cyantricarbaldehydsäureester  $C_8H_8O_6Ae_2N$  711.

## Säureamide.

Amide der Säuren  $C_nH_{2n}O_2$ .

- Formamid 629, 630.  
 Formhydroxamsäure 986.  
 Formhydroxamoximidialkyläther 986.  
 1-Erythroseacetamid 592.  
 Tetraacetylhydrazid  $C_8H_{12}O_4N_2$  884.  
 Ohloracetamid 881.  
 Dichloracetamid 671.  
 Chlorbromacetamid 672.  
 Isorhodanacetamid (Sulfocyanacetamid)  $C_2H_3ON_2S$  881.  
 Cyanacetylguanidin  $C_6H_8ON_2$  906.  
 Dichlorcyanacetamid  $C_2H_3ON_2Cl_2$  931.  
 Dibromcyanacetamid 931.  
 Acetaminopropionsäureamid 657.  
 Valeriansäureamid  $C_7H_{11}ON$  636.  
 Äthylisopropylacetamid  $C_7H_{11}ON$  678.

## Amide ungesättigter Säuren.

### Amid der Dimethylheptensäure

$C_6H_{17}ON$  908.

### Amid der Pinocampfolensäure 1324.

Undecylensäureamid  $C_{11}H_{21}ON$  644.

Undecenylamidoxim  $C_{11}H_{23}ON_2$  644.

Ölsäureamid  $C_{18}H_{33}ON$  644.

Elaidinamid  $C_{18}H_{33}ON$  644.

Brassidinsäureamid  $C_{22}H_{43}ON$  644.

Erucasäureamid 644.

Tetradecylpropiolamid  $C_{17}H_{31}ON$ . Benzoylderivat  $C_{24}H_{39}O_2N$  563.

## Amide der Säuren $C_nH_{2n}O_2$ .

### Amide der Kohlensäure.

Carbaminsäureester sekundärer Alkohole 881.

Urethan 520, 882, 900, 1042.

Trimethylenäthylurethan  $C_6H_{13}O_2N_2$  860.

Glyceryltriäthylurethan  $C_{12}H_{25}O_5N_3$  864.

Hexamethylenäthylurethan

$C_{12}H_{24}O_4N_2$  861.

Octomethylenäthylurethan

$C_{12}H_{24}O_4N_2$  863.

Octomethylenäthylurethan  $C_{14}H_{28}O_4N_2$  863.

Octomethylenäthylurethan  $C_{14}H_{28}O_4N_2$  863.

Urethan des Dihydroisolaurenamins

$C_{12}H_{23}O_2N$  858.

Isorhodanäthylurethan 881.

Rhodanäthylurethan 881.

Thioncarbaminsäureester  $C_6H_7ONS$  1659.

Thioncarbaminsäureisoamylester 1660.

Thioncarbazinsäureester 1657.

Thiolcarbaminsäure-Methylester

$C_6H_9O_2N_2S$  1142.

Thiolcarbaminsäure-Äthylester 1142.

Thiolcarbaminsäure-Trimethylester

$C_6H_{10}O_2N_2S$  1142.

Acetylthiolcarbaminsäurer Methylester

$C_6H_7O_2NS$  1141.

Acetylthioncarbaminsäurer Methylester

$C_6H_7O_2NS$  1141.

Acetylthioncarbaminsäurer Äthylester

$C_6H_9O_2NS$  1141.

Thiocarbat des Trimethylenäthylendiamins

$C_6H_{12}N_2S$  860.

N-Dimethylthioncarbaminsäurer Äthylester

$C_6H_{11}ONS$  1037.

Carbaminthioglycolsäure  $C_6H_5O_2NS$  1659.

Harnstoff 520, 799, 882, 883, 889, 900, 928, 1140.

Semicarbazidcarbonsäures Ammon

$C_6H_9O_2N_2$  1230.

Hydrazodicarbid 1230.

Jahresber. f. Chemie für 1900.

## Diamidocarbimidthioglycolsäure

$C_6H_7O_2N_2S$  1558.

Methylisoharnstoff  $C_2H_5ON_2$  882.

Äthylisoharnstoff  $C_2H_5ON_2$  882.

Monoformylharnstoff 629.

Cyanacetylharnstoff  $C_4H_5O_2N_2$  907.

Hydantoin 882.

Hydantoinensäureräthylester  $C_6H_{10}O_3N_2$  882.

Carbamidodiessigester

$CO(NH \cdot CH_2CO_2C_2H_5)_2$  869.

Cyanacetylmethylharnstoff  $C_5H_7O_2N_2$  901.

Trimethylenharnstoff  $C_4H_9ON_2$  861, 897.

Methyltrimethylenharnstoff  $C_5H_{10}ON_2$  897.

Diglycerylharnstoff

$CO[NH \cdot C_2H_5(NH)_2CO]_2$  864.

Hexamethylenharnstoff  $C_7H_{11}ON_2$  861.

Symmetrischer Dihexamethylenäthylurethanharnstoff

$C_{11}H_{23}O_4N_4$  861.

Harnstoff aus Trimethylenäthylendiamin

$C_7H_{11}O_2N_4$  859.

Octomethylenharnstoff  $C_9H_{15}ON_2$  862.

Symmetrischer Dioctamethylenäthylurethanharnstoff

$C_{22}H_{45}O_4N_4$  862.

Harnstoff des Dihydroisolaurenamins

$C_{10}H_{20}ON_2$  858.

Carboxäthylsemicarbazinopropionsäureräthylester

$C_8H_{17}O_5N_3$  1506.

Acetylsemicarbazinopropionsäureräthylester

$C_8H_{15}O_4N_3$  1506.

Acetylsemicarbazinopropionsäurenitril

$C_8H_{10}O_3N_4$  1506.

Chloracetylsemicarbazinopropionsäureräthylester

$C_8H_{14}O_4N_3Cl$  1506.

Propionylsemicarbazinopropionsäureräthylester

$C_8H_{17}O_4N_3$  1506.

n-Butyrylsemicarbazinopropionsäureräthylester

$C_{10}H_{19}O_4N_3$  1506.

i-Butyrylsemicarbazinopropionsäureräthylester

$C_{10}H_{19}O_4N_3$  1506.

i-Valerylsemicarbazinopropionsäureräthylester

$C_{11}H_{21}O_4N_3$  1506.

Acetylthioharnstoff 1047.

as-Dipropylsulfoharnstoff  $C_7H_{13}N_2S$  855.

Butylen- $\eta$ -thioharnstoff  $C_6H_{10}N_2S$  865.

Thiosinamin  $C_4H_6N_2S$  522.

Diundecenylthioharnstoff  $C_{22}H_{44}N_2S$  644.

Diäldindithioharnstoff  $C_{27}H_{72}N_2S$  644.

Thiohydantoin 881.

Prussidinitrosothiocarbamidnatrium

(Ferripentacyannitrosothiocarbamidnatrium) 421.

Alphoxylacetamid 881.

Oxim des Brenztraubensäureamids

$C_3H_5O_2N_2$  884.

Hydroxamsäure aus Brenztraubensäure

$C_3H_5O_2N_2$  884.

Dihydrocampholensäureamid  $C_{10}H_{15}ON$  642.

### Uracil- und Puringruppe.

Purinkörper 899, 900, 901.

Uracil 1694.

7-Methylpurin 900.

Hydrouracil  $C_4H_4O_2N_2$  897.

Methyluracil 897.

Harnsäure 890, 891, 892, 899, 900, 904, 905, 1452, 1693.

Ureide 900.

Quadrurate  $C_{10}H_7O_4N_5Me$  905.

3-Methylharnsäure 901, 902, 906.

1,3-Dimethylharnsäure 901.

9-Äthylharnsäure  $C_7H_9O_3N_2$  906.

9-Äthylpseudoharnsäure  $C_7H_{11}O_4N_2$  906.

Diäthylharnsäure  $C_8H_{13}O_3N_2$  906.

Alkylierte Oxymethylenharnsäure 905.

Oxymethylenverb. der alkylierten Harnsäuren 905.

Monoformaldehydverbindungen alkylierter Harnsäure 905.

Xanthin 892, 900, 906, 907.

Alkylierte Xanthine 901.

1-Methylxanthin 901.

3-Methylxanthin 901, 902.

3-Methyldeoxyxanthin  $C_8H_8ON_4$  902.

7-Methylxanthin 902.

Heteroxanthin 900, 902.

Desoxyheteroxanthin  $C_8H_8ON_4$  902.

3-Methyl-2-oxypurin  $C_8H_8ON_4$  902.

7-Methyl-2-oxypurin  $C_8H_8ON_4$  902.

6-Oxypurin (Hypoxanthin) 900.

7-Methylhypoxanthin 900.

8-Oxypurin 900.

9-Äthyl-8-oxypurin  $C_9H_9ON_4$  906.

9-Äthyl-8-oxyl-2,6-dichlorpurin  $C_9H_7ON_4Cl_2$  906.

9-Äthyl-8-oxyljodpurin  $C_9H_9ON_4J$  906.

Chlorparaxanthin 901.

Coffein 900, 902, 903, 1405, 1406, 1408, 1409, 1418.

Chloräthylcoffein  $C_{10}H_{15}O_2N_4Cl$  903.

Pt-Cl<sub>2</sub>-Doppelsalz des Chloräthylcoffeins  $C_{22}H_{20}O_4N_4Cl_2Pt$  903.

Jodäthylcoffein  $C_8H_{10}O_2N_4 \cdot C_2H_5J$  903.

Hydroxycoffein 900.

Derivat des (3')-Hydroxycoffeins 903.

(3')-Hydroxy-(8)-chlorcoffein 903.

(3')-Alkoxycoffein 903.

(8')-8-Dialkoxycoffein 903.

Amidocoffein 918.

(3')-Alkoxy-8-aminocoffein 903.

Guanin 900, 906.

Kreatinin 883.

Theophyllin 900, 901, 902.

Adenin 900.

Allantoin 900.

Arginin 874, 883, 1668, 1672.

Argininchlorid 884.

Argininkupfernitrat 884.

Thymin  $C_5H_8O_2N_2$  898.

Thyminkalium  $C_5H_7O_2N_2K + H_2O$  899.

Thyminsilber 899.

Dichlorthymin  $C_5H_7N_2Cl_2$  898.

Dimethylthymin  $C_7H_{11}O_2N_2$  899.

### Amide der Säuren mit vier Atomen Sauerstoff.

Oxamid des Dihydroisolaurenamins  $C_{20}H_{28}O_4N_2$  858.

Oxalursäure 888.

Aminomalonamid  $C_5H_7O_2N_2$  884.

Imidomalonylguanidin 882.

Barbitursäure 897, 1574.

Methylidilursäure (Methylnitromalonylharnstoff)  $C_6H_8N_4O_4 + 1\frac{1}{2}H_2O$  897, 898.

Methylchloridilursäure  $C_6H_8O_4N_2Cl$  898.

Methylbromdilursäure  $C_6H_8O_4N_2Br$  898.

Violursäure 132.

Methylviolursäure (Methylisnitrosomalonylharnstoff)  $C_6H_8N_4O_4 + H_2O$  897.

Cyanacetamid 1529, 1530.

Succinimid 1068, 1455.

Silbersuccinimid 1144.

Asparagin 1672.

l-Asparagin 884.

Amidodimethylbernsteinsäureimid  $C_8H_{10}O_2N_2$  685.

Pyroweinsäureamid 675.

Pyroweinsäuremethyramid 675.

Glutarsäureamid 676.

Glutarsäuremethyramid 675.

Glutarsäurehydrazid  $C_{10}H_{12}O_2N_4$  860.

Glutarsäurediazid  $C_8H_8O_2N_4$  860.

Korksäureamid  $C_8H_{10}O_2N_2$  861.

Korksäuredihydrazid  $C_8H_{10}O_2N_4$  861.

Korksäurediazid  $C_8H_{10}O_2N_4$  861.

Symmetrisch-sekundäres Sebazinsäurehydrazin  $C_{10}H_{12}O_2N_4$  862.

Sebazinsäuredihydrazid  $C_{10}H_{12}O_2N_4$  862.

Salzsaures Sebazinsäuredihydrazid  $C_{10}H_{12}O_2N_4Cl_2$  862.

Sebazinsäurediazid  $C_{10}H_{10}O_2N_4$  862.

Pyrocinchonsäureimid  $C_8H_7O_2N$  685.

Pyrocinchonsäurediamid  $C_8H_{10}O_2N_2$  685.

Fumaroides Pyrocinchonsäurediamid  $C_8H_{10}O_2N_2$  685.

Isopropylsuccinimid  $C_7H_{11}O_2N$  1456.

$\beta$ -Hydroxyglutaramid  $C_8H_{10}O_2N_2$  1523.

### Amide der Säuren mit mehr als vier Atomen Sauerstoff.

Oxim des Mesoxamids  $C_8H_8O_4N_2$  884.

Äthylverb. des Mesoxamids  $C_8H_8O_4N_2$  884.

Acetylverb. des Mesoxamids  $C_6H_7O_4N$ , 884.

Pseudonitrol aus Mesoxamid  $C_6H_4O_3N$ , 884.

Alloxan 900, 1051, 1068.

Alloxanthin 900.

Tricarballysäurehydrazid  $C_6H_{14}O_3N_4$ , 863.

Tricarballysäureazid  $C_6H_4O_3N$ , 864.

Hämaminsäure  $C_8H_8O_4N$  713.

Methyldicyanglutaramid 879.

$\beta$ ,  $\beta$ -Methylpropyl- $\alpha$ ,  $\alpha$ -dicyanglutarimid  $C_{11}H_{18}N_4O_3$ , 879.

3, 3-Methylpropyl-1, 2-dicyantrimethylendicarbonimid  $C_{11}H_{11}N_4O_3$ , 879.

$\beta$ ,  $\beta$ -Methylisopropyl- $\alpha$ ,  $\alpha$ -dicyanglutarimid  $C_{11}H_{18}N_4O_3$ , 879.

3, 3-Methylisopropyl-1, 2-dicyantrimethylencarbonsäureimid  $C_{11}H_{11}N_4O_3$ , 879.

Methyldicyanglutaconimid  $C_8H_8N_4O_3$ , 879.

## Nitrile.

### Nitrile der Säuren mit zwei Atomen Sauerstoff.

Blausäure 880, 907, 1277, 1435.

Bromcyan 854, 1012, 1073, 1536, 1594.

Cyannatrium 303.

Cyankalium 303, 1026.

Rhodumcyanide 307.

Ferrocyanwasserstoffsäure 303, 304, 305, 306.

Wismutkobaltcyanid 306.

Silberdichlorplatincyanür

$Ag_2Pt(CN)_4H_2$ , Silberdibromplatincyanür, Silberdijodplatincyanür 515.

Cyanamid 915.

Cyanamidsalze 307.

Dipropylcyanamid  $C_7H_{11}N_2$ , 855, 1013.

Acetonitril 483, 520, 521, 533, 578, 908, 1576.

Propionitril 520, 521, 908.

Butyronitril 520.

$\alpha$ -Chlormethyläthylacetonitril  $C_3H_5ClN$  637.

$\alpha$ -Bromisovaleronitril  $C_4H_7NBr$  637.

Capronitril 521.

### Nitrile ungesättigter Säuren mit zwei Atomen Sauerstoff.

$\gamma$ -Chlorcrotonsäurenitril  $C_4H_5ClN$  639.

$\Delta$ ,  $\beta$ -Isoheptennitril  $C_7H_{11}N$  772.

2, 6-Dimethylhepten-5-nitril-1  $C_9H_{15}N$  908.

Camphoceensäurenitril  $C_{10}H_{15}N$  793, 794.

Aminolauronsäurenitril  $C_{10}H_{17}N$ , 908.

Dihydrocampholennitril  $C_{10}H_{17}N$  642.

Pinocamphonitril  $C_{10}H_{15}N$  1324.

Elaïdinsäurenitril  $C_{17}H_{33}CN$  644.

Brassidinsäurenitril  $C_{22}H_{41}N$  644.

### Nitrile der Säuren mit drei Atomen Sauerstoff.

Ammoniumcyanat 307.

Äthylammoniumcyanat 308.

Allylcyanat 1043.

Isocyansäure 1039.

Knallsäure 1039.

Rhodanwasserstoffsäure 476.

Rhodanide 308, 309.

Kaliumrhodanid 1026, 1027.

Cuprorhodanid 476, 502.

Rhodansilber 476, 502.

Sulfocyanmethyl  $C_2H_5NS$  522.

Isosulfocyanmethyl  $C_2H_5NS$  522.

Sulfocyanäthyl  $C_3H_7NS$  522.

Isosulfocyanäthyl  $C_3H_7NS$  522.

Isogulfocyanallyl  $C_4H_9NS$  522.

Dirhodanatodiäthylendiaminchromisalz 907, 908.

Dirhodanatodiäthylendiaminchromirhodanid 908.

Saures Dirhodanatodiäthylendiaminchromsulfat 908.

Rhodanessigsäure 881, 1558.

Sulfocyanessigsäuremethylester

$C_4H_7O_2NS$  1660.

$\alpha$ -Sulfocyanpropionsäuremethylester

$C_5H_9O_2NS$  1660.

$\alpha$ -Sulfocyanbuttersäuremethylester

$C_6H_{11}O_2NS$  1660.

$\alpha$ -Sulfocyanisobuttersäuremethylester

$C_6H_{11}O_2NS$  1660.

$\alpha$ -Sulfocyanisovaleriansäuremethylester

$C_7H_{13}O_2NS$  1660.

Cyantriselenid  $(ON)_2Se$ , 303.

Selencyankalium 303.

Acetylverb. des Glycolsäurenitrils (Acetoxyacetonitril)  $C_4H_5O_3N$  776.

Propionylacetonitril  $C_5H_7ON$  787, 788.

Dimethylacetylacetonitril  $C_6H_9ON$  787, 788.

$\alpha$ -Acetylpropionsäurenitril  $C_5H_7ON$  787, 788.

n-Cyanpropylalkohol  $CN \cdot CH_2 \cdot CH_2$

$\cdot CH_2 \cdot OH$  865.

Isopropylheptanonensäurenitril  $C_{10}H_{17}ON$

642.

Isopropylheptanonnitrilsemicarbazon

$C_{11}H_{20}N_4O$  642.

### Nitrile der Säuren mit vier und mehr Atomen Sauerstoff.

Cyan 521, 995.

Pentanitrilsäure  $C_5H_7O_4N$  661.

$\gamma$ -Cyanbuttersäure (Halbnitril der Glutarsäure) 661.

$\beta$ -Camphernitrilsäure 908.  
 $\beta$ -Camphernitrilsäureamid  $C_{10}H_{16}ON_2$  908.  
 Methylacetylmalonitril  $C_6H_6ON_2$  787.  
 Tricyantrimethylen 878.  
 Acetylxlonsäurenitril 592.  
 Kanarin 909.  
 Chrysean 909.  
 Quecksilberchloriddoppelsalz des Chryseans  $C_6H_5N_3S_2HgCl_2$  909.  
 Chryseanpikrat  $C_{10}H_8O_7N_2S_2$  909.  
 Acetylderivat des Chryseans  $C_6H_7ON_2S_2$  909.  
 Dihydroazdithine 909.  
 1-Acetyl-4-dimethyl-2, 6-dicyandihydroazdithin 909.

#### Diazoverbindungen der Fettreihe.

Diazomethan 910, 985, 1473, 1474, 1475.  
 Bisdiazomethan 910, 911.  
 Bisazoxymethan  $C_2H_4O_2N_4$  914, 915.  
 Methylhydrazin 910, 913.  
 Sulfat des Methylhydrazins  $CH_3N_2 \cdot H_2SO_4$  913.  
 2, 4-Dicyan-dihydro-azthiotetrid  $C_4H_2N_8S$  909.  
 Diazoessigester 909, 910.  
 Bisdiazoessigsäure  $C_4H_4O_4N_4$  910, 912.  
 Hydrat der Bisdiazoessigsäure  $C_4H_2N_4(COOH)_2 + H_2O$  912.  
 Bisdiazoessigsäure Silber 912.  
 Bisdiazoessigester  $C_6H_{12}O_4N_4$  912.  
 Bisazoxyessigsäure  $C_4H_4O_6N_4$  914.  
 Triazoessigsäure  $C_6H_6O_6N_6$  909, 911.  
 Trimethintriazimid 910.  
 Hydrazinessigsäure  $C_2H_4O_2N_2$  914, 915.  
 Hydrazinessigsäures Silber  $C_2H_2O_2N_2Ag$  915.  
 Hydrazinessigsäuremethylester  $C_2H_6O_2N_2$  915.  
 tris-Bisdiazomethantetracarbonsäure  $C_{10}H_{12}O_8N_{12}$  911, 912.  
 Diazoguanidin 915.  
 Carbamidimidazid  $CH_2N_3$  915.  
 Azotetrazoldiazoguanidin (Azotetrazolcarbamidimidazid)  $C_4H_{12}N_{16}$  917.  
 Harnstoffazocyanid (Aminooxymethylcyantriazen)  $C_2H_2ON_3$  917.  
 Amidotetrazol 915.  
 Diazocoffein 917.  
 Diazocoffeinchlorid 918.

#### Phosphor-, Arsen- u. metallorganische Verbindungen.

##### Phosphorverbindungen.

Triäthylphosphin 1866.  
 Phosphoniumverb. 919.

Tetramethylphosphoniumquecksilberchlorid  $P(CH_3)_4Cl \cdot 2HgCl_2$  919.  
 Tetramethylphosphoniumgoldchlorid  $P(CH_3)_4Cl \cdot AuCl_3$  919.  
 Tetramethylphosphoniumplatinchlorid  $[P(CH_3)_4Cl]_2 \cdot PtCl_4$  919.  
 Tetramethylphosphoniumquecksilberjodid  $P(CH_3)_4J \cdot 2HgJ_2$  919.  
 Tetraäthylphosphoniumhydroxyd  $P(C_2H_5)_4OH$  919.  
 Tetraäthylphosphoniumchlorid  $P(C_2H_5)_4Cl$  919.  
 Tetraäthylphosphoniumquecksilberchlorid  $P(C_2H_5)_4Cl \cdot 2HgCl_2$  919.  
 Tetraäthylphosphoniumgoldchlorid  $P(C_2H_5)_4Cl \cdot AuCl_3$  919.  
 Tetraäthylphosphoniumplatinchlorid  $[P(C_2H_5)_4Cl]_2 \cdot PtCl_4$  919.  
 Tetraäthylphosphoniumquecksilberjodid  $P(C_2H_5)_4J \cdot 2HgJ_2$  919.

##### Arsenverbindungen.

Arsine 259.  
 Diäthylarsin  $AsH(C_2H_5)_2$  260.  
 Natriumkakodylat 886.  
 Tetraäthylidikakodylsäure  $O[AsH(C_2H_5)_2OH]_2$  260.  
 Oxyd des Tetraäthylarsoniumis 260.  
 Tetraäthylarsoniumjodid  $C_8H_{22}As_2OJ_4$  260.  
 Tetraäthylarsoniumsulfat 260.

##### Antimonverbindungen.

Tetraäthylstiboniumchlorid  $Sb(C_2H_5)_4Cl$  920.  
 Tetraäthylstiboniumquecksilberchlorid  $Sb(C_2H_5)_4Cl \cdot 4HgCl_2$  920.  
 Tetraäthylstiboniumgoldchlorid  $Sb(C_2H_5)_4Cl \cdot AuCl_3 \cdot \frac{1}{2}H_2O$  920.  
 Tetraäthylstiboniumplatinchlorid  $[Sb(C_2H_5)_4Cl]_2 \cdot PtCl_4$  920.  
 Tetraäthylstiboniumjodid  $Sb(C_2H_5)_4J \cdot H_2O$  920.  
 Tetraäthylstiboniumquecksilberjodid  $Sb(C_2H_5)_4J \cdot HgJ_2$  920.  
 Tetrapropylstiboniumhydroxyd  $Sb(C_2H_5)_4OH$  920.  
 Tetrapropylstiboniumquecksilberchlorid  $Sb(C_2H_5)_4Cl \cdot HgCl_2$  920.  
 Tetrapropylstiboniumgoldchlorid  $Sb(C_2H_5)_4Cl \cdot AuCl_3$  920.  
 Tetrapropylstiboniumplatinchlorid  $[Sb(C_2H_5)_4Cl]_2 \cdot PtCl_4$  920.  
 Tetrapropylstiboniumpikrat  $Sb(C_2H_5)_4O \cdot C_6H_2(NO_2)_3$  920.  
 Tetrapropylstiboniumquecksilberjodid  $Sb(C_2H_5)_4J \cdot HgJ_2$  920.

Methyläthyl-n-propylzinnjodid  
 $(C_2H_5)(C_2H_5)Sn(C_3H_7)J$  921.  
 $\delta$ -Methyläthyl-n-propylzinnjodid 921.  
 $\delta$ -Methyläthyl-n-propylzinn-d-campher-  
 sulfat  $Sn(C_2H_5)(C_2H_5)(C_3H_7)$   
 $(C_{10}H_{15}OSO_2)$  921.  
 $\delta$ -Methyläthylpropylzinn- $\alpha$ -brom-  
 camphersulfonat 921.  
 $\delta$ -Methyläthyl-n-propylzinn- $\delta$ - $\alpha$ -brom-  
 camphersulfonat  $C_{16}H_{29}OSnBrS$  922.

### Zinkverbindungen.

Zinkalkyle 608.  
 Zinkäthyl 608, 610, 611, 612, 613, 920,  
 1262.  
 Zinkpropyl 609, 612, 613.  
 Zinkisobutyl 788.

### Quecksilberverbindungen.

Mercarbid  $C_2H_5O_2Hg$  920.  
 Chlorid  $C_2H_5_2Cl_2$  920.  
 Jodid  $C_2H_5_2J_2$  920.  
 Perchlorat  $C_2H_5O_4Cl_2$  921.  
 Nitrat  $C_2H_5O_4N_2$  921.  
 Cyanid  $C_2H_5N_2$  921.  
 Äthanquecksilbernitrat  $C_2H_5O_2HgN$   
 551.  
 Äthanquecksilberjodid  $C_2H_5HgJ$  551.  
 Polymeres Jodid  $(C_2H_5HgJ)_n$  551.  
 Sulfid  $C_2H_5Hg_2S$  551.  
 Jodid  $C_2H_5HgJ$  552.  
 Quecksilberisobutyl  $C_4H_9Hg$  788.  
 Allenquecksilbernitrat  $C_4H_9NO_2Hg$  585.  
 Saures Allenquecksilbersulfat  
 $C_4H_9O_4SHg$  585.  
 Allenquecksilberchlorid  $HgCl_2 \cdot 2Cl \cdot Hg$   
 $C_4H_9$  585.  
 Äthanolmercurichlorid  $C_2H_5OHgCl$   
 551.  
 Äthanolmercurichlorid-Quecksilber-  
 chlorid  $C_2H_5OHg_2Cl_2$  551.  
 Äthanolmercuribromid  $C_2H_5OHgBr$  551,  
 552, 553.  
 Äthanolmercurisulfat  $C_4H_{10}O_4Hg_2S$   
 552.  
 Äthanolquecksilbersulfhydrat  
 $C_2H_5OHgS$  551.  
 Äthanolquecksilbersulfid  $C_4H_{10}O_2Hg_2S$   
 551.  
 Propanolquecksilberchlorid  $C_3H_7OHgCl$   
 552.  
 Propanolquecksilberbromid  $C_3H_7OHgBr$   
 552.  
 Propanolquecksilberjodid  $C_3H_7OHgJ$   
 552.  
 Butanolquecksilberchlorid  $C_4H_9OHgCl$   
 552.

Salz  $C_4H_{10}OHgBrN$  552.  
 Allylalkoholquecksilberchlorid  
 $Hg \cdot CH : CH \cdot CH_2OH$  585.  
 Allylalkoholquecksilberbromid  
 $C_3H_7OBrHg$  585.  
 Allylalkoholquecksilberjodid  $C_3H_7OJHg$   
 585.  
 Allylalkoholquecksilbercyanid  
 $C_3H_7ONHg$  585.  
 Allyloxydmercuribromid  $C_3H_7OHg \cdot Br$   
 552.  
 Allyloxydmercurinitrat  $C_3H_7O_2HgN$   
 552.  
 Allyloxydmercurisulfat  $(C_3H_7OHg)_2$   
 $SO_4 + 4H_2O$  552.  
 Allyloxydmercuriacetat  $2C_3H_7OHg$   
 $C_3H_7O_2 + H_2O$  552.  
 Allyloxydmercuriamminnitrat  
 $C_3H_7O_2HgN_2$  552.  
 Allyloxydmercuriamminsulfat  
 $C_3H_7O_2Hg_2N_2S$  552.  
 Äthylätherquecksilbersalze 551.  
 Ätherquecksilberchlorid  $C_4H_9OHg_2Cl_2$   
 551.  
 Chlorid  $C_4H_9O_4Hg_2Cl_2$  553.  
 Ätherquecksilberbromid  $C_4H_9OBr_2Hg_2$   
 551, 553.  
 Ätherquecksilbercarbonat  $C_4H_9O_4Hg_2$   
 551.  
 Propylenglycolquecksilbersalze 553.  
 Propylenglycolquecksilberbromid  
 $C_3H_7O_2Br \cdot Hg$  553.  
 Propylenglycolquecksilberjodid 553.  
 Chlorid  $C_3H_7Cl_2(OH)_2$  552.  
 Dimercurigsäure  $C_2H_5O_2Hg_2$  551.  
 Monobromquecksilberessigsäure  
 $C_2H_5O_2HgBr$  551.

### Aromatische Reihe.

#### Kohlenwasserstoffe.

Kohlenwasserstoffe  $C_nH_{2n}$ .

Biscykane 528.  
 Spirocykane 528.  
 Hexamethylen (Hexahydrobenzol) 539,  
 542, 543, 558, 926, 947.  
 Hexahydrotoluol (Methylhexamethylen)  
 $C_7H_{14}$  539, 542, 543.  
 Oktonaphten  $C_8H_{16}$  945.

Kohlenwasserstoffe  $C_nH_{2n-2}$   
 und  $C_nH_{2n-4}$ .

Tetrahydrobenzol 926, 947.  
 Tetrahydrotoluol 1244.  
 Norcaran (Bicyclo-[0,1,4]-heptan)  $C_7H_{12}$   
 528.  
 $\alpha$ -Naphtylen  $C_7H_8$  972.



Methylenzykloheptamethylen  $C_7H_{14}$ , 1245.  
 Kohlenwasserstoff (Homo-Limonen?)  $C_{11}H_{18}$ , 1246.  
 Fichtelit  $C_{18}H_{32}$ , 1348.  
 Dihydroterpene  $C_{20}H_{32}$ , 945.

#### Kohlenwasserstoffe $C_nH_{2n-6}$ .

Benzolkohlenwasserstoffe 943, 945, 1594.  
 Fettaromat. Kohlenwasserstoffe 956.  
 Benzol  $C_6H_6$ , 279, 483, 536, 538, 541, 542, 543, 550, 923, 924, 925, 946, 947, 955, 958, 960, 1063, 1261, 1512, 1594.  
 Toluol  $C_7H_8$ , 483, 536, 538, 541, 542, 543, 809, 923, 944, 947.  
 Äthylbenzol 923, 942.  
 Xylol 483, 539, 541, 944.  
 o-Xylol 923, 942.  
 m-Xylol 520, 923, 942.  
 p-Xylol 923, 942.  
 Propylbenzol 923.  
 Isopropylbenzol 923.  
 Pseudocumol  $C_9H_{12}$ , 923, 942, 944.  
 Mesitylen 520, 541, 923, 942, 953.  
 Sekundäres Butylbenzol  $C_{10}H_{14}$ , 948.  
 Isobutylbenzol  $C_{10}H_{14}$ , 923, 943.  
 p-Cymol  $C_{10}H_{14}$ , 949.  
 Cymol  $C_{10}H_{14}$ , 923, 945, 1324.  
 Tetramethylbenzol 944.  
 Durol 520.  
 o-n-Butyltoluol 949.  
 m-n-Butyltoluol 949.  
 p-n-Butyltoluol 949.  
 Methylderivate des Cymols 945.  
 Pentamethylbenzol 520.  
 Butylxylol 1003.

#### Kohlenwasserstoffe $C_nH_{2n-8}$ .

Styrol 1234.  
 Hydrinden  $C_8H_{10}$ , 950, 1091, 1092.  
 Allyl-p-isopropylbenzol  $C_{15}H_{18}$ , 1178.  
 Harzöl  $C_{18}H_{26}$ , 944.

#### Kohlenwasserstoffe $C_nH_{2n-10}$ .

Phenylacetylen  $C_8H_8$ , 559, 560, 1255.  
 Inden  $C_9H_8$ , 949, 950, 1183, 1231.  
 Parainden 950.  
 p-Tolylacetylen  $C_9H_8$ , 959.  
 α-Methylinden 951.  
 p-Äthylphenylacetylen  $C_{10}H_{10}$ , 959.  
 Phenylbutadien  $C_{10}H_{10}$ , 1158.  
 p-Isopropylphenylacetylen  $C_{11}H_{12}$ , 959.  
 s-Trimethylphenylacetylen  $C_{11}H_{12}$ , 960.  
 1-Methyl-4-isopropylphenylacetylen  $C_{15}H_{14}$ , 960.

#### Kohlenwasserstoffe $C_nH_{2n-12}$ .

Naphtalin  $C_{10}H_8$ , 520, 529, 922, 923, 928, 951, 952, 1098.

#### Kohlenwasserstoffe $C_nH_{2n-14}$ .

Diphenyl  $C_{12}H_{10}$ , 520.  
 Acenaphten  $C_{12}H_{10}$ , 520.  
 Methylphenylfulven  $C_{13}H_{12}$ , 563.  
 Diphenylmethan  $C_{12}H_{12}$ , 520.  
 o-Tolylphenylmethan 947, 948.  
 p-Tolylphenylmethan 947, 948.  
 s-Diphenyläthan (Dibenzyl)  $C_{14}H_{14}$ , 520, 943.  
 Phenylxyläthan  $C_{14}H_{14}$ , 944.  
 Pentamethyldiphenylmethan  $C_{15}H_{22}$ , 947, 952, 954.  
 s-Tetramethyldibenzyl  $C_{18}H_{22}$ , 952, 953.  
 Dimethyldicumylmethan  $C_{21}H_{26}$ , 944.

#### Kohlenwasserstoffe $C_nH_{2n-16}$ .

Fluoren  $C_{12}H_{10}$ , 943, 1183.  
 Stilben  $C_{14}H_{12}$ , 943, 1225.  
 p-Isopropylstilben  $C_{17}H_{18}$ , 1226.  
 1, 3, 5, 7-Tetramethyldihydroanthracen  $C_{18}H_{20}$ , 948.

#### Kohlenwasserstoffe $C_nH_{2n-18}$ .

Tolan  $C_{14}H_{10}$ , 943, 954.  
 Phenanthren  $C_{14}H_{10}$ , 943, 945, 954, 978.  
 Anthracen  $C_{14}H_{10}$ , 529, 943, 944, 945, 948, 954.  
 Methylphenanthren  $C_{15}H_{12}$ , 945.  
 β-Methylanthracen  $C_{15}H_{14}$ , 944, 1184.  
 α-Benzylinden  $C_{16}H_{14}$ , 951.  
 Dimethylantracen 944.  
 Reten  $C_{18}H_{18}$ , 943.  
 Hexamethylantracen 944.

#### Höhere Kohlenwasserstoffe.

Petrocene  $C_nH_{2n-20}$  543.  
 Benzylideninden  $C_{14}H_{12}$ , 1231.  
 Ungesättigter Kohlenwasserstoff  $C_{17}H_{14}$ , 539.  
 Diphenylfulven  $C_{18}H_{14}$ , 564.  
 Cinnamylideninden  $C_{18}H_{14}$ , 1231.  
 Triphenylmethan  $C_{18}H_{16}$ , 960.  
 Chrysen 1303.  
 Naphtanthracen  $C_{18}H_{12}$ , 1303.  
 Benzalfluoren (Phenyldiphenyläthen)  $C_{20}H_{14}$ , 1183.  
 Polymeres des Benzylbenzylidenindens  $(C_{22}H_{16})_x$ , 1231.  
 Dinaphtanthracen  $C_{22}H_{14}$ , 1198.  
 Triphenylbenzol  $C_{24}H_{18}$ , 1261, 1262.  
 Dypnopinakolen  $C_{28}H_{22}$ , 1261.  
 Triphenylmethyl  $C_{19}H_{14}$ , 954, 955.

#### Halogenverbindungen der Kohlenwasserstoffe.

##### Fluorverbindungen.

Fluorderivate des Toluols 957.  
 Difluortoluol  $C_7H_6F_2$ , 957.

Chlorhexamethylen 558.

#### Chlorderivate der $C_nH_{2n-6}$ .

Chlorbenzol 955, 973.  
p-Dichlorbenzol  $C_6H_4Cl_2$  929, 1192.  
1, 2, 4-Trichlorbenzol  $C_6H_3Cl_3$  1053.  
s-Tetrachlorbenzol  $C_6H_2Cl_4$  929, 1054.  
Hexachlorbenzol  $C_6Cl_6$  929.  
 $\alpha$ -Benzolhexachlorid 958.  
 $\beta$ -Benzolhexachlorid 958.  
m-Chlortoluol 975.  
Difluorchlortoluol  $C_7H_5ClF_2$  957.  
Dichlorfluortoluol  $C_7H_4Cl_2F$  958.  
2, 4, 5-Trichlortoluol 1054.  
Benzylchlorid 955.  
p-Chlorbenzylchlorid 1226.

#### Chlorderivate der $C_nH_{2n-8}$ .

$\alpha, \beta$ -Dichlorstyrole 958, 959.  
p-Tolyl- $\alpha, \beta$ -dichloräthylen (p-Methyl- $\alpha, \beta$ -dichlorstyrol) 959.  
1-Methyl-2-chlor- $\alpha, \beta$ -dichlorstyrol  
 $C_9H_7Cl_2$  959.  
p-Äthyl- $\alpha, \beta$ -dichlorstyrol  $C_{10}H_9Cl_2$  959.  
1, 3-Dimethyl- $\alpha, \beta$ -dichlorstyrol  
 $C_{10}H_9Cl_2$  959.  
1, 4-Dimethyl- $\alpha, \beta$ -dichlorstyrol  
 $C_{10}H_9Cl_2$  959.  
 $\alpha$ -Chlornaphtalintetrachlorid  $C_{10}H_7Cl_4$   
965.  
s-Trimethyl- $\alpha, \beta$ -dichlorstyrol  $C_{11}H_{11}Cl_2$   
959.  
1-Methyl-4-isopropyl- $\alpha, \beta$ -dichlorstyrol  
 $C_{12}H_{14}Cl_2$  960.

#### Chlorderivate der $C_nH_{2n-10}$ .

p-Tolylchloracetylen  $C_9H_7Cl$  959.  
p-Äthylphenylchloracetylen  $C_{10}H_9Cl$   
959.  
p-Xylylchloracetylen  $C_{10}H_7Cl$  959.  
p-Isopropylphenylchloracetylen  
 $C_{11}H_{11}Cl$  959.  
s-Trimethylphenylchloracetylen  
 $C_{11}H_{11}Cl$  960.  
1-Methyl-4-isopropylphenylchlor-  
acetylen  $C_{12}H_{13}Cl$  960.  
1, 4-Dichlornaphtalin 1006.

#### Chlorderivate höherer Kohlen- wasserstoffe.

Öliges Chlorid  $C_{18}H_{21}Cl$  953.  
p-Chlorstilben  $C_{14}H_{11}Cl$  1227.  
Triphenylchlormethan 960.  
Chlorbenzylbenzylideninden  $C_{22}H_{17}Cl$   
1231.

Brombenzol 955, 956, 974.  
p-Dibrombenzol  $C_6H_4Br_2$  929.  
s-Tetrabrombenzol  $C_6H_2Br_4$  929, 1054.  
Pentabrombenzol  $C_6HBr_5$  961.  
Hexabrombenzol  $C_6Br_6$  929.  
o-Bromtoluol 956.  
p-Bromtoluol 956.  
Brom-o-xytol  $C_8H_7Br$  956.  
Orthoxylylenbromid 1666.  
Brom-m-Xytol  $C_8H_7Br$  956.  
Tetrabromxytol 945.  
Brommesitylen  $C_9H_7Br$  952, 956.  
Mesitylbromid 952.  
Dibromdurol  $C_{10}H_7Br_2$  956.  
Phenylbutadiäntetrabromid  $C_{10}H_5Br_4$   
1158.  
Brompentamethylbenzol  $C_{11}H_{11}Br$  956.

#### Bromderivate höherer Kohlen- wasserstoffe.

Bromnaphtalin  $C_{10}H_7Br$  956.  
Stilbendibromid  $C_{14}H_9Br_2$  1225.  
p-Isopropylstilbendibromid  $C_{17}H_{13}Br_2$   
1226.  
Tetrabrompentamethyldiphenylmethan  
 $C_{18}H_{13}Br_4$  953.

#### Jodderivate der $C_nH_{2n-6}$ .

Jodaryle 962.  
Jodbenzol  $C_6H_5J$  522, 955, 956.  
p-Dijodbenzol  $C_6H_4J_2$  929.  
o-Jodtoluol 956.  
p-Jodtoluol 956.  
Jod-o-xytol 957.  
4-Jod-m-xytol  $C_8H_7J$  956, 963.  
Jod-p-xytol 957.  
Jodmesitylen 957.  
Jodchlormesitylen  $C_9H_7ClJ$  965.  
Chlorjodmesitylen 964.  
Jod-p-cymol  $C_{10}H_{13}J$  957.  
Monojoddurol  $C_{10}H_{11}J$  957.  
Jodpentamethylbenzol  $C_{11}H_{11}J$  957.

#### Jodderivate höherer Kohlen- wasserstoffe.

$\alpha$ -Jodnaphtalin 957.  
 $\beta$ -Jodnaphtalin 957.  
 $\alpha_1$ -Jod- $\alpha_2$ -chlornaphtalin  $C_{10}H_7JCl$  965.  
 $\alpha_1, \alpha_1$ -Dijod- $\alpha_2, \alpha_2$ -dinaphtyl 965, 966.

#### Jodoso-, Jodo- und Jodinium- verbindungen.

Jodosoderivate.  
Jodosobenzol 962.  
o-Jodosotoluol 962.  
m-Jodosotoluol 962.  
p-Jodosotoluol 962.

as-Jodosoverbb. aus m-Xylol 963.  
 as-Jodoso-m-xylol  $C_8H_9OJ$  964.  
 as-m-Xyloljodidchlorid  $C_8H_9JCl_2$  963.  
 Basisch-salpetersaures as-m-Jodosoxylol  
 $C_8H_9O_4JN$  964.  
 Basisch-schwefelsaures as-m-Jodoso-  
 xylol  $C_{16}H_{20}J_2SO_4$  964.  
 Essigsäures as-m-Jodosoxylol  $C_{12}H_{15}O_4J$   
 964.  
 Jodosomesitylen  $C_8H_9OJ$  964.  
 Mesityljodidchlorid  $C_8H_9JCl_2$  964.  
 Essigsäures Jodosomesitylen  $C_{16}H_{19}O_4J$   
 964.  
 Chlorjodosomesitylen  $C_8H_9OClJ$  965.  
 Chlormesityljodidchlorid  $C_8H_9Cl_2J$  965.  
 Essigsäures Chlorjodosomesitylen  
 $C_{16}H_{19}O_4ClJ$  965.  
 $\alpha$ -Jodosonaphtalin 962, 965.  
 $\alpha$ -Naphthyljodidchlorid  $C_{10}H_7JCl_2$  965.  
 Nitrat des  $\alpha$ -Jodosonaphtalins  
 $C_{10}H_7O_4JN$  965.  
 $\alpha_1$ -Jodoso- $\alpha_2$ -chlornaphtalin 965.  
 $\alpha_2$ -Chlor- $\alpha_1$ -naphthyljodidchlorid 965.  
 $\alpha_1, \alpha_1$ -Dinaphtylen- $\alpha_2, \alpha_2$ -dijodidchlorid  
 $C_{20}H_{13}J_2Cl_2$  966.  
 $\alpha_1, \alpha_1$ -Dinaphtylen- $\alpha_2, \alpha_2$ -dijodidtetra-  
 chlorid  $C_{20}H_{13}J_2Cl_4$  966.  
 Jododerivate.  
 Jodobenzol  $C_6H_5O_2J$  962.  
 o-Jodotoluol  $C_7H_7O_2J$  962.  
 m-Jodotoluol  $C_7H_7O_2J$  962, 963.  
 p-Jodotoluol  $C_7H_7O_2J$  962.  
 as-m-Jodoxytol  $C_8H_9O_2J$  963, 964.  
 4-Jodo-m-xylol 962.  
 Jodomesitylen  $C_8H_9O_2J$  965.  
 Chlorjodomesitylen  $C_8H_9O_2ClJ$  965.  
 $\alpha$ -Jodonaphtalin 962.

### Jodiniumverbindungen.

Phenyl-p-tolyljodiniumhydroxyd 963.  
 Phenyl-p-tolyljodiniumbromcampher-  
 sulfonat  $C_{22}H_{24}O_4BrJ$  963.  
 Jodoniumverbb. aus m-Xylol 963.  
 Dichloräthyl-as-m-xyliljodiniumchlorid  
 $C_{10}H_{13}JCl_2$  964.  
 as-m-Xylol-p-tolyljodiniumhydroxyd  
 $C_{15}H_{17}OJ$  964.  
 Di-as-m-xyloljodiniumhydroxyd  
 $C_{24}H_{29}OJ$  964.  
 Chlorid des Di-as-m-xyloljodinium-  
 hydroxyds  $C_{24}H_{29}JCl$  964.  
 Bromid des Di-as-m-xyloljodinium-  
 hydroxyds  $C_{24}H_{29}JBr$  964.  
 Jodid des Di-as-m-xyloljodinium-  
 hydroxyds  $C_{24}H_{29}J_2$  964.  
 Nitrat des Di-as-m-xyloljodinium-  
 hydroxyds  $C_{24}H_{29}O_4JN$  964.  
 Pyrochromat des Di-as-m-xyloljodinium-  
 hydroxyds  $C_{22}H_{25}J_2CrO_7$  964.  
 Monojod-di-as-m-xyliljodinium-  
 hydroxyd  $C_{17}H_{21}O_4J_2$  964.

Chlorid des Monojod-di-as-m-xylil-  
 jodiniumhydroxyds  $C_{16}H_{17}J_2Cl$  964.  
 Bromid des Monojod-di-as-m-xylil-  
 jodiniumhydroxyds  $C_{16}H_{17}J_2Br$  964.  
 Jodid des Monojod-di-as-m-xylil-  
 jodiniumhydroxyds  $C_{16}H_{17}J_3$  964.  
 Dichloräthylmesityljodiniumchlorid  
 $[(C_2H_5Cl)_2C_6H_3(CH_3)_3]JCl$  965.  
 Phenylmesityljodiniumhydroxyd  
 $[(C_6H_5)_2(C_6H_3)(CH_3)_3]J$  OH 965.  
 Dimesityljodiniumhydroxyd  
 $[C_6H_3(CH_3)_3]_2J$  OH 965.  
 Chlorid des Dimesityljodinium-  
 hydroxyds  $[C_6H_3(CH_3)_3]_2JCl$  965.  
 Bromid des Dimesityljodinium-  
 hydroxyds  $[C_6H_3(CH_3)_3]_2JBr$  965.  
 Nitrat des Dimesityljodiniumhydroxyds  
 $[C_6H_3(CH_3)_3]_2J.NO_3$  965.  
 Saures Sulfat des Dimesityljodinium-  
 hydroxyds  $[C_6H_3(CH_3)_3]_2J.SO_4H$   
 965.  
 Chromat des Dimesityljodinium-  
 hydroxyds  $[(C_6H_3(CH_3)_3)_2J]_2CrO_4$   
 965.  
 $\alpha$ -Naphthylphenyljodiniumhydroxyd  
 $C_{16}H_{19}OJ$  965, 966.  
 Chlorid des  $\alpha$ -Naphthylphenyljodinium-  
 hydroxyds  $C_{16}H_{19}JCl$  966.  
 Bromid des  $\alpha$ -Naphthylphenyljodinium-  
 hydroxyds  $C_{16}H_{19}JBr$  966.  
 Jodid des  $\alpha$ -Naphthylphenyljodinium-  
 hydroxyds  $C_{16}H_{19}J_2$  966.  
 Nitrat des  $\alpha$ -Naphthylphenyljodinium-  
 hydroxyds  $C_{16}H_{19}O_4JN$  966.  
 Chloroplatinat des  $\alpha$ -Naphthylphenyl-  
 jodiniumhydroxyds  
 $[(C_{10}H_7)(C_6H_5)JCl]_2PtCl_4$  966.

### Nitrosoderivate.

Nitrosoaryl 985.  
 Nitrosobenzol 966, 972, 985, 999, 1641.  
 o-Dinitrosotoluol 967.  
 1, 3, 4-Dinitrosotoluol 967.  
 o-Dinitrosoxytol 967.  
 Nitrosomesitylen  $C_8H_9ON$  989.

### Nitroderivate.

Nitroderivate  
 hydrierter Kohlenwasserstoffe.  
 Sekundäres Nitrohexamethylen 973.  
 Tertiäres Nitroheptanaphthen 972.

### Nitroderivate der $C_nH_{2n+6}$ -e.

Nitroderivate des Benzols.  
 Nitrobenzol  $C_6H_5NO_2$  119, 483, 613, 967,  
 969, 971, 972, 976, 999.  
 Nitrobenzoluminiumbromid  $Al_2Br_3$   
 $.2C_6H_5NO_2$  398.

o-Nitrochlorbenzol 969, 973.  
m-Nitrochlorbenzol 969, 973.  
p-Nitrochlorbenzol  $C_6H_4O_2NCl$  930, 969, 973.

p-Dichlornitrobenzol 969.  
1-Nitro-2, 4, 5-trichlorbenzol 1053.  
Bromnitrobenzole 1056.  
o-Bromnitrobenzol 969, 974.  
m-Bromnitrobenzol 969.  
p-Bromnitrobenzol 930, 970, 974.  
Nitro-p-dibrombenzol  $C_6H_3O_2NBr_2$  930.  
Pentabromnitrobenzol 961.  
m-Jodnitrobenzol 970.  
p-Jodnitrobenzol 970.  
Dinitrobenzol 972.  
p-Dinitrobenzol 978.  
Dinitrochlorbenzol 1574.  
Symmetrisches Dinitrochlorbenzol 976, 1055, 1098.

1, 3-Dinitro-4-chlorbenzol 1562, 1568.  
Dinitro-m-dichlorbenzol 1570.  
1, 2, 4-Bromdinitrobenzol 974.  
 $\beta$ -Dinitro-p-dibrombenzol  $C_6H_2O_4Br_2N_2$  930.  
1, 3, 5-Trinitrobenzol  $C_6H_3O_3N_3$  969.  
Additionsprod. von Natriummalonensäure-  
ester und Trinitrobenzol  $C_6H_3(NO_2)_3$   
[ $CHNa.(COOC_2H_5)_2$ ], 1085.  
Additionsprod. von Natriumacetessig-  
ester und Trinitrobenzol  $C_6H_3(NO_2)_3$   
[ $CH_3.CO.CHNa.COOC_2H_5$ ], 1085.  
Additionsprod. von Trinatriumamylat  
und Trinitrobenzol  $C_{11}H_{25}O_3N_3Na_3$   
1085.

Trinitrochlorbenzol  $C_6H_2O_4NCl$  930.  
Pikrylchlorid 1083, 1105, 1587.  
Trinitrojodbenzol  $C_6H_2O_4N_3J$  930.  
**Nitroderivate des Toluols.**

o-Nitrotoluol 969.  
o-Chlor-o-nitrotoluol 974, 975.  
p-Chlor-o-nitrotoluol 970.  
o-Nitrobenzylchlorid 1232.  
o-Chlor-o-nitrobenzylbromid 975.  
m-Nitrotoluol 933, 969.  
o-Chlor-m-nitrotoluol 970.  
p-Chlor-m-nitrotoluol 970.  
Difluorchlornitrotoluol-(m)  $C_7H_4O_2NF_2Cl$   
957, 958.  
p-Nitrotoluol 933, 969.  
o-Chlor-p-nitrotoluol 970.  
Nitro-o-dinitrosotoluole  $C_7H_5O_4N_3$  967.  
Phenylnitromethan  $C_7H_7O_2N$  973, 1609.  
m-Chlordinitrotoluol  $C_7H_5O_4N_2Cl$  975.  
Dinitro-o-dinitrosotoluol  $C_7H_4O_5N_4$  968.

#### Nitroderivate der Kohlen- wasserstoffe $C_8H_{10}$ .

p-Nitro-o-xylol 969.  
p-Nitro-m-xylol 969.  
1, 3, 4, 5-Dinitro-m-xylol 968.

1-Nitro-p-xylol  $C_8H_9O_2N$  969.  
Nitrodinitrosoxylol  $C_7H_7O_4N_2$  968.  
o-Nitroäthylbenzol 1233.

#### Nitromesitylene.

Primäres Nitromesitylen  $C_9H_{11}O_2N$  973.  
Dinitromesitylen  $C_9H_9O_4N_2$  969, 1459.  
Trinitromesitylen  $C_9H_7O_6N_3$  969.  
Nitrobutylxylol 1003.  
Flüssiges Nitrobutylxylol 1004.  
**Nitronaphtaline.**  
Mononitronaphtalin 976.  
 $\alpha_1, \alpha_2$ -Dinitronaphtalin 1574.  
1, 5-Dinitronaphtalin 976, 977.  
1, 8-Dinitronaphtalin 976, 977.  
1, 3, 8-Trinitronaphtalin 977.

#### Nitroderivate höherer Kohlen- wasserstoffe.

o-Nitrodiphenyl 969.  
o-Dinitrodiphenyl  $C_{12}H_8O_4N_2$  931.  
p-Nitrodiphenyl 969.  
Diphenylnitromethan  $C_{12}H_{11}O_2N$  973.  
m, m-Dinitrodiphenylmethan  
 $C_{18}H_{10}O_4N_2$  1000.  
o-Dinitrodibenzyl 1649.  
Isopropyl-p-nitrostilben  $C_{17}H_{17}O_2N$  1226.  
Nitroanthracen 977.  
Salpetersäureanthracen  $C_{14}H_9O_3N$  977.  
Untersalpetersäureanthracen  $C_{14}H_9O_4N_2$   
977.  
Mesonitroanthracen  $C_{14}H_9O_2N$  977.  
Bismononitrodihydrophenanthren  
 $C_{20}H_{15}O_4N_2$  978.  
Mononitrophenanthren  $C_{14}H_9O_2N$  978.  
Mononitrobisphenanthren  $C_{20}H_{15}O_2N$   
978.  
Dinitrobisphenanthren  $C_{26}H_{19}O_4N_2$  978.

#### Sulfosäuren der Kohlenwasserstoffe.

##### Benzolsulfonsäuren.

Benzolsulfosäure  $C_6H_5O_3S$  978, 979.  
Phenylsulfonchlorid 1066.  
Tribenzsulfhydroxylamin  $C_{18}H_{15}O_7S_3N$   
533.  
Benzsulfhydroxamsäure  $C_6H_5O_4SN$   
533.  
Benzsulfonchlorid-aluminiumbromid  
 $Al_2Br_3 \cdot 2 C_6H_5SO_2Cl$  398.  
Benzolstearinsulfonsäure 981.  
Benzolsulfamide primärer Basen 937.  
Benzsulfoäthylamid 937.  
Benzsulfoheptylamid 937.  
r- $\alpha$ -Benzolsulfaminobuttersäure  
 $C_{16}H_{19}O_4NS$  1157.  
Inaktives Benzolsulfoleucin 871.  
Aktives Benzolsulfoleucin  $C_{18}H_{17}NO_4S$   
870.

Benzsulfocamphenamid 937.  
 Benzsulfocamphylamid 937.  
 Benzolsulfodihydrocarvylamid  
 $C_{10}H_{22}O_2SN$  937.  
 Benzolsulfodihydroeucarvylamid  
 $C_{10}H_{22}O_2NS$  938.  
 Benzolsulfosemicarbazinopropionsäure-  
 äthylester  $C_{15}H_{17}O_3N_2S$  1506.  
 p-Chlorbenzolsulfosäure  $C_6H_4O_2Cl$  S  
 979.  
 p-Brombenzolsulfosäure  $C_6H_4O_2Br$  S  
 979.  
 Nitrobenzol-m-sulfonsäure 970.  
 p-Nitrobenzolsulfosäure 980.  
 p-Nitrobenzolsulfochlorid 980.  
 Nitrochlorbenzolsulfosäure 1098.  
 o-Nitrochlorbenzol-p-sulfosäure 1560.  
 p-Nitrochlorbenzol-o-sulfosäure 1560.  
 4, 6-Dinitro-1, 2-chlorbenzolsulfosäure  
 1563.  
 Benzoldisulfosäure 979.  
 Benzotrisulfosäure 979.  
**Toluolsulfosäuren.**  
 p-Nitrotoluol-o-sulfonsäure 970.  
 p-Nitro-o-toluolsulfochlorid 1269.  
 p-Nitrotoluolsulfosäure 981, 982.  
 p-Toluolsulfosäure 979.  
 p-Toluolsulfochlorid 979.  
 Di-p-toluolsulfo-propyldiamid  
 $C_{17}H_{22}O_4N_2S_2$  860.  
 o-Nitrotoluol-p-sulfonsäure 970.  
 m-Nitrobenzylsulfosäure  $C_7H_7O_2N$  980.  
 m-Nitrobenzylsulfochlorid  $C_7H_7O_2SNCl$   
 981.  
**Sulfonsäuren höherer Kohlen-  
 wasserstoffe.**  
 p-Xylolsulfosäure 980.  
 p-Xylolsulfochlorid 980.  
 Dinitroxylolsulfosäure 1562.  
 p-sek.-Butylbenzolsulfosäure  $C_{10}H_{14}O_2S$   
 949.  
 p-Cymolmonosulfosäure 949.  
 Baryumsalz der p-Cymolmonosulfosäure  
 $C_{20}H_{20}O_2S_2Ba + 3H_2O$  949.  
 5 (-6-)hydrindensulfosäures Na  
 $C_9H_7SO_2Na \cdot 3H_2O$  1091, 1092.  
 Dinitrodibenzylidisulfosäure 1637.  
 Dinitrostilbendisulfosäure 981, 982.  
**Naphtalinsulfosäuren.**  
 $\alpha$ -Naphtalinsulfosäure 979.  
 $\beta$ -Naphtalinsulfosäure 979.  
 Naphtalinstearinsulfonsäure  $C_{28}H_{42}O_3S$   
 981.  
 Naphtalindisulfosäuren 1134.  
 1, 3, 5-Naphtalintrisulfosäure 196.  
**Thiosulfonsäuren.**  
 Phenylthiosulfonacetessigester  
 $C_{12}H_{14}O_3S_2$  982.  
 o-Tolylthiosulfonacetessigester 982.  
 p-Tolylthiosulfonacetessigester  
 $C_{13}H_{16}O_3S_2$  982.

$\beta$ -Naphthylthiosulfonacetessigester  
 $C_{16}H_{16}O_3S_2$  982.

### Arylhydroxylamine.

Arylhydroxylamine 983, 1268.  
 $\beta$ -Arylhydroxylamine 983, 985.  
 Phenylhydroxylamin 971, 983, 985.  
 $\beta$ -Phenylhydroxylaminmethylläther 985.  
 NN-Methylen-diphenylhydroxylamin  
 983, 984, 985.  
 p-Chlorphenylhydroxylamin 985.  
 Mononatrium-p-chlorphenylhydroxyl-  
 amin 983.  
 Nitrophenylhydroxylamin 966.  
 Methylen-N N-dimetatolyhydroxylamin  
 984.  
 Methylen-NN-diparaditolyhydroxyl-  
 amin  $C_{14}H_{18}O_2N_2$  984.  
 Methylen-NN-diparachlortolyhydroxyl-  
 amin  $C_{15}H_{18}O_2N_2Cl_2$  984.  
 $\alpha$ -Benzylhydroxylamin  $C_7H_7ON$  986.  
 $\beta$ -Benzylhydroxylamin 987.  
 Formhydroxamoxim-dibenzyläther  
 $C_{15}H_{18}O_2N_2$  987.  
 p-Chlorbenzylhydroxylaminchlorhydrat  
 $C_7H_7ONCl_2$  987.  
 Formhydroxamoxim-di-p-chlorbenzyl-  
 äther  $C_{10}H_{14}O_2N_2Cl_2$  987.  
 Acetylformhydroxamoxim-di-p-chlor-  
 benzyläther  $C_{17}H_{18}O_2N_2Cl_2$  987.  
 p-Bromhydroxylaminchlorhydrat  
 $C_7H_7ONClBr$  987.  
 Methylen-NN-diparabromphenyl-  
 hydroxylamin  $C_{12}H_{16}O_2N_2Br_2$  984.  
 Formhydroxamoxim-di-p-brombenzyl-  
 äther  $C_{15}H_{18}O_2N_2Br_2$  987.  
 Acetylformhydroxamoxim-di-p-brom-  
 benzyläther  $C_{17}H_{18}O_2N_2Br_2$  987.  
 Xyllylhydroxylamin 988.  
 2, 4-Dimethylphenylhydroxylamin  
 $C_8H_{11}ON$  988.  
 2, 5-Xyllyl-1-hydroxylamin 985.  
 o-Methylen-di-2, 5-xyllyl-1-hydroxyl-  
 amin  $CH_2::[ONH.C_6H_3.(CH_3)_2](CH_3)_2$   
 984.  
 Mesitylhydroxylamin  $C_8H_9ON$  989.

### Aminoderivate der Kohlenwasserstoffe.

**Hydroaromatische Amine.**  
 Carvylamin  $C_{10}H_{13}NH_2$  1325.

### Derivate der $C_nH_{2n-6}$ .

**Anilinderivate.**  
 Aromatische Basen (Arylamine) 945,  
 1599, 1613.

- Anilin  $C_6H_7N$  17, 482, 520, 529, 530, 613, 967, 992, 996, 998, 999, 1007, 1020, 1031, 1100, 1149, 1182, 1488, 1676.  
 Anilinhydrochlorid 1588.  
 Anilinnitrat 994.  
 Anilinnitratmagnesiumchlorid  $MgCl_2(C_6H_7N)_2 + 6H_2O$  991.  
 Anilincalciumchlorid  $CaCl_2(C_6H_7N)_2$  991.  
 Anilincalciumbromid  $CaBr_2(C_6H_7N)_2$  991.  
 Anilinsilberacetat 991.  
 Anilinsilbersulfat  $C_{12}H_{14}O_4N_2S_2Ag_2$  991.  
 Anilinsilbernitrat  $C_{12}H_{14}O_4N_2Ag$  991.  
 Wismutanilinchlorid  $BiCl_3 \cdot 3C_6H_7 \cdot NH_2 \cdot HCl$  991.  
 Anilinchlortellurat  $(C_6H_7 \cdot NH_2)_2TeCl_4$  227.  
 Anilimbromtellurat  $(C_6H_7 \cdot NH_2)_2TeBr_4$  227.  
 Thalliumchloridtrianilinchlorid 382.  
 o-Chloranilin 1026, 1083.  
 m-Chloranilin 1083.  
 p-Chloranilin  $C_6H_4ClN$  930, 1026, 1083.  
 p-Chloranilinnitrat 995.  
 Dichloranilin 1634.  
 2, 5-Dichloranilin 1192.  
 2-Brom-4-chloranilin  $C_6H_3Cl_2BrN$  1020.  
 p-Bromanilinnitrat 994.  
 Pentabromanilin 961.  
 Nitraniline 1007, 1133.  
 o-Nitranilin 970, 990, 994, 999, 1083.  
 o-Nitranilinnitrat 995.  
 2-Nitro-4-chloranilin 1025, 1026.  
 2-Nitro-4-bromanilin 994, 1025.  
 m-Nitranilin 616, 970, 1083.  
 m-Nitranilinnitrat 995.  
 2-Chlor-5-nitroanilin 1026.  
 p-Nitranilin 970, 972, 990, 994, 995, 1001, 1083.  
 p-Nitroanilinnitrat 994.  
 p-Nitromethylnitrosamin 1008.  
 o-Chlor-p-nitranilin 1001.  
 Dinitranilin 994.  
 o, p-Dinitrophenylmethylnitrosamin 1008.  
 Pikrylanilin 1008.  
 Sulfanilsäure 979, 1568, 1573.  
 Dinitranilinsulfosäure 1563.  
 Oxyaldehyddinitranilinsulfosäurederivate 1563.  
 p-toluolsulfosaures Alkylanilin C 1007.  
 Methylanilin 520, 531, 616, 851, 1007, 1009, 1083, 1147.  
 m-Nitromethylanilin 970, 990.  
 p-Nitromethylanilin 1009.  
 Dinitromethylanilin 1008.  
 Methylpikramid 1008.  
 Pikrylmethylnitrosamin 1007.  
 Nitrosomethylpikramid 1008.  
 p-Nitrosoderivate sek. Basen 16.  
 Dimethylanilin 520, 855, 1007, 1012.  
 Nitrilaniline 1358.  
 Phenyltrimethylammoniumbromid  $C_6H_5NBr$  855, 1012.  
 m-Nitrodimeylanilin 616, 970, 990.  
 m-Nitrophenyltrimethylammoniumbromid  $C_6H_4N_2Br$  932.  
 Mononitrophenyltrimethylammoniumnitrat  $C_6H_5O_4N_2$  932.  
 p-Nitrodimeylanilin  $C_6H_5O_4N_2$  970, 990, 1128.  
 Äthylanilin 520, 1007, 1083.  
 Monoäthylanilinsilbernitrat  $C_{10}H_{12}O_4N_2Ag$  992.  
 Monoäthylanilincadmiumchlorid  $C_{10}H_{12}N_2Cl_2Cd$  992.  
 Monoäthylanilincadmiumbromid  $C_{10}H_{12}N_2Br_2Cd$  992.  
 Monoäthylanilincadmiumjodid  $C_{10}H_{12}N_2J_2Cd$  992.  
 Methyläthylanilin 855.  
 Diäthylanilin 520, 855, 1007, 1012, 1127, 1186.  
 Methylpropylanilin 855.  
 Methylisopropylanilin  $C_{10}H_{13}N$  1013.  
 Äthylpropylanilin 855.  
 Äthylisopropylanilin  $C_{11}H_{17}N$  1012.  
 Dipropylanilin 855.  
 Diisopropylanilin 1012.  
 Propylisopropylanilin  $C_{12}H_{19}N$  1012.  
 Tetranitrodiphenyläthylendiamin  $C_{12}H_8[NH \cdot C_6H_4(NO_2)]_2$  1060.  
 Diphenyläthylendiaminmercurichlorid  $C_{12}H_{10}N_2Cl_2Hg$  1061.  
 Diphenyläthylendiaminnitrat  $C_{12}H_{10}(NHCO_2)_2 \cdot 2HNO_3$  1061.  
 Isomeres Tetranitrodiphenyläthylendiamin 1060.  
 Methylallylanilin  $C_{10}H_{13}N$  1013.  
 Allyläthylanilin 1013.  
 Allylisopropylanilin  $C_{12}H_{17}N$  1013.  
 Anilidocyklopenten  $C_{11}H_{13}N$  1011.  
 Diphenylamin 520, 849, 855, 1014, 1083, 1562.  
 Diphenylnitrosamin 856.  
 p-Nitrodiphenylamin 970, 990.  
 o-Chlorphenylpikramid 1083.  
 m-Chlorphenylpikramid 1083.  
 p-Chlorphenylpikramid 1084.  
 o-Nitrophenylpikramid  $C_{11}H_7O_2N_2$  1083.  
 m-Nitrophenylpikramid 1083.  
 p-Nitrophenylpikramid 1083.  
 Methyldiphenylamin 855, 1127.  
 Phenylmethylpikramid  $C_{11}H_{10}O_2N_2$  1084.  
 Phenyläthylpikramid 1084.  
 Aurantia (Hexanitrodiphenylamin) 1131.  
 Additionsprod. von Pikrylchlorid an Diphenylamin  $C_{12}H_{13}O_{12}N_7Cl_2$  1084.

Dinitrodiphenylamin-m-sulfosäure 1567.  
 Polynitrodiphenylaminsulfosäure 1567.  
 Triphenylamin 855.

#### Säureanilide.

#### Anilinderivate.

Orthophosphorsäureanilid  $C_{10}H_{10}ON_2P$  997.  
 Dianilidoorthophosphorsäure  $C_{12}H_{12}O_2N_2P$  997.  
 Dianilidoorthophosphorsäurechlorid  $C_{12}H_{10}ON_2POl$  997.  
 Orthosulfophosphorsäureanilid  $C_{10}H_{10}N_2SP$  998.  
 Nitrolanilid aus dem Nitrosat des Diäthylmethylläthylens  $C_{12}H_{20}ON$  576.  
 Formanilid 629, 1022.  
 Na-Salze des Formanilids 1140.  
 Imidoäther des Formanilids 1023.  
 Diphenyloxyformamidin 984.  
 Methenylphenylamidin  $C_7H_8N_2$  629.  
 Acetanilid 530.  
 Na-Salze des Acetanilids 1140.  
 Phenylacetylchloramin 1023, 1024.  
 Phenylacetylbromamin 1025.  
 Nitrosoacetanilid 1007, 1016.  
 Acetylphenylsulfaminsäure 1025.  
 Acetdiphenylamidin (Diphenyläthylenamidin)  $C_{14}H_{14}N_2$  530, 1046.  
 Isonitrosoäthyldiphenylamidin 1061.  
 Äthylidendiphenyldiamin  $C_{14}H_{16}N_2$  1490.  
 Na-Salze des Propionanilids 1140.  
 Propenyldiphenylamidin  $C_{15}H_{16}N_2$  1490.  
 Butyranilid 627.  
 $\alpha$ -Diphenylbutanamidin  $C_{16}H_{18}N_2$  1046.  
 Isobutyryldiphenylamidin  $C_{16}H_{18}N_2$  1490.  
 Anilid der Äthylisopropylessigsäure  $C_{12}H_{14}ON$  678.  
 Thiodiglycolsäuredianilid  $C_{16}H_{16}O_2N_2S$  1026.  
 Sulfondiessigsäureanilid  $C_{16}H_{16}O_4N_2S$  1026.  
 Rhodanaoetanilid  $C_9H_8ON_2S$  1027.  
 Carbylamin 971.  
 Phenylisocyanat 627, 1034, 1035, 1182.  
 Phenylurethan 1039, 1040.  
 Acetylphenylurethan  $C_{11}H_{12}O_2N$  1048.  
 Phenylharnstoff 800.  
 Isoharnstoffäther 1046.  
 $\beta$ -Bromäthylphenylharnstoff  $C_9H_{11}ON_2Br$  1042.  
 Phenyläthylen- $\psi$ -harnstoff 1042.  
 $\beta$ -Chlorpropylphenylharnstoff  $C_{10}H_{13}N_2OCl$  1043.  
 N-Phenylpropylen- $\psi$ -harnstoff  $C_{10}H_{12}ON_2$  1043.  
 Allylphenylharnstoff 1043.  
 a, b-Amylphenylcarbamid 1041.

Hexamethylendicarbaminsäuredianilid  $C_{20}H_{22}O_2N_2$  861.  
 Verb. des r-Leucins mit Phenylcyanat  $C_{13}H_{18}N_2O_2$  871.  
 $\alpha$ -Phenylureidosäuren (Phenylhydantoinensäuren) 1048.  
 $\alpha$ -Phenylureidobuttersäure  $C_{11}H_{14}O_2N_2$  1048.  
 $\gamma$ -Phenylhydantoin  $C_9H_8O_2N_2$  1048.  
 $\beta$ -Methyl- $\gamma$ -phenylhydantoin  $C_{10}H_{12}O_2N_2$  1048.  
 $\beta$ -Äthyl- $\gamma$ -phenylhydantoin  $C_{11}H_{14}O_2N_2$  1048.  
 $\beta$ -Isobutyl- $\gamma$ -phenylhydantoin  $C_{13}H_{18}O_2N_2$  1048.  
 Phenyluraminocrotonensäureester  $C_{14}H_{16}O_2N_2$  872, 1035.  
 Phenylureodimethylacrylsäure  $C_{12}H_{14}O_2N_2$  642.  
 Phenylharnstoff aus Amidodimethylacrylsäureester  $C_{14}H_{16}O_2N_2$  641.  
 Arom. Harnsäurederivate 1050.  
 Phenylmethyluracil 1035.  
 Phenylthiomethyluracil 1035.  
 9-Phenylpurin  $C_{11}H_7N_3$  1051, 1052.  
 Hydrochlorat des 9-Phenylpurins 1052.  
 Chloroplatinat des 9-Phenylpurins 1052.  
 Nitrat des 9-Phenylpurins 1052.  
 9-Phenylmonochlorpurin  $C_{11}H_7N_3Cl$  1052.  
 9-Phenyl oxydichlorpurin  $C_{11}H_7ON_3Cl_2$  1051.  
 Phenyltrichlorpurin 1052.  
 9-Phenyljodpurin  $C_{11}H_7N_3J$  1052.  
 9-Phenylharnsäure 1051.  
 9-Phenylpseudoharnsäure 1051.  
 1, 3, 7-Trimethyl-9-phenylharnsäure  $C_{14}H_{14}O_2N_4$  1051.  
 Diphenylharnstoff 1045, 1050.  
 Phenylsenfö 869, 1045, 1426.  
 Isosulfocyanphenyl  $C_7H_7NS$  522, 627.  
 Thioncarbanilsäuremethylester  $C_8H_7ONS$  1659.  
 Thiolcarbanilsäuremethylester  $C_8H_7ONS$  1037, 1659.  
 Thioncarbanilsäureäthylester 1659.  
 Thiolcarbanilsäureäthylester 1659.  
 Thioncarbanilsäureisobutylester 1659.  
 Carbanil- $\alpha$ -thioisobuttersäureäthylester  $C_{12}H_{17}O_2NS$  1660.  
 Dithiocarbanilsäures  $NH_2$  1039.  
 Alkylthioharnstoffe 1046.  
 $\beta$ -Oxypropylphenylthioharnstoff  $C_9H_9O$  .  $NH_2$  .  $OS$  .  $NH_2$  .  $C_6H_5$  865.  
 N-Phenylpropylenpseudothioharnstoff 1046.  
 $\beta$ -Oxybutylphenylthioharnstoff  $C_{11}H_{16}N_2SO$  865.  
 N-Phenylbutylen- $\psi$ -thioharnstoff  $C_{11}H_{14}N_2S$  865.  
 Bromhydrat des Phenyläthylen- $\psi$ -thioharnstoffs 1042.



$C_{11}H_{22}N_2S$  644.  
 Phenylethylidithioharnstoff  $C_{22}H_{18}NS$  644.  
 Phenylthiocarbamidoessigsäureäthylester  $C_8H_9 \cdot NH \cdot OS \cdot NH \cdot OH_2 \cdot CO_2C_2H_5$  869.  
 Phenylthiohydantoin 1027.  
 Phenylthiouraminocrotonsäureester 1035.  
 Diphenyltrimethylenäthylendithioharnstoff  $C_{11}H_{22}N_2S_2$  859.  
 Diphenylthioharnstoff 1045, 1574.  
 Acylthiocarbamilide 1046.  
 Acetyläthylisodiphenylthioharnstoff 1046.  
 Phenylimidothiolkohlenensäuredimethylester  $C_8H_{11}ONS$  1037.  
 Phenylimidothiolkohlenensäurediäthylester  $C_{11}H_{13}ONS$  1038.  
 Phenylimidothiolisoamylkohlenensäureäthylester  $C_{18}H_{17}ONS$  1038.  
 c-Acetylsulfo-b-phenyl- $\alpha$ -semicarbazidsäurethioläthylester  $C_{12}H_{13}O_2N_4S_2$  1038.  
 Acetylthioncarbanilsäuremethylester  $C_{16}H_{11}O_2NS$  1037.  
 c, b-Diphenyl- $\alpha$ -semicarbazidsäurethiolmethylester  $C_{11}H_{11}O_2N_2S$  1038.  
 c, b-Diphenyl- $\alpha$ -semicarbazidsäurethioläthylester  $C_{18}H_{17}O_2N_2S$  1038.  
 c, b-Diphenyl- $\alpha$ -semicarbazidsäurethionäthylester  $C_{18}H_{17}O_2N_2S$  1038.  
 c, b-Diphenyl- $\alpha$ -semicarbazidsäurethiolbenzylester  $C_{21}H_{15}O_2N_2S$  1038.  
 Thiolmethyläthylkohlenensäureesterdiphenylsemicarbazon  $C_{16}H_{11}O_2N_2S$  1038.  
 Thioldiäthylkohlenensäureesterdiphenylsemicarbazon  $C_{18}H_{21}O_2N_2S$  1038.  
 4-Phenylthiosemicarbazid 1049.  
 Cyananilin 995.  
 Acetylderivat des Cyananilins  $C_{20}H_{20}N_2O + HCl$  995.  
 Diphenyldicyanäthylendiamin  $C_{16}H_{14}N_4$  1034.  
 Phenylecyanamid 1034.  
 Bromäthylenphenylcyanamid  $C_8H_8N_2Br$  1034.  
 Hydrocyanarbodiphenylimid 1030.  
 $\beta$ -Triphenylguanidin  $HNC[N(C_6H_5)_2] \cdot NH \cdot C_6H_5$  1050.  
 Thiocarbamilidoaminodiphenylguanidin  $C_{20}H_{15}N_7S$  1049.  
 Aminodiphenylguanidin 1049.  
 Cyantriphenylguanidin 995.  
 Tetraphenylguanidin  $HN:C[N(C_6H_5)_2]_2$  1050.  
 Tetraphenylbiguanidid  $C_{28}H_{23}N_7$  1050.  
 Acetessigänilid 872.  
 Na-Salze des Phenylloxamids 1140.

vinylidenoxanilid 1051.  
 Oxyäthylidenoxanilid 1030.  
 Methoxyäthylidenoxanilid 1030.  
 Oxypropylidenoxanilid 1031.  
 Phenyliertes Bubeanwasserstoff 1034.  
 Thioamid  $C_{14}H_{18}N_2S$  1034.  
 Diphenylmalonimid (Malonsäuredianilid) 627.  
 Chlorbernsteinsäureanil 1031.  
 Anilid der  $\beta$ -Isopropylglutarsäure  $C_{14}H_{19}O_2N$  681.  
 Dianilid der Sebaccinsäure 627.  
 Azelaänsäuredianilid 627.  
 Maleinanilid  $C_{16}H_{14}O_2N_2$  1031.  
 Fumaranilid 1031.  
 Acetylmalonanilidsäureäthylester  $C_{18}H_{14}O_4N$  1035.  
 Acetmalonsäureesteranilid 872, 1035.  
 Iminoacetmalonanilsäureester  $CH_3C(NH)CH(CONHC_6H_5) \cdot CO_2C_2H_5$  872.  
 Iminoacetmalonthioanilsäureester  $C_{13}H_{14}N_2O_2S$  872.  
 Tarttranilid  $C_{16}H_{16}N_2O_2$  530.  
 Phenyltartraminsäure-Äthylester  $C_{18}H_{19}O_2N$  530.  
 Monoanilid des Acetondicarbonsäureesters  $C_{13}H_{15}O_4N$  1032.  
 Dianilid der Acetondicarbonsäure  $C_{17}H_{16}O_2N_2$  1032.  
 Methenyltricarbonsäureanilidsäureester 1035.  
**Derivate der Halogenaniline.**  
 o-Chlorformanilid  $C_7H_5OClN$  1020.  
 Chloracetylanilide 1026, 1027.  
 o-Chloracetanilid 1023, 1026.  
 o-Chlorphenylacetylstickstoffchlorid (Acetylchloramino-2-chlorbenzol)  $C_8H_7OClN$  1023.  
 m-Chloracetanilid 1023.  
 m-Chlorphenylacetylstickstoffchlorid (Acetylchloramido-3-chlorbenzol)  $C_8H_7ONCl$  1024.  
 Orthophosphorsäure-p-chloranilid  $C_{18}H_{15}ON_2Cl_2P$  997.  
 Di-p-chloranilidoorthophosphorsäure  $C_{18}H_{11}O_2N_2Cl_2P$  997.  
 p-Chloracetanilid 930, 1023, 1024.  
 p-Chlorphenylacetylchloramin 1025.  
 N-Parachlorphenyläther des Glyoxims  $C_{14}H_{11}O_2N_2Cl_2$  984.  
 3, 4-Dichlorphenylacetylstickstoffchlorid (Acetylchloramido-3, 4-dichlorbenzol) 1024.  
 3, 6-Dichlorphenylacetylstickstoffchlorid (Acetylchloramido-3, 6-dichlorbenzol)  $C_8H_5OCl_2N$  1024.  
 2, 3, 4-Trichlorphenylacetylstickstoffchlorid (Acetylchloramido-2, 3, 4-trichlorbenzol)  $C_8H_3OCl_3N$  1024.

- 2, 3, 6-Trichlorphenylacetylstickstoffchlorid (Acetylchloramido-2, 3, 6-trichlorbenzol)  $C_6H_3OCl_3N$  1024.  
 2, 4, 6-Trichlorphenylformylstickstoffchlorid  $C_7H_3OCl_3N$  1021.  
 2, 4, 6-Trichlorphenylacetylstickstoffchlorid  $C_6H_3OCl_3N$  1021.  
 3, 4, 6-Trichlorphenylacetylstickstoffchlorid (Acetylchloramido-3, 4, 6-trichlorbenzol)  $C_6H_3OCl_3N$  1024.  
 2, 3, 4, 6-Tetrachlorphenylacetylstickstoffchlorid (Acetylchloramido-2, 3, 4, 6-tetrachlorbenzol)  $C_6H_2OCl_4N$  1024.

o-Bromformanilid  $C_7H_5ONBr$  1020.

o-Bromphenylacetylstickstoffbromid (Acetylbromamino-2-brombenzol)  $C_6H_4OBrN$  1023.

p-Bromacetanilid 994.

N-Parabromphenyläther des Glyoxims  $C_{14}H_{11}O_2N_2Br$  984.

3, 5-Dibromformanilid  $C_7H_3OBr_2N$  1020.

3, 5-Dibromacetanilid  $C_8H_5OBr_2N$  1020.

2-Chlor-4-bromacetanilid  $C_8H_5OClBrN$  1020.

#### Derivate der Nitraniline.

Acetylchloramino-2-nitrobenzol  $C_6H_4O_2N_2Cl$  1025.

Acetylbromamino-2-nitrobenzol  $C_6H_4O_2N_2Br$  1025.

2-Nitro-4-chloracetanilid 1026.

Acetylchloramino-3-nitrobenzol  $C_6H_4O_2N_2Cl$  1025.

Acetylbromamino-3-nitrobenzol  $C_6H_4O_2N_2Br$  1025.

3-Nitro-4-chloracetanilid 1025, 1026.

2-Chlor-5-nitroacetanilid (3-Nitro-6-chloracetanilid) 1026.

p-Nitroacetanilid 970, 1001, 1025.

Acetylbromamino-4-nitrobenzol  $C_6H_4O_2N_2Br$  1025.

2-Chlor-4-nitroacetanilid 1025, 1026.

Acetylchloramino-2-chlor-4-nitrobenzol  $C_6H_3O_2N_2Cl_2$  1025.

Acetylchloramino-2, 6-dichlor-4-nitrobenzol  $C_6H_3O_2N_2Cl_2$  1025.

2, 6-Dichlor-4-nitrodiacetanilid  $C_{10}H_6O_4Cl_2N_2$  1021.

2-Brom-4-nitroacetanilid  $C_8H_5O_2BrN$  1020.

2-Brom-4-nitroacetanilid 1026.

Acetylbromamino-2-brom-4-nitrobenzol  $C_6H_3O_2N_2Br_2$  1026.

2, 6-Dibrom-4-nitroacetanilid  $C_8H_3O_2Br_2N$  1020.

Acetylbromamino-2, 6-dibrom-4-nitrobenzol  $C_6H_3O_2N_2Br_2$  1026.

#### Derivate der Anilinsulfonsäuren.

Acetanilid-o-sulfosäure 1025.

Acetanilid-p-sulfosäure 1025, 1028.

#### Derivate der Alkylaniline.

Methylformanilid  $C_7H_9O$  629, 1023.

Chloracetmethylanilid 1021.

Rhodanacetmethylanilid  $C_{10}H_{11}ON_2S$  1027.

Thiodiglycolsäuredimethylanilid  $[C_6H_5N(CH_2)CO.OH]_2S$  1026.

Sulfondiessigsäuremethylanilid  $[C_6H_5N(CH_2)CO.OH]_2SO_2$  1026.

Methylcarbanilsäuremethylester  $C_8H_{11}O_2N$  1037.

Methylthioncarbanilsäuremethylester  $C_8H_{11}ONS$  1037.

Methylthioncarbanilsäureäthylester  $C_{10}H_{13}ONS$  1037.

Methylthiolcarbanilsäuremethylester  $C_8H_{13}ONS$  1037.

N-Methylthiolcarbanilsäureäthylester  $C_{10}H_{15}ONS$  1037.

Cyanmonalkylanilin 1012.

Methylphenyleyanamid  $C_8H_7N_2$  855, 1013, 1034, 1040.

Methyleyananilid  $C_8H_7N_2$  1012.

as-Methylphenylharnstoff  $C_8H_{10}ON_2$  1040.

as-Methylisophenyläthylharnstoff  $C_{10}H_{14}ON_2$  1040.

Isoharnstoffäther 1040.

as-Phenylmethylsulfoharnstoff 855.

Methylphenyläthylen-ψ-thioharnstoff 1043.

Allylmethylphenylharnstoff 1043.

Methylphenylpropylen-ψ-harnstoff  $C_{11}H_{14}ON_2$  1043.

Äthylformanilid 1023.

Äthyl-i-acetanilid  $C_{10}H_{13}ON$  530.

Äthylphenyleyanamid 855, 1013.

Äthylphenylsulfoharnstoff 855.

as-Äthylisophenylmethylharnstoff

(Iminophenylmethylcarbaminsäureester)  $C_{10}H_{14}ON_2$  1040.

N-Äthylthiocarbanilsäuremethylester  $C_{10}H_{12}ONS$  1037.

Propylphenyleyanamid 855.

Phenylisopropylcyanamid  $C_{10}H_{12}N_2$  1012, 1013.

Isopropenylphenylhydantoin  $C_{11}H_{13}O_2N_2$  841.

Acetylanilidocyklopenten  $C_{10}H_{11}ON$  1011.

Cyklopentenylidiphenylharnstoff  $C_{18}H_{19}ON_2$  1011.

Cyklopentenylidiphenylthioharnstoff  $C_{18}H_{19}NS$  1011.

Diphenylcyanamid  $C_{12}H_{11}N_2$  855.

as-Diphenylsulfoharnstoff 855.

p-Nitroacetyldiphenylamin 970.

#### Anilinosäuren.

Anhydrid der Anilinoessigsäure 1029.

Anilinoessigsäureester 1029.

Anhidromalonsäureäthylester 1031.  
 $\beta$ -Phenylamidoglutaconsäureester  
 $C_{11}H_{11}O_4N$  1032.  
Monoanilid des  $\beta$ -Phenylamidoglutaconsäureesters  $C_{11}H_{10}O_3N_2$  1032.

### Verbindungen von Anilinen mit Aldehyden.

Methylendi-o-nitranilin  $C_{11}H_{11}O_4N$ , 999.  
Äthylidenanilin 1002.  
Trinitropropionaldehydanil  $C_9H_5O_4N_4$  772.  
Monokaliumsalz des Trinitropropionaldehydanils  $KC_9H_7N_4O_5$  773.  
Dikaliumsalz des Trinitropropionaldehydanils  $C_9H_5O_4K_2N_4$  772.  
Anilinsalz des Trinitropropionaldehydanils  $C_{11}H_{11}O_5N_5$  772.  
Anilverb. des Isovaleraldehyds 1490.  
N-Phenyläther des Glyoxims  $C_{11}H_{11}O_2N_2$  984.

### Derivate des o-Toluidins.

o-Toluidin 520, 996, 1002.  
o-Toluidinnitrat 994.  
o-Toluidinsilbernitrat  $C_{11}H_{11}N_3O_3Ag$  992.  
o-Toluidinsilbersulfat  $C_{11}H_{11}N_3O_4S_2Ag$  992.  
o-Toluidinmagnesiumchlorid  $C_{11}H_{11}N_2Cl_2Mg$  991.  
o-Toluidinzinkbromid  $C_{11}H_{11}N_2Br_2Zn$  991.  
o-Toluidincadmiumchlorid  $C_{11}H_{11}N_2Cl_2Cd$  991.  
o-Toluidincadmiumsulfat  $C_{11}H_{11}N_2O_4S_2Cd$  991.  
Wismuttoluidinchlorid  $BiCl_3 \cdot 3C_7H_7NH_2 \cdot HCl$  991.  
Na-Salze des o-Formtoluids 1140.  
Acet-o-toluid 994, 1027, 1028, 1044.  
Acetylcyan-o-toluidinchlorhydrat  $C_{11}H_{11}N_3O \cdot 2HCl$  995.  
Rhodanacet-o-toluidid  $C_{10}H_9ON_2S$  1027.  
Thiodiglycolsäuredi-o-toluidid  $[C_6H_4(CH_2)NH \cdot CO \cdot CH_2]_2S$  1026.  
Sulfondiessigsäure-o-toluidid  $[C_6H_4(CH_2)NH \cdot CO \cdot CH_2]_2SO_2$  1026.  
o-Tolylharnstoff 1043.  
o-Tolylpropylen- $\psi$ -harnstoff  $C_{11}H_{11}N_2O$  1043.  
 $\beta$ -Chlorpropylen-o-tolylharnstoff  $C_{11}H_{11}ON_2Cl$  1043.  
Phenyl-o-tolylcarbamid 1041.  
o-Ditolylharnstoff 1041, 1046.  
o-Tolythioharnstoff 1044.  
Acetyl-o-tolythioharnstoff 1044.  
Di-o-tolylsulfharnstoff 1045.

o-Toluidiessigsäure  $C_8H_{11}O_2N$  1029, 1030.  
 $\alpha$ , o-Toluidopropionsäure 1029, 1030.  
Äthyliden-o-Toluidin  $C_{11}H_{11}N_2$  1002.  
Chlorhydrat des Äthyliden-o-toluidins  $C_{11}H_{11}N_2Cl_2$  1002.  
Nitrat des Äthyliden-o-toluidins  $C_{11}H_{11}O_4N_4$  1002.  
Dinitroverb. des Äthyliden-o-toluidins  $C_{11}H_{11}O_2N_4$  1002.  
Diacetylprod. des Äthyliden-o-toluidins  $C_{22}H_{22}O_2N_2$  1002.  
m-Chlor-o-acettoluid 975.  
o-Acetylchloramido-5-chlortoluol 1027.  
o-Acetylamidobenzylchlorid  $C_8H_{10}ONCl$  1538.  
o-Acetylchloramido-3, 5-dichlortoluol 1027.  
o-Acetylbromamido-5-bromtoluol 1027.  
3, 5-Dibrom-o-acettoluid  $C_8H_5OBr_2N$  1021.  
o-Acetylbromamido-3, 5-dibromtoluol 1027.  
m-Nitro-o-toluidin  $C_7H_5O_2N_2$  968, 993, 994.  
m-Nitro-o-toluidinnitrat 995.  
p-Nitro-o-toluidin 970.  
Dimethyl-o-toluidin 520.  
Dimethyl-m-nitro-o-toluidin 970, 990.  
Methyl-1-trimethylammoniumjodid-2-brom-5-benzol  $C_{10}H_{11}NBrJ$  1019.  
Di-o-tolyläthylendiaminmercurichlorid 1061.  
Di-o-tolyläthylendiaminnitrat  $C_{24}H_{24}(NHC_6H_4CH_3)_2 \cdot 2HNO_3$  1061.  
Tetranitrodi-o-tolyläthylendiamin  $C_8H_4[NHC_6H_4(NO_2)_2CH_3]_2$  1060.  
Isomeres Tetranitrodi-o-tolyläthylendiamin 1061.

### Derivate des m-Toluidins.

m-Toluidin 1616.  
m-Acettoluid 1027.  
 $\beta$ -Chlorpropyl-m-tolylharnstoff 1043.  
m-Tolylpropylen- $\psi$ -harnstoff  $C_{11}H_{11}ON_2$  1043.  
m-Tolylallylharnstoff  $C_{11}H_{11}ON_2$  1043.  
Monochlor-m-acettoluid 1028.  
Dichlor-m-toluidin 1028.  
Dichlor-m-acettoluid 1028.  
Trichlor-m-acettoluid  $C_8H_5ONCl_3$  1028.  
m-Amidobenzylsulfosäure  $C_7H_5O_3NS$  981.  
Methyl-1-trimethylammoniumjodid-3-brom-6-benzol 1019.  
Di-m-tolyläthylendiaminmercurichlorid 1061.  
Di-m-tolyläthylendiaminnitrat 1061.

Tetranitro-m-tolyläthylendiamin 1061.  
m-Acetylamidobenzylchlorid  $C_8H_9ONCl$  1538.

#### Derivate des p-Toluidins.

p-Toluidin 482, 520, 992, 1029, 1080, 1488, 1491.  
p-Toluidinnitrat 994.  
p-Toluidinsilbernitrat  $C_{11}H_{13}O_2N_3Ag$  992.  
p-Toluidinmagnesiumchlorid  $C_{11}H_{13}N_2Cl_2Mg$  991.  
p-Toluidinmagnesiumsulfat  $C_{11}H_{13}O_4N_2SMg$  992.  
p-Toluidincadmiumchlorid  $C_{11}H_{13}N_2Cl_2Cd$  991.  
p-Toluidincadmiumbromid  $C_{11}H_{13}N_2Br_2Cd$  991.  
p-Toluidincadmiumsulfat  $C_{11}H_{13}O_4N_2SCd$  992.  
p-Toluidinzinkbromid  $C_{11}H_{13}N_2Br_2Zn$  991.  
p-Toluidinzinkacetat  $C_{11}H_{13}O_4N_2Zn$  992.  
Orthophosphorsäure-p-toluid  $C_{11}H_{13}ON_2P$  997.  
Monobromderivat des Orthophosphorsäure-p-toluids  $C_{11}H_{12}ON_2PBr$  997.  
Di-p-toluidoorthophosphorsäure  $C_{14}H_{17}O_2N_2P$  997.  
Orthosulfophosphorsäure-p-toluid  $C_{11}H_{13}N_2SP$  998.  
Acet-p-toluid 994, 1028.  
p-Acetylchloramidotoluol 1027.  
p-Acetylbromamidotoluol 1027.  
Äthenyl-p-ditolylamin  $C_{10}H_{13}N_2$  1490.  
Äthyliden-p-ditolylamin  $C_{10}H_{13}N_2$  1490.  
Chloracet-p-toluidid  $C_{10}H_{11}ONCl$  1021.  
Cyanacet-p-toluidid  $C_{10}H_{11}ON_2$  1028.  
Rhodanacet-p-toluidid  $C_{10}H_{11}ON_2S$  1027.  
Isorhodanacet-p-toluidid 1027.  
p-Toluidid der Äthylisopropyllessigsäure  $C_{14}H_{21}ON$  678.  
Thiodiglycolsäuredi-p-toluidid 1026.  
Sulfondiessigsäure-p-toluidid 1026.  
p-Tolylpropylen-ψ-harnstoff  $C_{11}H_{14}ON_2$  1043.  
β-Chlorpropyl-p-tolylharnstoff  $C_{11}H_{15}ON_2Cl$  1043.  
p-Tolylallylharnstoff 1043.  
Phenyl-p-tolylcarbamid  $C_{14}H_{17}ON_2$  1041.  
Di-p-tolylcarbamid 1041.  
p-Tolylthioharnstoff 1044.  
Acetyl-p-tolylthioharnstoff 1044.  
Phenyl-p-tolylthioharnstoff 1045.  
p-Tolylthiohydantoin 1027.  
Phenyl-p-tolylsulfhydantoin 1045.  
Aminodi-p-tolylguanidin  $C_{15}H_{19}N_4$  1050.  
Thiocarbanilidoaminoditolylguanidin  $C_{22}H_{25}N_5S$  1050.  
p-Toluidoesigsäure 1029.  
a,p-Toluidopropionsäure  $C_{10}H_{13}O_2N$  1029.

p-Toluidinsalz des Trinitropropionaldehyd-p-tolids  $C_{17}H_{19}O_8N_3$  773.  
Trinitropropionaldehyd-p-tolil  $C_{10}H_{10}N_4O_8$  773.  
N-Paratolyläther des Glyoxims  $C_{10}H_{10}O_2N_2$  984.  
m-Chlor-p-acetotoluid 975.  
p-Acetylchloramido-3-chlortoluol 1027.  
p-Acetamidobenzylchlorid  $C_8H_9ONCl$  1538.  
p-Acetylchloramido-3, 5-dichlortoluol 1027.  
p-Acetylbromamido-3-bromtoluol 1027.  
p-Acetylbromamido-3, 5-dibromtoluol 1027.  
o-Nitro-p-toluidin 967, 970.  
o-Nitrotolylnitrosamin 1009.  
Chlornitroaminotoluol  $C_7H_7O_2N_2Cl$  975.  
m-Nitro-p-toluidin 993, 994.  
m-Nitro-p-toluidinnitrat 995.  
Salzsaures Salz des m-Nitro-p-amidobenzylchlorids  $C_7H_9O_2N_2Cl_2$  1000.  
Methyl-diacylazimidotoluol  $C_{15}H_{14}O_2N_4$  1011.  
m-Nitromethyltoluidin 1010.  
Dinitromethyl-p-toluidine 1009, 1010.  
β-Dinitromethyl-p-toluidine 1009, 1010.  
β-Dinitromethylacetotoluol 1010.  
γ-Dinitromethyl-p-toluidine 1009, 1010.  
γ-Dinitromethylacetotoluol  $C_{10}H_{11}O_2N_3$  1011.  
γ-Dinitromethylbenztoluid  $C_{15}H_{15}O_2N_3$  1011.  
Dinitromethyltolylnitramine 1010.  
Trinitrotolylmethylnitramin 1009.  
Dimethyl-p-toluidin  $C_9H_{13}N$  1010.  
m-Nitrodimehtyltoluidin 1010.  
Methyl-1-trimethylammoniumjodid-4-brom-3-benzol 1019.  
Dinitrodi-p-tolyläthylendiamin  $C_{10}H_{13}O_2N_4$  1061.  
Di-p-tolyläthylendiaminnitrat 1061.  
Di-p-tolyläthylendiaminmercurichlorid 1061.  
Amidobenzylsulfonsäuren 1626.

#### Derivate des Benzylamins.

Benzylsenföl 1036, 1386.  
as-Dibenzylsulfonharnstoff 855.  
Dibenzylcyanamid 855.  
Tetrabenzylaminooctaspartid  $C_{22}H_{26}N_4O_{17}$  4  $C_7H_7N$  875.  
Octobenzylaminooctaspartid  $C_{22}H_{26}N_4O_{17}$  8  $C_7H_7N$  875.  
Di-p-brombenzylamin  $C_{14}H_{15}NBr_2$  1017.  
Di-p-brombenzylcyanamid  $C_{11}H_{13}N_2Br_2$  1017.  
Benzylanilin 1022, 1083.  
Benzylphenylnitrosamin 1022.  
Benzyliertes Phenylcyanamid  $C_{14}H_{15}N_2$  1084.

$C_{12}H_{11}ON_2Cl$  1016.  
 o-Nitrobenzylanilin 969.  
 o-Nitrobenzylphenylnitrosamin 1016.  
 o-Nitrobenzylanilinsulfosäure 1017.  
 m-Nitrobenzylanilin  $C_{12}H_{11}O_2N_2$  981.  
 p-Nitrobenzylphenylnitrosamin 1016.  
 p-Nitrobenzylanilinsulfosäure 1017.  
 Äthylbenzylanilinsulfosäures Natrium 1128.  
 Phenylmethylallylbenzylammoniumhydroxyd  $C_{17}H_{21}ON$  1018.  
 Dibenzylamin  $C_{14}H_{15}N$  1643.  
 m-Nitrobenzyl-o-toluidin  $C_{14}H_{14}O_2N_2$  981.  
 m-Nitrobenzyl-m-toluidin 981.  
 Benzyl-p-toluidin 1022.  
 Benzyltolylbenzolsulfonamid  $C_{20}H_{19}O_2NS$  1022.  
 m-Dinitrodibenzyl-p-toluidin  $[C_6H_4(NO_2) \cdot CH_2]_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$  981.  
 Tribenzylamin 855.

Derivate des Phenyläthylamins.  
 γ-Phenyl-β-benzylhydantoin  $C_{16}H_{15}O_2N_2$  1048.

#### Derivate der Xylidine.

Xylidin  $C_8H_{11}N$  992, 1002, 1018.  
 as, o-Xylidin 1019.  
 Chloracet-o-as-xylidid  $C_{10}H_{13}ONCl$  1021.  
 Rhodanacet-o-(α)-xylidid  $C_{11}H_{13}ON_2S$  1027.  
 as, m-Xylidin 1019.  
 m-Xylidinsilbernitrat  $C_{10}H_{12}O_2N_2Ag$  992.  
 m-Xylidinsilbersulfat  $C_{10}H_{12}O_4N_2S_2Ag_2$  992.  
 m-Xylidinzinkbromid  $C_{10}H_{12}N_2Br_2Zn$  992.  
 m-Xylidinzinkjodid  $C_{10}H_{12}N_2J_2Zn$  992.  
 m-Xylidinzinknitrat  $C_{10}H_{12}O_4N_2Zn$  992.  
 m-Xylidincadmiumchlorid  $C_{10}H_{12}N_2Cl_2Cd$  992.  
 m-Xylidincadmiumbromid  $C_{10}H_{12}N_2Br_2Cd$  992.  
 m-Xylidincadmiumjodid  $C_{10}H_{12}N_2J_2Cd$  992.  
 m-Xylidincadmiumnitrat  $C_{10}H_{12}O_4N_4Cd$  992.  
 m-Xylidincadmiumsulfat  $C_{10}H_{12}N_2O_4SCd$  992.  
 α-m-Xylallylharnstoff 1043.  
 β-Chlorpropyl-α-m-xylalharnstoff  $C_{17}H_{17}ON_2Cl$  1043.  
 α-m-Xylpropylen-ψ-harnstoff  $C_{19}H_{19}ON_2$  1043.  
 Sulfonsäuren der Acetxylide 1028.  
 Acetyl-1, 3, 4-xylidin-6-sulfonsäure  $C_{10}H_{13}O_4NS$  1028.

Dimethyl-1, 3-trimethylammoniumjodid-4-brom-6-benzol 1019.  
 v, m-Xylidin 1019.  
 Dimethyl-1, 3-amino-2-brombenzol  $C_8H_{10}NBr$  1020.  
 p-Xylidin 1019.  
 Acet-p-xylid 1028.  
 Chloracet-p-xylidid 1021.  
 Cyanacet-p-xylidid  $C_{11}H_{13}ON_2$  1026.  
 Rhodanacet-p-xylidid  $C_{11}H_{13}ON_2S$  1027.  
 Thiodiglycolsäuredi-p-xylidid 1026.  
 Sulfondiessigsäure-p-xylidid  $[C_6H_4(CH_2)_2NHCOOCH_2]_2SO_2$  1026.  
 Monobrom-p-xylidin  $C_8H_{10}NBr$  1020.  
 Acetyl-p-xylidinsulfonsäure  $C_{11}H_{13}O_4NS$  1028.  
 Acetyl-1, 4, 2-xylidin-5-sulfonsäure 1028.  
 Dimethyl-1, 4-trimethylammoniumjodid-2-brom-5-benzol  $C_{11}H_{17}NBrJ$  1019.  
 m-Xylamin 1002, 1003.  
 Chlorhydrat des Xylamins 1002.  
 Sulfat des Xylamins 1002.  
 Platinat des Xylamins 1002.  
 m-Tolubenzylamin  $C_8H_{11}N$  1002.  
 4-Methyldibenzylamin  $C_{16}H_{19}N$  1643.  
 4-Methyldibenzylnitrosamin 1643.

#### Basen $C_8H_{13}N$ .

m-Nitrocumidin 994.  
 Pseudocumidin 994.  
 m-Methylphenyläthylamin  $C_9H_{13}N$  1002, 1003.  
 Na-Salze des 2, 4, 6-Trimethylformanilids 1140.  
 Phenylmesityloxyharnstoff  $C_{15}H_{15}O_2N_2$  989.  
 Trimethyl-1, 3, 5-amino-2-brom-4-benzol  $C_9H_{13}NBr$  1020.  
 2, 4-Dimethylbenzylamin 1645.  
 2, 4-Dimethyldibenzylamin 1645.

#### Basen $C_{11}H_{15}N$ .

Flüssiges Butylxylidin 1004.  
 Butylxylidin 1004.  
 Formylderivat des Butylxylidins 1004.  
 Acetylderivat des Butylxylidins 1004.  
 Thioharnstoff des Butylxylidins 1004.  
 Nitrobutylxylidin 1003, 1004.  
 Dinitrobutylxylidin 1003, 1004.  
 Monoacetylderivat des Dinitrobutylxylidins 1004.  
 Diacetylderivat des Dinitrobutylxylidins 1004.

#### Basen der $C_nH_{2n-8}$ .

α-Hydrindamin 1004.  
 Hydrindaminhydrochlorid 951.  
 Isomere Hydrindamin-cis-r-camphonate 1005.

Isomere Hydrindaminchlorcamphersulfonate 1005.

Isomere Hydrindaminbromcamphersulfonate 1005.

Trimethylhydrindaminjodid  $C_{12}H_{18}NJ$  951.

#### Derivate der Naphtylamine.

ac-Tetrahydro- $\beta$ -naphtylamine 1005.

d-ac-Tetrahydro- $\beta$ -naphtylamin 1005, 1028.

d-Tetrahydroacetnaphtalid  $C_{12}H_{14}ON$  1029.

Tetrahydroacetnaphtalid 1029.

1-Tetrahydronaphtylamin-1-bromcamphersulfonat 1005.

$\alpha$ -Naphtylamin 975, 996, 1006, 1613.

Na-Salze des  $\alpha$ -Formnaphtalids 1140.

Acet- $\alpha$ -naphtalid 1006, 1044.

$\alpha$ -Naphtylthioharnstoff 1044.

Acetyl- $\alpha$ -naphtylthiocarbamid

$C_{12}H_{12}ON_2S$  1044.

Acetyl- $\alpha$ -naphtylisothiocarbamid

$C_{12}H_{12}ON_2S$  1044.

Phenyl- $\alpha$ -naphtylcarbamid 1041.

Di- $\alpha$ -naphtylcarbamid 1041.

4-Chlor- $\alpha$ -naphtylamin 1006.

4-Chlor- $\alpha$ -acetnaphtylamin  $C_{12}H_{10}ONCl$  1006.

2, 4-Dichlor- $\alpha$ -acetnaphtylamin 1006.

4-Brom-1-formnaphtalid  $C_{11}H_7OBrN$  1021.

$\alpha$ -Naphtylpikramid  $C_6H_{10}O_2N_4$  1008, 1084.

Pikrylchlorid- $\alpha$ -naphtylamin

$[C_6H_2(NO_2)_3Cl, C_{10}H_7ON_2]$  1008.

$\alpha_1, \alpha_2$ -Naphtylaminsulfosäure 1627.

$\alpha_1$ -Naphtylamin- $\beta_2$ -monosulfosäure 1631.

$\alpha_1$ -Naphtylamin- $\beta_4$ -monosulfosäure 1631.

1, 5-Naphtylaminsulfosäure 1627.

$\beta$ -Naphtylamin 996, 1224, 1613.

$\beta$ -Naphtylnitrosamin 1601.

(2, 6),  $\beta$ -Naphtylaminsulfosäure 1613.

Tetranaphtyloctonaphtylaminooctaspartid 875.

$\beta$ -Naphtylthioharnstoff 1044.

Acetyl- $\beta$ -naphtylthioharnstoff 1044.

Acetyl- $\beta$ -naphtylisothiocarbamid 1044.

Oyantri- $\beta$ -naphtylguanidin  $C_{22}H_{22}N_5$  996.

Amidoamidine der Naphtalinreihe 1062.

Methylendi-1-chlor-2-naphtylamin

$C_{21}H_{16}N_2Cl_2$  1006.

Methylendi-1-brom-2-naphtylamin

$C_{21}H_{16}N_2Br_2$  1006.

Dinitroacetnaphtalid 1062.

Pikryl- $\beta$ -naphtylamin 1008.

Dinitrotolynaphtylamin  $C_{17}H_{22}O_4N_4$  975.

$\beta$ -Dinaphtylamin 1017.

$\beta_1$ -Naphtylamin- $\alpha_1$ -sulfosäure 1627.

$\beta_1$ -Naphtylamin- $\beta_2, \beta_3$ -disulfosäure 1628.

Amidophenyl- $\beta$ -naphtylaminsulfosäuren 1630.

$\beta$ -Dinaphtylamin-disulfosäure 1017.

Aminoderivate höherer Kohlenwasserstoffe.

Nitrotolylaminophenylmethan 969.

Mesoanthramin, Monoacetylderivat

$C_{16}H_{18}ON$  977.

2'-Amino-2-phenylnaphtylamin  $C_{16}H_{18}N$  1304.

#### Diamine.

Phenylendiamine.

o-Phenylendiamin 990, 1033.

o-Phenylharnstoff  $C_7H_7ON_2$  1042.

Phenyl-o-phenylendiamin 1582, 1587.

Diphenylaminderivat  $C_{18}H_{15}O_2N_2$  1587.

2-Amido-4-nitrodiphenylamin

$C_{12}H_{11}O_2N_3$  1503.

o-Amidobenzylanilin 1059.

Diphenylmethanderivate aus o-Aminobenzylanilin 1059.

Tetraphenyl-o-phenylendiamin

$C_{26}H_{22}O_2N_2$  1055.

m-Phenylendiamin 1083, 1541, 1549, 1560.

m-Phenylendiacyldichloramin

$C_{10}H_{10}O_2N_2Cl_2$  1054.

Mononitroso-m-phenylendiamin 1054.

m-Phenylharnstoff  $C_7H_7ON_2$  1042.

1-Chlor-2, 4-phenylendiamin 1053.

Diacetyl-1-chlor-2, 4-phenylendiamin 1053.

4-Chlor-m-phenylendiamin  $C_6H_7N_2Cl$  1052.

Monoacetyl-4-chlor-m-phenylendiamin

$C_8H_9ON_2Cl$  1052.

1, 5-Dichlor-2, 4-phenylendiamin

$C_6H_6N_2Cl_2$  1053.

Diacetyl-1, 5-dichlor-2, 4-phenylendiamin 1053, 1054.

1-Brom-2, 4-phenylendiamin  $C_6H_7N_2Br$  1053.

Diacetyl-1-brom-2, 4-phenylendiamin

$C_{10}H_{11}N_2Br$  1053.

1, 5-Dibrom-2, 4-phenylendiamin 1054.

Nitro-m-phenylendiamin 1628.

Nitro-m-phenylendiaminsulfosäure 1054.

Amidophenylglycinsulfosäuren 1150.

p-Phenylendiamin 972, 990, 1055, 1056, 1083, 1560.

Amidophenyltrimethylammoniumbase 1626.

Acetyl-p-phenylendiamin  $C_8H_9ON_2$  1001, 1613.

p-Phenylendiamin-disulfosäure 1615.

**Cyan-p-phenylendiamin**  
 $[C_6H_4(NH_2)]_2(CN)_2$  996.  
**p-Phenylendimalonaminsäureester**  
 $C_{18}H_{20}O_6N_2$  1055.  
**Malonamid des p-Phenylendiamins**  
 $C_8H_8O_4N_2$  1055.  
**p-Phenylsuccinimid**  $C_{10}H_{10}O_2N_2$  1055.  
**Dialphylphenyldiamin** 1013.  
**p-Amidodimethylanilin** 990.  
**4-Dimethylamidophenyl- $\mu$ -cyan-azomethincarbonensäureimid**  $C_{11}H_{12}ON_4$  1014.  
**4-Dimethylamidophenyl- $\mu$ -cyan-azomethincarbonsäurenitril**  $C_{11}H_{10}N_4$  1014.  
**p-Amidodimethylanilinthiosulfosäure** 1055.  
**4-Diäthylamidophenyl- $\mu$ -cyan-azomethinphenyl**  $C_{18}H_{18}N_2$  1013.  
**4-Diäthylamidophenyl- $\mu$ -cyan-azomethin-4-nitrophenyl**  $C_{18}H_{16}O_2N_4$  1014.  
**p-Aminobenzylanilin** 1059, 1060.  
**Alkylderivate des p-Amidobenzylanilins** 1059.  
**Diphenylmethanderivate aus p-Aminobenzylanilin** 1059.  
**p-Amidodiphenylamin** 990, 999.  
**o-Nitro-p-amidodiphenylamin**  
 $C_{12}H_{11}O_2N_3$  1056.  
**Acetyl-o-nitro-p-amidodiphenylamin**  
 $C_{14}H_{13}O_3N_3$  1056.  
**o, p-Diamidodiphenylamin** 1056.  
**p-Nitro-p-amidodiphenylamin**  
 $C_{12}H_{11}O_2N_3$  1056.  
**Acetyl-p-nitro-p-amidodiphenylamin**  
 $C_{14}H_{13}O_3N_3$  1056.  
**Trinitro-p-amidodiphenylamin** 1561.  
**Di-p-diamidodiphenylamin**  $C_{12}H_{10}N_4$  1056.  
**p-Nitro-p-äthylamidodiphenylamin**  
 $C_{14}H_{15}O_2N_3$  1056.  
**Dinitro-p-amidodiphenylaminsulfosäure** 1569.  
**Dinitrophenylamidodiphenylamin** 974.  
**Tetranitrodiphenyl-p-phenyldiamin**  
 $C_8H_4[NHCO_2H_2(NO_2)_2]_2$  974.  
 **$\alpha$ -Tetraphenylphenyldiamin** 1055.  
 **$\beta$ -Tetraphenylphenyldiamin** 1055.  
**Derivate der Tolulylendiamine.**  
**Tolulylendiamin** 999, 1000.  
**Diacetylmethyl- $\alpha$ -o-tolulylendiamin**  
 $C_{18}H_{16}O_4N_2$  1010.  
**m-Tolulylendiamin** 1056, 1083, 1549, 1550, 1560, 1629.  
**Tetratolulylendiaminooctaspartid**  
 $C_{88}H_{88}N_8O_{17}$ ,  $2C_{12}H_{12}N_2$  875.  
**Chlortolulylendiamin**  $C_7H_5ClN_2$  975.

**Diacetyl-5-chlor-2, 4-tolulylendiamin** 1054.  
**Nitro-m-tolulylendiamin** 1628.  
**2-Amido-5-nitro-4-methyltoluidin**  
**(Nitromethyl-m-tolulylendiamin)**  
 $C_9H_{11}O_4N_2$  1010.  
 **$\gamma$ -Nitroamidomethyltoluidin**  $C_8H_{11}O_4N_2$  1010.  
**Monoacetylnitromethyl-m-tolulylendiamin**  $C_{10}H_{13}O_5N_2$  1010.  
**p-Tolulylendiamin** 1002.  
**m-Amidobenzylanilin**  $C_{12}H_{11}N_2$  981.  
**p-Dimethylaminobenzyl-p-toluidin** 1060.  
**p-Diäthylaminobenzyl-p-toluidin** 1060.  
**Xylylendiamine.**  
**o-Amino-m-xylyl-p-toluidin** 1060.  
**p-Amino-m-xylyl-p-toluidin** 1060.  
**Naphtyldiamine.**  
**Monacet- $\alpha_1$ ,  $\alpha_2$ -naphtyldiamin** 1057.  
**Monoacetylverb. der  $\alpha_1$ ,  $\alpha_2$ -Naphtyldiamin- $\beta_2$  ( $\beta_1$ )-sulfosäure** 1057.  
**Naphtylenorthodiamin** 1577.  
**2, 3-Naphtyldiamin** 1578.  
**Benzidine.**  
**Benzidin**  $C_{12}H_{12}N_2$  119, 1057, 1058, 1083, 1628.  
**Dibenzidinoctaspartid**  $C_{88}H_{88}N_8O_{17}$ ,  $2C_{12}H_{12}N_2$  875.  
**Tribenzidinoctaspartid**  $C_{88}H_{88}N_8O_{17}$ ,  $3C_{12}H_{12}N_2$  875.  
**Pentabenzidinoctaspartid**  $C_{88}H_{88}N_8O_{17}$ ,  $5C_{12}H_{12}N_2$  875.  
**Cyanbenzidin**  $C_{22}H_{24}N_4$  996.  
**o, o-Dichlorbenzidin**  $C_{12}H_{10}Cl_2N_2$  1058.  
**Dinitrophenylbenzidin** 974.  
**Dinitrodiphenylbenzidin** 974.  
 **$\alpha$ -Dinaphtylbenzidin** 1061.  
**Diamidodixenylamin**  $C_{24}H_{21}N_3$  1061.  
**Diamidodixenylaminchlorhydrat**  
 $C_{24}H_{21}N_3 \cdot 2HCl$  1062.  
**Di- $\omega$ -phenylamino-o-tolidin** 969.  
**Höhere Diamine.**  
**o-Diaminodibenzyl** 1649.  
**o-Dinitrodibenzylnitrosamin** 1649.  
**p-Diamidostilben** 1059.  
**r-Diphenyläthylendiamin** 1496.  
**i-Diphenyläthylendiamin (i-Stilben-diamin)** 1491.  
**Benzyl-i-diphenyläthylendiamin** 1494.  
**p, p-Diamidodiphenylmethan** 999.  
**m, m-Dinitro-p, p-diamidodiphenylmethan**  $C_{26}H_{24}O_2N_7$  999.  
**Diacetyl-p, p-amido-m, m-dinitrodiphenylmethan**  $C_{17}H_{16}O_6N_6$  1000.  
**as-Dimethyldiaminodiphenylmethan** 1060.  
**Tetramethyldiamidodiphenylmethan** 1127, 1259.



Tetramethyldiamidodiphenyläthan  $C_{16}H_{18}N_2$  1127.  
 Diaminophenyltolylmethan 1060.  
 as-Dimethyldiaminophenyltolylmethan 1060.  
 1, 1'-Tetramethyldiamidonaphtylmethan  $CH_2[C_{10}H_7N(OH_2)_2]_2$  1007.  
 2, 2'-Tetramethyldiamido-1, 1'-dinaphtylmethan  $CH[C_{10}H_7N(OH_2)_2]_2$  1006.  
 2, 2'-Diäthylamido-1, 1'-dinaphtylmethan  $C_{22}H_{28}N_2$  1007.  
 2, 2'-Tetraäthylamido-1, 1'-dinaphtylmethan  $CH_2[C_{10}H_7N(C_2H_5)_2]_2$  1006.  
 2, 2'-Tetrabenzylamido-1, 1'-dinaphtylmethan  $CH_2[C_{10}H_7N(C_7H_7)_2]_2$  1006.  
 m-Nitroleukomalachitgrün 969.  
 p-Nitrodiaminotriphenylmethan 1133.  
 Tetraalkyldiamidodiphenylaphtylmethane 1134.

### Triamine und Tetramine.

1, 2, 4-Triamidobenzol 1054.  
 Triaminodiphenylamin 1232.  
 Sesquibenzylidentriaminodiphenylamin  $C_{48}H_{46}N_3$  1232.  
 Tribenzylidentriaminodiphenylamin  $C_{66}H_{64}N_3$  1232.  
 Triamidodiphenylaminsulfosäure 1569.  
 $\gamma$ -Diamidomethyl-p-toluidin  $C_8H_{13}N_2$  1009, 1010.  
 Diacetyl- $\gamma$ -diamidomethyltoluidin  $C_{12}H_{17}O_2N_2$  1011.  
 Triacetyldiamidomethyl-p-toluidin  $C_{14}H_{19}O_3N_2$  1010.  
 p-Diamidomethyl-p-toluidin 1010.  
 Äthyltriaminonaphtalin 1062.  
 Triaminophenyltolylmethan 1060.  
 as-Dimethyltriaminophenyltolylmethan 1060.  
 Triaminoditolylmethan 1060.  
 Tetramethyltriaminodiphenyltolylmethan 1133.  
 Tetraamidodiphenylmethan  $C_{18}H_{14}N_4$  1000.

### Hydrophenole.

$\beta$ -Methylnaphtenol 1071.

### Phenole.

Phenole  $C_6H_5N - 6O$ .

#### Derivate des Phenols.

Einwertige Phenole 1076.  
 Phenol  $C_6H_5O$  629, 960, 1063, 1064, 1065, 1066, 1067, 1068, 1069, 1072, 1073, 1074, 1075, 1164, 1618.  
 Phenolacetat 1137.  
 Phenoläther der Monochloressigsäure 1163.

Phenolkohlensäureäther 1066.  
 Phenolchlorcarbonate 1066.  
 Saure Phenolbernsteinsäure 1067.  
 Diphenylbernsteinsäureester 1163.  
 Saure Phenolcamphersäure 1067.  
 Alloxanphenole 1068.  
 Dialloxanphenole 1068.  
 Trialloxanphenole 1068.  
 Acetale der Phenole 1065.  
 as-Äthylidendioxydiphenyl  $C_{14}H_{14}O_2$  1065.  
 Phenyläther 1075, 1594.  
 Phenoxylessigsäure 1168.  
 $\alpha$ -Phenoxypropionsäure 1073.  
 $\alpha$ -Phenoxypropionsäureäthylester  $C_{11}H_{14}O_2$  1073.  
 $\alpha$ -Phenoxybuttersäure 1074.  
 $\alpha$ -Phenoxybuttersäureäthylester  $C_{13}H_{18}O_2$  1074.  
 $\alpha$ -Phenoxyisobuttersäure 1074.  
 $\alpha$ -Phenoxyisovaleriansäure 1074.  
 $\alpha$ -Phenoxyisovaleriansäureäthylester  $C_{15}H_{20}O_2$  1074.  
 $\alpha$ -Phenoxypropionsäurealdehyd  $C_9H_{10}O_2$  1440.  
 $\alpha$ -Phenoxypropionacetal  $C_{13}H_{20}O_2$  1440.  
 Phenacetoloxim 1444.  
 Äthyl-as-diphenoxysuccinat  $C_{20}H_{22}O_4$  1070.  
 m-Chloranisol  $C_7H_7O.Cl$  1076, 1077.  
 Dichlorphenol  $C_6H_3O_2Cl_2$  1166.  
 Dichlorphen- $\alpha$ -oxypropionsäure 1076.  
 Dichlorphen- $\alpha$ -oxypropionsäureäthylester  $C_{11}H_{15}O_3Cl_2$  1076.  
 Dichlorphen- $\alpha$ -oxyisobuttersäure 1076.  
 Dichlorphen- $\alpha$ -oxyisobuttersäureäthylester  $C_{13}H_{17}O_3Cl_2$  1076.  
 2, 4, 6-Trichlorphenol 958.  
 Trichlorphenoxylessigsäure 1076.  
 Trichlorphenoxylessigsäureäthylester  $C_{13}H_{17}O_3Cl_3$  1076.  
 Pentachlorphenol  $C_6HCl_5O$  929, 1077, 1078.  
 Pentachlorphenolate 1078.  
 Ammoniumpentachlorphenolat  $C_6Cl_5ONH_4 + 2H_2O$  1078.  
 Natriumpentachlorphenolat  $C_6Cl_5ONa + H_2O$  1078.  
 Kaliumpentachlorphenolat  $C_6Cl_5OK + H_2O$  1078.  
 Lithiumpentachlorphenolat  $C_6Cl_5.OLi + H_2O$  1078.  
 Magnesiumpentachlorphenolat  $(C_6Cl_5O)_2Mg + 10H_2O$  1078.  
 Calciumpentachlorphenolat  $C_{12}O_2Cl_{10}Ca$  1078.  
 Strontiumpentachlorphenolat  $(C_6Cl_5O)_2Sr + 2H_2O$  1078.  
 Baryumpentachlorphenolat  $(C_6Cl_5O)_2Ba + 2H_2O$  1078.

Nickelpentachlorphenolat ( $C_6Cl_5O$ )<sub>2</sub>Ni  
 + 8 H<sub>2</sub>O 1078.  
 Kupferpentachlorphenolat ( $C_6Cl_5O$ )<sub>2</sub>Cu  
 +  $\frac{1}{2}$  H<sub>2</sub>O 1078.  
 Silberpentachlorphenolat  $C_6Cl_5OAg$   
 1078.  
 Bleipentachlorphenolat ( $C_6Cl_5O$ )<sub>2</sub>Pb  
 1078.  
 Zinkpentachlorphenolat ( $C_6Cl_5O$ )<sub>2</sub>Zn  
 + H<sub>2</sub>O 1078.  
 Quecksilberpentachlorphenolat  
 ( $C_6Cl_5O$ )<sub>2</sub>Hg + 2 H<sub>2</sub>O 1078.  
 Anilinpentachlorphenolat  $C_{12}H_5O \cdot NCl_5$   
 1078.  
 Pentachlorphenolmethylcarbonat  
 $C_8H_5O_2Cl_5$  1066.  
 Pentachlorphenoläthylcarbonat  
 $C_9H_5O_2Cl_5$  1066.  
 Pentachlorphenolpropylcarbonat  
 $C_{10}H_7O_2Cl_5$  1067.  
 Pentachlorphenolisopropylcarbonat  
 1067.  
 Pentachlorphenolisobutylcarbonat  
 $C_{11}H_9O_2Cl_5$  1067.  
 Pentachlorphenolbutylcarbonat  
 $C_{11}H_9O_2Cl_5$  1067.  
 Pentachlorphenolisocamylcarbonat  
 $C_{12}H_{11}O_2Cl_5$  1067.  
 Pentachlorphenolheptylcarbonat  
 $C_{14}H_{15}O_2Cl_5$  1067.  
 Pentachlorphenoloctylcarbonat  
 $C_{15}H_{17}O_2Cl_5$  1067.  
 Pentachlorphenolallylcarbonat  
 $C_{10}H_9O_2Cl_5$  1067.  
 Pentachlorphenolbenzylcarbonat  
 $C_{14}H_9O_2Cl_5$  1067.  
 Perchlordioxydiphenylen  $C_{12}Cl_5O_2$  1077.  
 p-Bromphenol  $C_6H_4Br$  929, 1068,  
 1073.  
 p-Bromanisol 1594, 1595.  
 p-Bromphenolcamphersäure 1067.  
 o, p-Dibromphenolcamphersäure 1067.  
 s-Tribromphenol  $C_6H_3OBr_3$  931, 1077,  
 1089.  
 Tribromphenolbrom 1077.  
 Tribromphenoxyessigsäure 1076.  
 Tribromphenoxyessigsäureäthylester  
 $C_{10}H_5O_2Br_3$  1076.  
 Pentabromphenol  $C_6Br_5(OH)$  929.  
 Pentabromphenolbrom  $C_6OBr_5$  931.  
 o-Jodphenol 962.  
 p-Nitrosophenol  $C_6H_5O_2N$  967, 1078,  
 1271, 1558.  
 Nitrophenole 1066, 1278.  
 Natriumnitrophenolate 1080.  
 o-Nitrophenol 531, 970, 1085, 1099,  
 1131.  
 Isobuttersäure-o-nitrophenylester  
 $C_{10}H_{11}O_4N$  1080.  
 o-Nitroanisol 970.

1080.  
 o-Nitrophen- $\alpha$ -oxypropionsäureäthyl-  
 ester  $C_{11}H_{13}O_5N$  1080.  
 Mononitrophenoxysobuttersäure  
 $C_{10}H_{11}O_5N$  1074.  
 o-Nitrophen- $\alpha$ -oxybuttersäure 1080.  
 o-Nitrophen- $\alpha$ -oxybuttersäureäthylester  
 $C_{12}H_{15}O_5N$  1080.  
 o-Nitrophen- $\alpha$ -oxyisovaleriansäure-  
 äthylester  $C_{12}H_{17}O_5N$  1080.  
 o-Nitrophen- $\alpha$ -oxyisovaleriansäure  
 1080.  
 p-Chlor-o-nitranisol  $C_7H_5O_2N \cdot Cl$  1076.  
 o, p-Dichlor-o-nitrophenol  $C_6H_3O_2NCl_2$   
 931.  
 o, p-Dibrom-o-nitrophenol  $C_6H_3O_2NBr_2$   
 1089.  
 Jodnitroanisol  $C_7H_5O_2NJ$  1599.  
 o, p-Dijod-o-nitrophenol 931.  
 m-Nitrophenol  $C_6H_5O_2N$  930.  
 Phenylsulfonsäure-m-nitrophenyläther  
 1066.  
 m-Nitrophenolcamphersäure 1067.  
 m-Nitrophen- $\alpha$ -oxypropionsäure 1081.  
 m-Nitrophen- $\alpha$ -oxypropionsäureäthyl-  
 ester 1080.  
 m-Nitrophen- $\alpha$ -oxybuttersäure 1081.  
 m-Nitrophen- $\alpha$ -oxybuttersäureäthyl-  
 ester 1081.  
 m-Nitrophen- $\alpha$ -oxyisobuttersäure 1081.  
 m-Nitrophen- $\alpha$ -oxyisobuttersäureäthyl-  
 ester  $C_{12}H_{15}O_5N$  1081.  
 m-Nitrophen- $\alpha$ -oxyisovaleriansäure  
 1081.  
 m-Nitrophen- $\alpha$ -oxyisovaleriansäure-  
 äthylester 1081.  
 p-Nitrophenol 531, 930, 970, 972, 1065,  
 1080, 1589.  
 p-Nitrophenylcarbonat 1097.  
 p-Nitroanisol 970.  
 p-Nitrophenetol 970.  
 p-Nitrophen- $\alpha$ -oxypropionsäure 1073,  
 1081.  
 p-Nitrophen- $\alpha$ -oxypropionsäureäthyl-  
 ester 1081.  
 p-Nitrophen- $\alpha$ -oxybuttersäure 1081.  
 p-Nitrophen- $\alpha$ -oxybuttersäureäthyl-  
 ester 1081.  
 p-Nitrophen- $\alpha$ -oxyisobuttersäure 1081.  
 p-Nitrophen- $\alpha$ -oxyisobuttersäureäthyl-  
 ester 1081.  
 p-Nitrophen- $\alpha$ -oxyisovaleriansäure  
 1081.  
 p-Nitrophen- $\alpha$ -oxyisovaleriansäure-  
 äthylester 1081.  
 o-Chlor-p-nitranisol  $C_7H_4O_2Cl \cdot N$  1076.  
 Dichlornitrophenol  $C_6H_4O_2Cl_2N$  1166.  
 p-Nitro-o, o-dibromphenol  $C_6H_3O_2NBr_2$   
 930.  
 Dinitrophenol  $C_6H_4O_2N_2$  930, 1573.

- m, o-Dinitrophenol 995.  
 2, 4-Dinitrophenol 1081, 1131.  
 Phenylsulfonsäure-p-nitrophenoläther 1066.  
 Dinitroanisol 1116.  
 Dinitrophenetol 1116.  
 Dinitro-p-chlorphenol  $C_6H_5O_2N_2Cl$  930, 1076.  
 Pikrinsäure  $C_6H_5O_7N_3$  239, 625, 930, 1083, 1131.  
 Ammoniumpikrat 1358.  
 Pikrylacetat 1473.  
 Trimethylenpikrylacetat 1473, 1474.  
 2, 4, 6-Trinitroanisol  $C_7H_5O_7N_3$  969.  
 Additionsprod. von Natriummethylat und Trinitroanisol  $C_6H_5O_3N_3Na$  1084.  
 Additionsprod. von Natriumacetessigester u. Trinitroanisol  $C_{10}H_{11}O_5N_3Na_2$  1084.  
 Additionsprod. von Natriummalonsäureester mit Trinitroanisol  $C_6H_5(NO_2)_3OCH_2[CHNa(COOC_2H_5)]_2$  1084.  
 Phenolsulfosäure 1168.  
 Phenylsulfonsäure-o-nitrophenoläther 1066.  
 o, o-Dinitrophenolsulfosäure 1572.  
 Phenolstearinsulfonsäure  $C_{24}H_{40}O_8S$  981.  
**Derivate der Kresole**  $C_7H_8O$ .  
 Natriumkresolate 1086.  
 Phenylsulfonsäure-o-kresoläther  $C_{13}H_{14}O_2S$  1065.  
 as-Äthyliden-o-dioxydikresol  $C_{11}H_{12}O_2$  1067.  
 o-Kresoxypropionsäure  $C_{10}H_{12}O_3$  1086.  
 o-Kresoxybuttersäure  $C_{11}H_{14}O_3$  1086.  
 Kresoxypropionsäuren 1445.  
 o-Kresoxy- $\alpha$ -propionsäureäthylester  $C_{13}H_{16}O_3$  1086.  
 o-Kresoxy- $\alpha$ -buttersäureäthylester  $C_{13}H_{16}O_3$  1086.  
 o-Kresoxyisobuttersäure  $C_{11}H_{14}O_3$  1086.  
 o-Kresoxy- $\alpha$ -isobuttersäureäthylester  $C_{13}H_{16}O_3$  1086.  
 o-Kresoxyisovaleriansäure  $C_{13}H_{16}O_3$  1087.  
 o-Kresoxy- $\alpha$ -isovaleriansäureäthylester  $C_{14}H_{18}O_3$  1087.  
 o-Methoxybenzylchlorid  $C_6H_5OCl$  1094.  
 Dibrom-o-oxybenzylbromid 1087.  
 o-Kresoldibromid 1065.  
 Nitroso-o-kresol 1080.  
 ( $\alpha$ )-m-Nitro-o-kresol  $C_7H_7O_2N$  778, 994.  
 p-Brom-o-nitro-o-kresol  $C_7H_5O_2NBr$  1089.  
 Monobromnitro-o-kresol 1075.  
 Dibromnitro-o-kresol 1075.  
 Tribromnitro-o-kresol 1075.  
 p-Nitro-o-tolylphenylsulfon  $C_{13}H_{11}O_4NS$  1269.  
 m-Kresol 521, 1065, 1085.  
 m-Kresoxypropionsäure 1087.  
 m-Kresoxy- $\alpha$ -propionsäureäthylester 1087.  
 m-Kresoxybuttersäure 1087.  
 m-Kresoxy- $\alpha$ -buttersäureäthylester 1087.  
 m-Kresoxyisobuttersäure 1087.  
 m-Kresoxy- $\alpha$ -isobuttersäureäthylester 1087.  
 m-Kresoxyvaleriansäure 1087.  
 m-Kresoxyisovaleriansäureäthylester 1087.  
 Kresacetole 1445.  
 m-Kresoxylacetal  $C_{13}H_{16}O_2$  1444.  
 m-Kresoxystyren  $C_{13}H_{14}O$  1069.  
 Trijod-m-kresol 1087.  
 Dibromnitro-m-kresol 1075.  
 Trinitro-m-kresol 1085, 1086.  
 p-Kresol 1068, 1085.  
 p-Kresylacetat  $C_7H_{10}O_2$  1137, 1221.  
 as-Äthyliden-p-dioxydikresol 1068.  
 p-Kresolmethyläther  $C_8H_{10}O$  1093.  
 p-Kresoxypropionsäure 1087.  
 p-Kresoxy- $\alpha$ -propionsäureäthylester 1087.  
 p-Kresoxybuttersäure 1087.  
 p-Kresoxy- $\alpha$ -buttersäureäthylester 1087.  
 p-Kresoxyisobuttersäure 1087.  
 p-Kresoxy- $\alpha$ -isobuttersäureäthylester 1087.  
 p-Kresoxyisovaleriansäure 1087.  
 $\alpha$ -Kresoxy- $\alpha$ -isovaleriansäureäthylester 1087.  
 p-Kresoxylacetal 1444.  
 Oxim des p-Kresoxylacetaldehyds 1444.  
 Semicarbazon des p-Kresoxylacetaldehyds  $C_{10}H_{12}O_2N_2$  1444.  
 Kresoxylpropionaldehyd 1445.  
 Kresoxylpropionalacetale  $C_{14}H_{22}O_2$  1445.  
 Monobrom-p-kresol 1075.  
 o-Dibrom-p-kresol 1089.  
 2-Nitro-4'-methylphenyläther  $C_{10}H_{11}O_2N$  1075.  
 o-Nitro-o-brom-p-kresol  $C_7H_5O_2NBr$  1089.  
 Dibromnitro-p-kresol 1075.  
 Tribromnitro-p-kresol 1075, 1076.  
**Derivate der Phenole**  $C_6H_6O$ .  
 o-Äthylphenol  $C_8H_{10}O$  950.  
 o-Äthylphenoxylacetal 1445.  
 p-Äthylphenoxylacetaldoxim  $C_{10}H_{12}O_2N$  1445.  
 p-Äthylphenoxylacetaldehydhydrat  $C_{10}H_{14}O_3$  1445.  
 p-Äthylphenoxylacetal 1445.  
 o-Xylenol 1087.  
 Natriumxylenolate 1087.  
 v, o-Xylenolmethyläther  $C_8H_{10}O$  1092.  
 v, o-Xylenoläthyläther 1092.

Phenylsulfonsäure-o-xylenoläther 1065.  
 o-Xylen- $\alpha$ -oxypropionsäure 1087.  
 o-Xylen- $\alpha$ -oxypropionsäureäthylester  
 $C_{13}H_{18}O_3$  1087.  
 o-Xylen- $\alpha$ -oxybuttersäure 1088.  
 o-Xylen- $\alpha$ -oxybuttersäureäthylester  
 $C_{14}H_{20}O_3$  1088.  
 o-Xylen- $\alpha$ -oxyisobuttersäure 1088.  
 o-Xylen- $\alpha$ -oxyisobuttersäureäthylester  
 $C_{14}H_{20}O_3$  1088.  
 o-Xylen- $\alpha$ -oxyisovaleriansäure 1088.  
 o-Xylen- $\alpha$ -oxyisovaleriansäureäthylester  
 $C_{15}H_{22}O_3$  1088.  
 o-Xylenacetol 1445.  
 m-Xylenol 1087, 1088.  
 m-Xylen- $\alpha$ -oxypropionsäureäthylester  
 1088.  
 m-Xylen- $\alpha$ -oxybuttersäure 1088.  
 m-Xylen- $\alpha$ -oxybuttersäureäthylester  
 1088.  
 m-Xylen- $\alpha$ -oxyisobuttersäure 1088.  
 m-Xylen- $\alpha$ -oxyisobuttersäureäthylester  
 1088.  
 m-Xylen- $\alpha$ -oxyisovaleriansäure 1088.  
 m-Xylen- $\alpha$ -oxyisovaleriansäureäthyl-  
 ester 1088.  
 s, m-Xylenoxylacetal 1445.  
 p-Xylenol 1087.  
 Phenylsulfonsäure-p-xylenoläther 1065.  
 p-Xylen- $\alpha$ -oxypropionsäure 1088.  
 p-Xylen- $\alpha$ -oxypropionsäureäthylester  
 1088.  
 p-Xylen- $\alpha$ -oxybuttersäure 1088.  
 p-Xylen- $\alpha$ -oxybuttersäureäthylester  
 1088.  
 p-Xylen- $\alpha$ -oxyisobuttersäureäthylester  
 1088.  
 p-Xylen- $\alpha$ -oxyisovaleriansäure 1088.  
 p-Xylen- $\alpha$ -oxyisovaleriansäureäthyl-  
 ester 1088.  
 p-Xylenacetol  $C_{11}H_{14}O_2$  1445.  
**Derivate der Phenole  $C_6H_5O$ .**  
 Propylphenol  $C_9H_{12}O$  1107.  
 p-Propylanisol  $C_{10}H_{14}O$  1093.  
 p, i-Propylphenyloxyaldehydhydrat  
 1445.  
 Pseudocumenolnatrium 1089.  
 $\alpha$ -Pseudocumenoxypopionsäure 1090.  
 $\alpha$ -Pseudocumenoxypopionsäure-Äthyl-  
 ester  $C_{14}H_{20}O_3$  1090.  
 Pseudocumenoxylpropionacetal  $C_{16}H_{26}O_3$   
 1445.  
**Derivate der Phenole  $C_{10}H_{14}O$ .**  
 p-sek.-Butylphenol  $C_{10}H_{14}O$  949.  
 Thymol 1089, 1090, 1164.  
 Thymolacetal 1137.  
 Saure Thymolcamphersäure 1067.  
 p-Nitrosothymol 1271.

$C_{13}H_{22}O_3$  1090.  
 $\alpha$ -Thymoxybuttersäure 1090.  
 $\alpha$ -Thymoxybuttersäure-Äthylester  
 $C_{16}H_{24}O_3$  1090.  
 $\alpha$ -Thymoxyisobuttersäure 1090.  
 $\alpha$ -Thymoxyisobuttersäure-Äthylester  
 $C_{16}H_{24}O_3$  1090.  
 $\alpha$ -Thymoxyisovaleriansäure 1090.  
 $\alpha$ -Thymoxyisovaleriansäure-Äthylester  
 $C_{17}H_{26}O_3$  1090.  
 Thymoxyzacetal 1445.  
 Monojodthymol 1091.  
 Dinitrothymol 1091.  
 Trinitrothymol  $C_{10}H_{11}O_7N_3$  1091.  
 Äthyläther des Trinitrothymols  
 $C_{12}H_{15}O_7N_3$  1091.  
 Acetylverb. des Trinitrothymols  
 $C_{12}H_{15}O_8N_3$  1091.  
 Carvacrol 1089.  
 Saure Carvacrolcamphersäure 1067.  
 Phenylsulfonsäurecarvacroläther 1065.  
 $\alpha$ -Carvacroxypopionsäure 1090.  
 $\alpha$ -Carvacroxypopionsäure-Äthylester  
 $C_{15}H_{22}O_3$  1090.  
 $\alpha$ -Carvacroxibuttersäure-Äthylester  
 $C_{16}H_{24}O_3$  1090.  
 $\alpha$ -Carvacroxibuttersäure 1090.  
 $\alpha$ -Carvacroxibuttersäure-Äthylester  
 $C_{16}H_{24}O_3$  1090.  
 $\alpha$ -Carvacroxisovaleriansäure 1090.  
 $\alpha$ -Carvacroxisovaleriansäure-Äthyl-  
 ester  $C_{17}H_{26}O_3$  1090.  
 Carvacroxylacetal 1445.  
 Anetholnitrosit 1092.  
 Anetholnitrositanhydrid 1092.  
 Anetholnitrosochlorid 1092.  
 Anetholhydrochlorid  $C_{10}H_{12}OCl$  1092.  
 Anetholhydrobromid 1093.  
 Anetholdibromid 1092.  
 Monobromanetholdibromid 1092.  
  
**Phenole  $C_nH_{2n-8}O$  und  
 $C_nH_{2n-10}O$ .**  
 Propenylphenole 1064.  
 Allylphenole 1064.  
 Methoxylchlorstyrole 1077.  
 o-Methoxydichlorstyrol  $C_8H_8OCl_2$  1125.  
 p-Methoxyl- $\alpha$ ,  $\beta$ -Dichlorstyrol  $C_8H_8OCl_2$   
 1077.  
 5(-6-)Oxyhydrinden  $C_8H_{10}O$  1091, 1092.  
 5(-6-)Oxyhydrinden-Methyläther  
 $C_{10}H_{12}O$  1091, 1092.  
 Mononitrooxyhydrinden  $C_8H_8O_2N$  1092.  
 Methylchavicol 1325.  
 Anethol  $C_{10}H_{12}O$  1092, 1093, 1239.  
 Flüssiges Metanethol 1092.  
 Alkoholadditionsprod. des Anethols  
 $C_{12}H_{18}O_2$  1092.  
 Bisdichloräthylenanisol  $C_{11}H_8OCl_4$  1077.

## Thiophenole.

- Thiophenol 997, 1088, 1107.  
 Trithiophenylphosphat  $C_{18}H_{18}OS_3P$  998.  
 Thiophenylstyren  $C_{11}H_{10}S$  1070, 1107.  
 Dibrommethylphenylsulfon 1176.  
 Monojodmethylphenylsulfon 1177.  
 Dijodmethylphenylsulfon  $C_7H_4O_2S_2J_2$  1177.  
 Diäthylsulfonmonophenylsulfonmethan  $C_{11}H_{16}O_2S_2$  798.  
 Phenylsulfonessigsäure 1021, 1176.  
 Phenylsulfonacetanilid  $C_{14}H_{13}O_2NS$  1022.  
 Phenylsulfonacetmethylanilid  $C_{11}H_{13}O_2NS$  1022.  
 Phenylsulfonacet-o-toluidid  $C_{15}H_{15}O_2NS$  1022.  
 Phenylsulfonacet-p-toluidid 1022.  
 Phenylsulfonacet-o-xylylidid  $C_{16}H_{15}O_2NS$  1022.  
 Phenylsulfonacet-p-xylylidid 1022.  
 $\alpha$ -Phenylsulfonpropionsäure 1176.  
 $\alpha$ - $\alpha$ -Bromphenylsulfonpropionsäure  $C_8H_8O_4BrS$  1177.  
 Äthyl-as-dithiophenylsuccinat  $C_{12}H_{22}O_4S_2$  1070.  
 Tolylsulfonessigsäure 1021.  
 p-Tolylsulfonacetanilid  $C_{15}H_{15}O_2NS$  1022.  
 p-Tolylsulfonacetmethylanilid  $C_{16}H_{17}O_2NS$  1022.  
 p-Tolylsulfonacet-o-toluidid  $C_{16}H_{17}O_2NS$  1022.  
 p-Tolylsulfonacet-p-toluidid  $C_{16}H_{17}O_2NS$  1022.  
 p-Tolylsulfonacet-o-xylylidid  $C_{17}H_{19}O_2NS$  1022.  
 p-Tolylsulfonacet-p-xylylidid  $C_{17}H_{19}O_2NS$  1022.

## Amidophenole.

- Aminoderivate der  $C_nH_{2n-6}O$ .  
**Aminoderivate des Phenols  $C_6H_5O$ .**  
 Amidophenole 934, 1066, 1096, 1268.  
 o-Amidophenol 967.  
 4, 6-Dibrom-2-amidophenol  $C_6H_3ONBr_2$  1089.  
 o-Formamidophenol  $C_7H_7O_2$  629.  
 Acetamino-o-phenylacetat (Diacetyl-o-aminophenol) 1096.  
 2-Acetamino-4, 6-dinitrophenol 1096.  
 o-Aminophenyläthylcarbonat  $C_8H_{11}O_3N$  1039, 1096, 1097.  
 o-Oxyphenylurethan  $C_8H_{11}O_3N$  1039, 1040, 1096.  
 Carbonylaminophenol 1097.  
 o-Oxycarbanil 1035.  
 Methyl-o-aminophenol 1097.

- o-Oxyphenyl-methylurethan (Äthyl-o-oxyphenylmethylcarbammat)  $C_{10}H_{13}O_3N$  1097.  
 Carbonylmethylaminophenol  $C_8H_7O_2N$  1096.  
 Formyl-o-anisidin 1023.  
 o-Methoxyphenyläthylurethan (o-Anisidinurethan)  $C_{10}H_{13}O_3N$  1097.  
 o-Methoxybromphenyläthylurethan  $C_{10}H_{12}O_3NBr$  1097.  
 o-Methoxyphenylharnstoff  $C_8H_{10}O_2N_2$  1040.  
 o-Anisylallylharnstoff  $C_{11}H_{14}O_2N_2$  1043.  
 $\beta$ -Chlorpropyl-o-anisylharnstoff  $C_{11}H_{15}O_2N_2Cl$  1043.  
 o-Anisylpropylen- $\psi$ -harnstoff  $C_{11}H_{14}O_2N_2$  1043.  
 Cyan-o-anisidin  $C_{10}H_{11}O_2N_2$  996.  
 Chlorhydrat des Cyan-o-anisidin  $C_{10}H_{11}O_2N_2 \cdot 2 HCl$  996.  
 Cyantri-o-anisylguanidin  $C_{24}H_{23}O_6N_9$  996.  
 o-Triazomethoxybenzol 941.  
 2-Amido-4'-methylphenyläther  $C_{12}H_{15}ON$  1075.  
 Carbäthoxyaminophenolphenylcarbammat  $C_{18}H_{19}O_4N_2$  1096.  
 Dinitrochloroxydiphenylamin 1571.  
 m-Aminophenol 1083, 1560.  
 Chloranisidine 1076.  
 o-Chlor-m-anisidin 1077.  
 m-Phenetylpropylen- $\psi$ -harnstoff  $C_{15}H_{18}O_2N_2$  1044.  
 $\beta$ -Chlorpropyl-m-phenethylharnstoff  $C_{15}H_{17}O_2N_2Cl$  1043.  
 m-Phenethylallylharnstoff  $C_{15}H_{18}O_2N_2$  1043.  
 m-Oxyphenylpikramid 1084.  
 p-Aminophenol 967, 972, 975, 999, 1083, 1098, 1560, 1562, 1568, 1570, 1573, 1617.  
 p-Acetylamidophenol  $C_8H_8O_2N$  930.  
 p-Oxy-s-diphenylharnstoff  $C_{13}H_{15}O_2N_2$  1051, 1052.  
 p-Aminophenyläthylcarbonat  $C_8H_{11}O_3N$  1097.  
 Nitrosoamidophenol 1054.  
 o-Nitro-p-amidophenol 1568.  
 Diamidophenol 1573.  
 Acetamidophenoxyacetamidochloral 1170.  
 Pikraminsäure 1630, 1631, 1635.  
 p-Amidophenol-o-sulfosäure 1098, 1573.  
 Amidonitrophenolsulfosäure 1631.  
 Anisidinharnstoff  $C_{14}H_{14}O_2N_2$  1040.  
 o-Chloranisidin 1076.  
 Dinitroanisidin 1599.  
 Dinitroacetanisidin 1599.  
 Cyan-p-anisidin  $C_{10}H_{11}O_2N_2$  996.  
 Chlorhydrat des Cyan-p-anisidins  $C_{10}H_{11}O_2N_2 \cdot 2 HCl$  996.

Phenetidin 894.  
 Di-p-phenetidinophosphorsäure  
 $C_{16}H_{21}O_4N_2P$  997.  
 Orthophosphorsäure-p-phenetidid  
 $C_{22}H_{26}O_4N_2P$  997.  
 Nitroorthophosphorsäure-p-phenetidid  
 $C_{24}H_{27}O_6N_4P$  997.  
 Orthosulphosphorsäure-p-phenetidid  
 $C_{24}H_{28}O_8N_2SP$  998.  
 p-Äthoxyformanilid  $C_9H_{11}O_2$  629.  
 Chloracet-p-phenetidid  $C_{10}H_{12}O_2NCl$   
 1021.  
 Bromacetphenetidid  $C_{10}H_{12}O_2NBr$  1106.  
 Rhodanacet-p-phenetidid  $C_{11}H_{13}O_2N_2S$   
 1027.  
 Thiodiglycolsäuredi-p-phenetidid  
 $[C_6H_4(OC_2H_5)NH.COCH_2]_2S$  1026.  
 Sulfondiessigsäure-p-phenetidid  
 $[C_6H_4(OC_2H_5)NH.CO.CH_2]_2SO_2$   
 1026.  
 α-Brompropionylphenetidid  $C_{11}H_{14}O_2NBr$   
 1106.  
 Dulcin (Sucrol, Phenetolcarbamid)  
 $C_9H_{12}O_4N_2$  1074.  
 Cyan-p-phenetidin  $C_{10}H_{12}O_2N_4$  996.  
 Cyantri-p-äthoxyphenylguanidin  
 $C_{27}H_{29}O_3N_5$  996.  
 Kryofin (Methylglycolsäurephenetidid)  
 1097.  
 Oxalylphenetidid 996.  
 Phenylsulfonacet-p-phenetidid  
 $C_{16}H_{17}O_4NS$  1022.  
 p-Tolylsulfonacet-p-phenetidid  
 $C_{17}H_{19}O_4NS$  1022.  
 p-Amidophenoxypropionsäure  $C_9H_{11}O_3N$   
 1073.  
 α-Phenoxypropionylphenetidid  
 $C_{17}H_{19}O_3N$  1073.  
 p-Amidoxydiphenylamin 1566.  
 p-Oxy-o-nitrodiphenylamin-p-sulfosäure  
 1568.  
 Nitrooxydiphenylaminsulfosäure 1572.  
 o-Oxy-o'-p'-dinitrodiphenylamin 1571.  
 p-Oxy-p'-o'-dinitrodiphenylamin 1561,  
 1562, 1563, 1564, 1570.  
 Oxydinitrodiphenylaminsulfosäure 1566.  
 p-Oxy-p'-amido-o'-oxydiphenylamin  
 1015.  
 Dinitroamido-o-oxydiphenylamin 1573.  
 Dinitroamido-p-oxydiphenylaminsulfo-  
 säure 1573.  
 Dinitro-di-p-oxydiphenyl-m-phenylen-  
 diamin 1570.  
 o-Nitro-p-amidophenol-o-sulfosäure  
 1562.  
 Nitrooxydiphenylaminsulfosäure 1015,  
 1563.  
 Dinitrooxydiphenylaminsulfosäure  
 $C_{18}H_9O_3N_2S$  1564.

p-Oxy-p'-amidodiphenylamin-o'-sulfo-  
 säure 1015, 1563.  
 Salzsaures Diamidophenetol  
 $C_8H_{14}ON_2Cl_2$  1117.  
 p-Oxyphenylpikramid  $C_{12}H_9O_7N_4$  1084.  
 p-Acetaminophenylpikramid  $C_{14}H_{11}O_7N_4$   
 1084.  
 Dinitroxytolylphenylamin  $C_{18}H_{11}O_3N_4$   
 975, 1562.  
 Oxytrinitrodiphenylamin 1568.  
 p-Amido-o-tolylphenylsulfon  
 $C_{12}H_{13}O_2NS$  1269.  
 o-p-Diamidophenol 1568.  
 Salzsaures Diamidoanisol  $C_7H_{12}ON_2Cl_2$   
 1116.  
 Oxyamidodinitrodiphenylamin 1568.  
**Aminoderivate der Kresole.**  
 Amidokresol 1562.  
 Bisäthylaminokresol 1118.  
 Dinitroamidokresol  $C_7H_7O_3N_2$  968.  
 (α) m-Amido-o-kresol 778.  
 p-Amido-o-kresol 1199.  
 p-Oxy-m-methyl-p'-nitrodiphenylamin-  
 o'-sulfosäure 1571.  
 o-Amido-p-kresol 1197.  
 o-Amido-o-brom-p-kresol  $C_7H_7ONBr$   
 1089.  
 Methyldiamidokresol 1010.  
 Diacetylmethyldiamidokresol  
 $C_{12}H_{16}O_2N_2 + H_2O$  1010.  
 Amidokresolsulfosäure 1561.  
 Oxybenzylanilin 1015.  
 o-Oxybenzylphenylnitrosamin  
 $C_{13}H_{13}O_2N_2$  1016.  
 o-Oxybenzyl-p-tolylnitrosamin  
 $C_{14}H_{14}O_2N_2$  1016.  
 Dibrom-o-oxybenzylacetanilid  
 $C_{13}H_{13}O_2NBr_2$  1087.  
 m-Oxybenzylanilin  $C_{12}H_{13}ON$  1016.  
 m-Oxybenzylphenylnitrosamin 1016.  
 p-Oxybenzylphenylnitrosamin 1016.  
 Diamidokresole 1573.  
**Aminoderivat des Oxyhydrindens.**  
 Monoamidooxyhydrinden  $C_9H_{11}ON$  1092.

## Naphtole.

α-Naphtol 1098, 1100, 1102, 1198, 1271.  
 Abraatol (Asaprol) 599, 600.  
 Äthylidenacetal des α-Naphtols  $C_{22}H_{18}O_2$   
 1085.  
 Benzalanil-α-naphtol  $C_{22}H_{18}ON$  1099.  
 α-Nitroso-α-naphtol 1271.  
 β-Nitroso-α-naphtol 1271.  
 Nitronitrosonaphtol 977.  
 Phenylsulfonsäurenitronaphtoläther  
 1086.  
 1, 5-Dinitro-4-naphtol 977, 1102.  
 1, 8-Dinitro-4-naphtol 977.

Martiusgelb (Dinitro- $\alpha$ -naphtolnatrium) 1131.  
 1, 8, 5-Nitronitrosonaphtol 977.  
 1, 3, 5-Trinitro-4-naphtol 977, 1102.  
 1, 3, 8-Trinitro-4-naphtol (Naphtopikrinsäure) 977, 1102, 1581.  
 Amidonaphtole 934.  
 Salzsaures  $\alpha$ -Amido- $\alpha$ -naphtol 1195.  
 1, 5-Diamido-4-naphtol 977.  
 Nitrosonaphtoldisulfosäuren 1101.  
 Amidonaphtolsulfosäuren 1634.  
 Nitroamidonaphtolsulfosäure 977, 1103.  
 $\alpha_1$ - $\alpha_2$ -Amidonaphtol- $\alpha_3$ -monosulfosäure 1103.  
 $\alpha_1$ - $\alpha_2$ -Amidonaphtol- $\beta_1$ ,  $\beta_2$ -disulfosäure 1103, 1635.  
 $\alpha_1$ ,  $\alpha_2$ ,  $\alpha_3$ ,  $\beta_1$ ,  $\beta_2$ -Amidonaphtoldisulfosäure 1635.  
 Amidonaphtoldisulfosäure K 1634, 1635.  
 $\alpha_1$ ,  $\alpha_2$ -Äthylamidonaphtol- $\beta_1$ ,  $\alpha_3$ -disulfosäure 1636.  
 Acetylierte Amidonaphtoldisulfosäuren 1635.  
 1-Amido-8-naphtol-4, 6-disulfosäure 195, 197.  
 Nitro- $\beta_1$ -amido- $\beta_2$ -naphtol- $\beta_3$ -sulfosäure 1633.  
 Dioxynaphtylamin-disulfosäure 1636.  
 Methylnaphtol 707.  
 $\alpha$ -Naphtoxypropionsäure 1100.  
 $\alpha$ -Naphth- $\alpha$ -oxypropionsäureäthylester  $C_{15}H_{16}O_3$  1100.  
 $\alpha$ -Naphtoxybuttersäure 1100.  
 $\alpha$ -Naphth- $\alpha$ -oxybuttersäureäthylester  $C_{16}H_{18}O_3$  1100.  
 $\alpha$ -Naphtoxyisobuttersäure 1100.  
 $\alpha$ -Naphth- $\alpha$ -oxyisobuttersäureäthylester  $C_{16}H_{18}O_3$  1100.  
 $\alpha$ -Naphtoxyisovaleriansäure 1100.  
 $\alpha$ -Naphth- $\alpha$ -oxyisovaleriansäureäthylester  $C_{17}H_{20}O_3$  1100.  
 $\alpha$ -Naphthacetol 1446.  
 1-Chlor-2-methoxynaphtalin  $C_{11}H_9OCl$  1101.  
 1-Brom-2-methoxynaphtalin  $C_{11}H_9OBr$  1101.  
 3-Brom-2-methoxynaphtalin  $C_{11}H_9OBr$  1101.  
 1-Chlor-3'-brom-2-methoxynaphtalin  $C_{11}H_7OClBr$  1101.  
 1, 3'-Dibrom-2-methoxynaphtalin  $C_{11}H_7OBr_2$  1101.  
 $\beta$ -Naphtol 1098, 1099, 1100, 1102, 1164, 1198, 1225, 1271, 1588, 1627.  
 $\alpha$ -Nitroso- $\beta$ -naphtol 1622.  
 m-Nitrobenzalanil- $\beta$ -naphtol  $C_{22}H_{16}O_3N_2$  1099.  
 Benzalanil- $\beta$ -naphtol  $C_{22}H_{16}ON$  1099.  
 Benzal- $\beta$ -naphtylamin- $\beta$ -naphtol  $C_{27}H_{21}ON$  1099.  
 $\beta$ -Naphtholcamphersäure 1067.  
 3'-Brom-2-naphtol 1101.

$\alpha$ -Nitroso- $\beta$ -naphtol 1271.  
 Dinitro- $\beta$ -naphtol 1102.  
 Salzsaures  $\alpha$ -Amido- $\beta$ -naphtol 1197.  
 5-Acetamino-2-naphtol  $C_{12}H_{11}O_2N$  1582.  
 5-Acetyl-1, 5-diamino-2-naphtol 1582.  
 $\alpha_1$ -Nitro- $\beta_1$ ,  $\beta_2$ -amidonaphtol- $\beta_3$ -sulfosäure 1103.  
 $\alpha_1$ - $\alpha_2$ -Amidonaphtol 1565.  
 2, 7-Aminonaphtol 1284.  
 2, 7-Acetaminonaphtol  $C_{12}H_{11}O_2N$  1284.  
 Diaminonaphtol 1284.  
 Acetyldiaminonaphtol  $C_{12}H_{11}O_2N_2$  1284.  
 1, 7-Diacetamino-2-naphtol  $C_{14}H_{14}O_2N_2$  1284.  
 $\beta_1$ -Naphtol- $\beta_2$ ,  $\alpha_2$ -disulfosäure 1629.  
 Periamidonaphtolsulfosäuren 1564.  
 $\gamma$ -Amidonaphtolsulfosäure 1632.  
 peri-Amidonaphtoldisulfosäure K 1630.  
 $\alpha_1$ ,  $\alpha_2$ -Amidonaphtolsulfosäure 1631.  
 $\alpha$ -Nitro- $\beta$ -naphthyläthyläther 970, 990.  
 $\alpha$ -Amido- $\beta$ -naphthyläthyläther 990.  
 1-Chlor-2-äthoxynaphtalin  $C_{12}H_{11}OCl$  1101.  
 1-Brom-2-äthoxynaphtalin  $C_{12}H_{11}OBr$  1101.  
 3-Brom-2-äthoxynaphtalin  $C_{12}H_{11}OBr$  1101.  
 1-Chlor-3'-brom-2-äthoxynaphtalin  $C_{12}H_9OClBr$  1101.  
 1, 3'-Dibrom-2-äthoxynaphtalin  $C_{12}H_9OBr_2$  1101.  
 1-Brom-2-propoxynaphtalin  $C_{12}H_{13}OBr$  1101.  
 3'-Brom-2-propoxynaphtalin  $C_{12}H_{13}OBr$  1101.  
 1-Chlor-3'-brom-2-propoxynaphtalin  $C_{12}H_{11}OClBr$  1101.  
 1, 3'-Dibrom-2-propoxynaphtalin  $C_{12}H_{11}OBr_2$  1101.  
 $\beta$ -Naphtoxypropionsäure 1100.  
 $\beta$ -Naphth- $\alpha$ -oxypropionsäureäthylester 1100.  
 $\beta$ -Naphtoxybuttersäure 1100.  
 $\beta$ -Naphth- $\alpha$ -oxybuttersäureäthylester 1100.  
 $\beta$ -Naphtoxyisobuttersäure 1100.  
 $\beta$ -Naphth- $\alpha$ -oxyisobuttersäureäthylester 1100.  
 $\beta$ -Naphtoxyvaleriansäure 1100.  
 $\beta$ -Naphth- $\alpha$ -oxyisovaleriansäureäthylester 1100.  
 $\beta$ -Naphthacetol  $C_{13}H_{12}O_2$  1446.  
 Di-3'-brom-2-naphthyläther  $C_{20}H_{12}OBr_2$  1101.  
 $\beta$ -Methylnaphtol  $C_{11}H_{10}O$  1204.

#### Phenole $C_nH_{2n-14}O$ .

5-Nitroso-2-oxydiphenyl  $C_{12}H_9O_2N$  1078.  
 2-Phenyl-4-nitrophenol  $C_{12}H_9O_2N$  1093.  
 5-Nitro-2-oxydiphenyl  $C_{12}H_9O_2N$  1079.  
 5-Amido-2-oxydiphenyl  $C_{13}H_{11}NO$  1079.



3-Methyl-5-nitroso-2-oxydiphenyl  
 $C_{15}H_{11}O_2N$  1080.  
 p-Methoxystilbendibromid  $C_{15}H_{14}OBr_2$   
 1226.  
 p-Methoxy-p-chlorstilbendibromid  
 $C_{15}H_{13}OBr_2Cl$  1227.

#### Phenole $C_nH_{2n-18}O$ .

Bismononitrodihydrophenanthrenoxyd  
 $C_{22}H_{20}O_2N_2$  978.  
 Dihydronitroanthranol  $C_{14}H_{11}O_2N$  977.  
 p-Methoxystilben  $C_{15}H_{14}O$  1226.  
 p-Methoxy-p-chlorstilben  $C_{15}H_{13}OCl$   
 1227.  
 p-Methoxymonobromstilben  $C_{15}H_{13}OBr$   
 1227.  
 p-Methoxy-p-nitrostilben  $C_{15}H_{13}O_2N$   
 1226.

#### Phenole $C_nH_{2n-18}O$ .

1-Methoxyphenanthren  $C_{15}H_{12}O$  1093,  
 1094.  
 3-Oxyphenanthren  $C_{14}H_{10}O$  1112, 1113.  
 3-Methoxyphenanthren  $C_{15}H_{12}O$  1093,  
 1095.  
 4-Oxyphenanthren 1095.  
 4-Methoxyphenanthren  $C_{15}H_{12}O$  1095.  
 4-Acetoxyphenanthren  $C_{16}H_{14}O_2$  1095.  
 4-Methoxydibromphenanthren  
 $C_{15}H_{10}OBr_2$  1095.  
 $\beta$ -Methylantranol  $C_{15}H_{12}O$  1161.  
 o-Dimethylantranol  $C_{16}H_{14}O$  1187.

#### Phenole $C_nH_{2n-20}O$ und $C_nH_{2n-22}O$ .

Oxybenzylbenzylideninden  $C_{16}H_{12}O$   
 1231.  
 5-Nitroso-2-oxy-1, 3-diphenylbenzol  
 $C_{16}H_{12}O_2N$  1079.  
 5-Amido-2-oxy-1, 3-diphenylbenzol  
 $C_{16}H_{12}ON$  1079.  
 2, 6-Diphenyl-4-nitrophenol  $C_{16}H_{12}O_2N$   
 778, 1093.  
 2, 6-Diphenyl-4-amidophenol  $C_{16}H_{12}ON$   
 778.  
 2, 6-Diphenyl-4-nitroanisol  $C_{16}H_{12}O_2N$   
 778.  
 p-Amidonaphtoltetramethyldiamido-  
 diphenylmethan 1623.

#### Phenole mit zwei Atomen Sauerstoff.

##### Phenole $C_nH_{2n-6}O_2$ .

Zweiwertige Phenole 16.  
 Brenzkatechin 932, 1063, 1104, 1105,  
 1487.

1106, 1107, 1346.  
 Guajacylacetat 629.  
 Saure Guajacolbernsteinsäure 1067.  
 Saure Guajacolcamphersäure 1067.  
 Phenylsulfonsäureguajacoläther 1065.  
 Trichlorguajacol 1106.  
 Tribromguajacol 1106.  
 Dinitroguajacol  $C_7H_4O_2N_2$  1239.  
 Guajacolsulfosäuren 1107.  
 Pyroguajacin  $C_{15}H_{14}O_4$  1346.  
 o-Methoxyphenoxy Styren  $C_{15}H_{12}O_2$  1070.  
 Amidobrenzkatechinmethylenäther  
 $C_7H_7O_2N$  940.  
 Triazobrenzkatechinmethylenäther  
 $C_7H_7O_2N_3$  941.  
 Chlorhydrat des Amidobrenzkatechin-  
 methylenäthers 941.  
 Acetylderivat des Amidobrenzkatechin-  
 methylenäthers  $C_9H_9O_2N$  941.  
 $\beta$ -Mononitrobrenzkatechinmethylenäther  
 $C_9H_9O_2N$  1108.  
 Diacetyl- $\alpha$ -Amidobrenzkatechinmethylen-  
 äther  $C_{12}H_{11}O_4N$  1108.  
 Diacetyl- $\beta$ -amidobrenzkatechinmethylen-  
 äther 1108.  
 Mononitrobrenzkatechindiäthyläther  
 $C_{10}H_{13}O_2N$  1107.  
 Diacetylamidobrenzkatechindiäthyl-  
 äther  $C_{14}H_{17}O_4N$  1108.  
 Brenzkatechinessigsäure  $C_8H_6O_4$  1189.  
 Oxyphenoxacetsäure 1067.  
 o-Hydroxyphenoxyessigsäure 1191.  
 o-Hydroxyphenoxyessigsäureäthylester  
 $C_{10}H_{13}O_4$  1191.  
 Acetylbrenzkatechinessigsäure  $C_{10}H_{13}O_3$   
 1189.  
 Brenzkatechinacetamid  $C_9H_{11}O_4N$  1189.  
 Anilinsalz der Brenzkatechinessigsäure  
 $C_{14}H_{15}O_4N$  1189.  
 Anilid der Brenzkatechinessigsäure  
 $C_{14}H_{13}O_4N$  1189.  
 Acetylverb. des Brenzkatechinanilids  
 $C_{16}H_{17}O_4N$  1189.  
 p-Toluidinsalz der Brenzkatechinessig-  
 säure  $C_{15}H_{17}O_4N$  1189.  
 p-Toluidid der Brenzkatechinessigsäure  
 $C_{15}H_{15}O_4N$  1189.  
 o-Toluidid der Brenzkatechinessigsäure  
 1190.  
 Methylanilid der Brenzkatechinessig-  
 säure  $C_{15}H_{15}O_4N$  1190.  
 Monobrombrenzkatechinessigsäure  
 $C_8H_7O_4Br$  1190.  
 Dibrombrenzkatechinessigsäure 1190.  
 Dibrombrenzkatechinessigsäureäthyl-  
 ester  $C_{10}H_{13}O_4Br_2 \cdot \frac{1}{2}H_2O$  1190.  
 Tribrombrenzkatechinessigsäure 1190.  
 Tribrombrenzkatechinessigsäureäthyl-  
 ester  $C_{10}H_{13}O_4Br_3$  1190.

- Tetrabrombrenzkatechinessigsäure 1190.
- Tetrabrombrenzkatechinessigsäure-äthylester  $C_{10}H_2O_4Br_4$  1190.
- Mononitrobrenzkatechinessigsäure  $C_8H_7O_6N$  1190.
- Dinitrobrenzkatechinessigsäure  $C_8H_5O_6N_2$  1190.
- Dinitrobrenzkatechinessigsäureäthylester  $C_{10}H_{10}O_6N_2$  1190.
- Dinitrobrenzkatechinacetanilid  $C_{14}H_{11}O_7N_2$  1190.
- Guajacoxyacetphenetidid  $C_{17}H_{15}O_4N$  1106.
- o-Phenylendioxydiessigsäureäthylester  $C_{14}H_{12}O_6$  1191.
- o-Phenylendioxydiessigsäure  $C_{14}H_{14}O_6$  1191.
- Brenzkatechin- $\alpha$ -oxypropionsäurelacton  $C_8H_8O_5$  1104.
- Brenzkatechinomonoxypropionsäurephenetidid  $C_{17}H_{15}NO_4 \cdot 2H_2O$  1105.
- $\alpha$ -Guajacoxypropionsäure 1106.
- $\alpha$ -Guajacoxypropionsäureäthylester  $C_{12}H_{16}O_4$  1106.
- Guajacoxypropionylphenetidid  $C_{18}H_{21}O_4N$  1106.
- Brenzkatechin-bi- $\alpha$ -oxypropionsäure 1104.
- Brenzkatechin-bi- $\alpha$ -oxypropionsäure-äthylester  $C_{16}H_{22}O_6$  1104.
- Brenzkatechin-bi- $\alpha$ -oxypropionsäuremonophenetidid  $C_{26}H_{28}O_6N$  1105.
- Brenzkatechin-bi- $\alpha$ -oxypropionsäurediphenetid  $C_{22}H_{22}O_6N_2$  1105.
- Brenzkatechinomono- $\alpha$ -oxybutyrolacton  $C_{10}H_{10}O_5$  1105.
- $\alpha$ -Guajacoxybuttersäure 1106.
- $\alpha$ -Guajacoxybuttersäureäthylester  $C_{12}H_{16}O_4$  1106.
- Brenzkatechino-bi- $\alpha$ -oxybuttersäure-esoanhydrid  $C_{14}H_{14}O_5$  1105.
- Brenzkatechino-bi- $\alpha$ -oxybuttersäure-äthylester  $C_{16}H_{22}O_6$  1105.
- Brenzkatechinomonoxyisobutyrolacton  $C_{10}H_{10}O_5$  1105.
- $\alpha$ -Guajacoxyisobuttersäure 1106.
- $\alpha$ -Guajacoxyisobuttersäureäthylester  $C_{12}H_{16}O_4$  1106.
- Brenzkatechino-bi- $\alpha$ -oxyisobuttersäureanhydrid  $C_8H_4[-OC(CH_3)CO \cdot OC(CH_3)CO]O$  1105.
- Brenzkatechino-bi- $\alpha$ -oxyisobuttersäure-äthylester  $C_8H_4[OC(CH_3)COOC_2H_5]_2$  1105.
- Brenzkatechinomonoxyisovalerolacton  $C_{11}H_{12}O_5$  1105.
- $\alpha$ -Guajacoxyisovaleriansäure 1106.
- $\alpha$ -Guajacoxyisovaleriansäureäthylester  $C_{14}H_{20}O_4$  1106.
- Brenzkatechino-bi- $\alpha$ -oxyisovaleriansäureanhydrid  $C_{16}H_{20}O_5$  1105.
- Brenzkatechino-bi- $\alpha$ -oxyisovaleriansäure-äthylester  $C_{18}H_{24}O_6$  1105.
- Guajacoxymalonsäurediäthylester  $C_{14}H_{17}O_7$  1106.
- 1, 3-Dinitro-o-diphenyldioxyd 1105.
- Trimethylidihydroresorcin  $C_6H_4O_2$  1111.
- Resorcin  $C_6H_4O_2$  1108, 1110, 1199, 1288, 1560.
- Diamidoresorcin 1573.
- Resorcin-4-monosulfosäure 1487.
- Diresorcin 1114.
- Monomethylresorcin 1109.
- Acetal des Resorcins 1068.
- Resaldol  $C_{26}H_{16}O_3$  1110.
- Mononitroresorcin 1131.
- Phenylsulfonsäuredinitroresorcinäther  $C_{15}H_{13}O_5N_2S_2$  1066.
- m-Hydroxyphenoxysäure 1191.
- Methylresorcinessigsäure  $C_8H_{10}O_4$  1360.
- Methylresorcinessigsäureäthylester  $C_{11}H_{14}O_4$  1360.
- m-Phenylendioxyessigsäure 1191.
- m-Phenylendioxydiessigsäureäthylester 1191.
- m-Phenylendioxydiacetamid 1191.
- Trinitro-m-phenylendioxyessigsäure  $C_{10}H_7O_{11}N_3$  1191.
- Resorcinbioxypropionsäure  $C_{12}H_{14}O_6 \cdot \frac{1}{2}H_2O$  1109.
- Resorcino-bi- $\alpha$ -oxypropionsäureäthylester  $C_{16}H_{22}O_6$  1109.
- Resorcinbioxybuttersäure  $C_{14}H_{18}O_6 \cdot \frac{1}{2}H_2O$  1109.
- Resorcinbi- $\alpha$ -oxybuttersäureäthylester  $C_{16}H_{22}O_6$  1109.
- Resorcinobioxyisobuttersäure  $C_{14}H_{18}O_6 \cdot \frac{1}{2}H_2O$  1109.
- Resorcino-bi- $\alpha$ -oxyisobuttersäurediäthylester  $C_8H_4[OC(CH_3)COOC_2H_5]_2$  1109.
- Resorcinobioxyisovaleriansäure  $C_{26}H_{26}O_6$  1109.
- Resorcinobi- $\alpha$ -isovaleriansäurediäthylester  $C_{26}H_{26}O_6$  1109.
- Methylacetylalresorcin 1447.
- Hydrochinon  $C_6H_4O_2$  929, 1063, 1104, 1110, 1271, 1487, 1560.
- Monochlorhydrochinon  $C_6H_4O_2Cl$  929, 1271.
- Ohlorhydrochinondiacetat  $C_{10}H_8O_4Cl$  1273.
- p-Dichlorhydrochinon  $C_6H_4O_2Cl_2$  929.
- 2, 6-Dichlorhydrochinon 1271.
- Trichlorhydrochinon 1271, 1272.
- Tetrachlorhydrochinon 1271.
- Dibromhydrochinon 1077.
- Tetrabromhydrochinon  $C_6Br_4(OH)_2$  930.
- Hydrochinonmonosulfosäure 1487.
- p-Hydroxyphenoxysäure 1191.

1191.  
 Hydrochin-bioxypropionsäure  $C_{12}H_{14}O_6$  1110.  
 Hydrochin-bi-oxypropionsäurediäthylester  $C_{16}H_{22}O_6$  1110.  
 Hydrochin-bi- $\alpha$ -oxybuttersäureäthylester  $C_{20}H_{26}O_6$  1110.  
 Hydrochin-bi- $\alpha$ -oxyisobuttersäure  $C_{14}H_{18}O_6$  1110.  
 Hydrochin-bi-oxyisobuttersäureäthylester  $C_6H_4[OC(CH_3)_2COOC_2H_5]_2$  1110.  
 Hydrochin-bioxyisovaleriansäure 1110.  
 Hydrochin-bi- $\alpha$ -oxyisovaleriansäure-äthylester  $C_{20}H_{26}O_6$  1110.  
 Sulfon  $C_{12}H_{10}O_8S$  1240.  
 Methylhydrochinonacetaldehydhydrat  $C_6H_{12}O_4$  1447.  
 Tetranitrooxysulfobenzid 1572.  
 Phenole  $C_7H_8O_2$ .  
 Kreosot 1070, 1071.  
 Homobrenzkatechin 1104.  
 Orcin 1068, 1109.  
 Nitrosoorcin 1111.  
 $\beta$ -Mononitrosoorcin 1111.  
 Orcinobioxypropionsäure  $C_{12}H_{14}O_6$  1110.  
 Orcino-bi- $\alpha$ -oxypropionsäurediäthylester  $C_{17}H_{24}O_6$  1109.  
 Orcinobioxybuttersäure  $C_{15}H_{20}O_6$  1110.  
 Orcinobi- $\alpha$ -oxybuttersäureäthylester  $C_{19}H_{26}O_6$  1110.  
 Orcinobioxyisobuttersäure  $C_{15}H_{20}O_6$  1110.  
 Orcinobi- $\alpha$ -oxyisobuttersäureäthylester  $CH_2C_6H_3[OC(CH_3)_2COOC_2H_5]_2$  1100.  
 Orcinobioxyisovaleriansäure  $C_{17}H_{22}O_6$  1110.  
 Orcino-bi-oxyisovaleriansäureäthylester  $C_{21}H_{28}O_6$  1110.  
 Hydrotoluchinon 1271.  
 Chlorhydrat des 3-Methyl-3-oxy-5-methoxy-4-amidophenols  $C_8H_{11}O_3NCl$  1122.  
 Kresol  $C_6H_7O_2$  1346.  
 Propylbrenzkatechin  $C_9H_{13}O_2$  1107.  
 Cumohydrochinon  $C_9H_{10}O_2$  1269.  
 Hydrothymochinon 1271.  
 1, 2, 4-Trimethyl-3, 5-dihydroxybenzol  $C_8H_{10}O_2$  1510, 1511.

#### Phenole $C_nH_{2n-6}O_2$ .

Eugenol 1064, 1107, 1325, 1329, 1346.  
 Phenylsulfonsäureeugenoläther 1065.  
 Methyleugenol 1326.  
 Isoeugenol 1346.  
 Isomethyleugenol 1239.  
 Safrol 1107, 1234.  
 Safrolnitrosit 1241.  
 Isosafrol 1239.

1, 2-Dioxy-naphtalin 1280.  
 $\alpha$ -Hydronaphtochinon 1194.  
 Mononatriumsalz des  $\alpha$ -Hydronaphtochinons 1195.  
 Dinatriumsalz des  $\alpha$ -Hydronaphtochinons 1195.  
 Monokaliumsalz des  $\alpha$ -Hydronaphtochinons 1195.  
 Dikaliumsalz des  $\alpha$ -Hydronaphtochinons 1195.  
 Diacetyl- $\alpha$ -hydronaphtochinon  $C_{14}H_{12}O_4$  1195.  
 Monomethyl- $\alpha$ -hydronaphtochinon  $C_{11}H_{10}O_2$  1196.  
 Dimethyl- $\alpha$ -hydronaphtochinon  $C_{13}H_{12}O_2$  1196.  
 Dinitrosodioxy-naphtalindisulfosäure 1101.  
 Amido- $\alpha_1$ - $\alpha_2$ -dioxy-naphtalinsulfosäuren 1565.  
 Sulfat eines Diamidodioxy-naphtalins 977.  
 $\alpha_1$ ,  $\alpha_2$ -Diamido- $\beta_1$ ,  $\beta_2$ -dioxy-naphtalin 1112.  
 Peridioxy-naphtalinsulfosäuren 1564.  
 $\beta$ -Hydronaphtochinon 1194, 1197.

#### Höhere zweiwertige Phenole.

2, 5-Dioxydiphenyl  $C_{12}H_{10}O_2$  1079.  
 2-Nitro-3, 4-dimethoxystilben  $C_{16}H_{10}O_4N$  1112.  
 Oxanthranol  $C_{14}H_{10}O_2$  933.  
 Hydrophenanthrenchinon 934, 1272.  
 3-Oxy-4-methoxyphenanthren (Isomethylmorphol) 1112.  
 3-Acetoxy-4-methoxyphenanthren (Isaacetylmethylmorphol)  $C_{17}H_{14}O_3$  1113.  
 3-Methoxy-4-oxyphenanthren (Methylmorphol) 1112.  
 3, 4-Dimethoxyphenanthren (Dimethylmorphol)  $C_{16}H_{14}O_2$  1112, 1113.  
 Dibromdimethyl-3, 4-dioxyphenanthren (Dibromdimethylmorphol)  $C_{16}H_{12}O_2Br_2$  1113.  
 2, 3-Dimethoxyphenanthren  $C_{16}H_{14}O_2$  1113.  
 2, 3-Dimethoxydibromphenanthren  $C_{16}H_{12}O_2Br_2$  1114.  
 2, 5-Dioxy-1, 3-diphenylbenzol  $C_{18}H_{14}O_2$  1080.  
 $\alpha$ -Diphenylhydrochinon  $C_{18}H_{14}O_2$  778.  
 Hydroretenchinon 934.  
 Chrysorobin 934.  
 Hydrochrysoschinon 934.  
 Dioxydinaphtylmethan 1551.  
 Dinitroso- $\beta$ -dinaphtolmethan 1622.  
 $\alpha$ -Hydronaphtochinontetramethyldiamidodiphenylmethan 1623.

## Phenole mit drei Atomen Sauerstoff.

Phenole  $C_nH_{2n-6}O_3$ .

**Phenole  $C_6H_4O_3$ .**  
 Pyrogallol 1068, 1104.  
 Pyrogallolschwefelsäuren 1114.  
 Phloroglucin 1068, 1114, 1115.  
 Glycerinaldehydphloroglucin  $C_{15}H_{16}O_5$  780.  
 Phloroglucintriäthyltrikohlensäureester  $C_{15}H_{18}O_5$  1115.  
 Monoalkyläther des Phloroglucins 1116.  
 Phloroglucinmonomethyläther  $C_7H_8O_3$  1116.  
 Tribromphloroglucinmonomethyläther  $C_7H_5O_3Br_3$  1116.  
 Diacetylphloroglucinmonomethyläther  $C_{11}H_{12}O_5$  1116.  
 Phloroglucinmonoäthyläther  $C_8H_{10}O_3$  1117.  
 Phloroglucintrimethyläther 1117.  
 Oxyhydrochinon  $C_6H_4O_3$  929, 1068, 1120.  
 Oxyhydrochinondiäthyläther 1108.  
**Phenole  $C_7H_6O_3$ .**  
 Monomethylphloroglucin 1116, 1118.  
 Bisdäthylammoniumsalz des Methylphloroglucins 1118.  
 Dibrommonomethylphloroglucin  $C_7H_4O_3Br_2$  1116.  
 Aminoderivate des Methylphloroglucins 1118.  
 Methylphloramin  $C_7H_6O_3N$  1118.  
 Äther des Monomethylphloroglucins 1117.  
 Methylphloroglucinmonomethyläther 1122, 1365.  
 Nitrosomethylphloroglucinmonomethyläther 1122.  
 Dimethyläther des Methylphloroglucins 1117.  
 Monoäthyl dimethyläther des Methylphloroglucins  $C_{11}H_{16}O_5$  1117.  
 Trimethyläther des Methylphloroglucins  $C_9H_{12}O_5$  1117.  
 Trioxytoluol  $C_7H_6O_3$  1273.  
 Trioxytoluoltetraacetat  $C_{15}H_{14}O_6$  1273.  
**Phenole  $C_8H_{10}O_3$ .**  
 Dimethylphloroglucin 1116, 1119.  
 Triacetylmonobromdimethylphloroglucin  $C_{14}H_{16}O_6Br$  1116.  
 Äther des Dimethylphloroglucins 1119.  
 Monomethyläther des Dimethylphloroglucins 1118.  
 Diäthyläther des Dimethylphloroglucins  $C_{12}H_{18}O_5$  1119.  
 Triäthyläther des Dimethylphloroglucins 1120.  
 3-Methoxy-1,5-dioxy-4-amidoxylolchlorhydrat  $C_8H_{14}O_5NCl$  1119.

1-Oxy-3-methoxycarbonyl-4-amidoxylol  $C_{10}H_{11}O_4N$  1119.  
**Phenole  $C_9H_{12}O_3$ .**  
 Trimethylphloroglucin 1116.  
 Triacetyltrimethylphloroglucin  $C_{15}H_{18}O_5$  1116.  
 Monobromtrimethylphloroglucin  $C_9H_{11}O_3Br$  1118.  
 Monomethyläther des Trimethylphloroglucins 1116.  
 Monoäthyläther des Trimethylphloroglucins 1120.  
**Tetraalkyl- und Hexaalkylphloroglucine.**  
 Dibromtetramethylphloroglucin  $C_{16}H_{18}O_3Br_2$  1117.  
 Tetramethylphloroglucinmonomethyläther 1117.  
 Tetrapropylphloroglucin 1115.  
 Hexamethylphloroglucin  $C_{18}H_{20}O_3$  1115.  
**Trioxynaphtaline.**  
 1, 2, 4-Trioxynaphtalin  $C_{10}H_6O_3$  1273.  
 1, 2, 4-Trioxynaphtalintriacetat  $C_{18}H_{14}O_6$  1273.  
 $\beta_1 \beta_2 \alpha_4$ -Trioxynaphtalin 1120.  
 $\alpha_1 \beta_2 \beta_3$ -Trioxynaphtalin 1120.  
 Isoapiol 1239.  
**Trioxyphenanthrene.**  
 Thebaol 1121.  
 ( $\alpha$ )-Pseudothebaol  $C_{14}H_{14}O_3$  1121.  
 Acetyl-( $\alpha$ )-pseudothebaol  $C_{16}H_{16}O_4$  1121.  
 Trimethoxyphenanthren  $C_{17}H_{14}O_3$  1121.  
 Dibromtrimethoxyphenanthren  $C_{17}H_{14}O_3Br_2$  1121.

## Phenole mit vier und mehr Atomen Sauerstoff

3-Methoxy-2, 6-dimethylphenetriol  $C_9H_{12}O_4$  1119.  
 2-Methyl-1, 3, 4, 5-phentetrol 1121.  
 2-Methyl-3-oxy-5-methoxyhydrochinon  $C_8H_{10}O_4$  1122.  
 Tetraoxytoluol  $C_7H_6O_4$  1274.  
 Tetraoxytoluoltetraacetat  $C_{15}H_{14}O_8$  1273.  
 Tridioxybenzoylenbenzol 1122.  
 Tridibenzoyldioxybenzoylenbenzol  $C_{22}H_{12}O_5$  1122.  
 Pentaoxynaphtalinpentaacetat  $C_{20}H_{16}O_{10}$  1273.

## Aromatische Alkohole mit einem Atom Sauerstoff.

### Hydrierte Alkohole.

Methyl-1-cyklohexanolbromid-3 1244.  
 Tertiäres Heptanaphtenol  $C_7H_{14}O$  972.

ester  $C_{15}H_{20}OS_2$  1249.  
Alkohol  $C_{11}H_{20}O$  1246.

Alkohole  $C_nH_{2n}-6O$ .

Benzylformiat  $C_9H_{10}O_2$  628.  
Anhydro-m-nitro-p-benzylalkohol 1000.  
Anhydro-p-hydroxylaminobenzylalkohol  $C_7H_{11}O_2$  984.  
Anhydro-p-formamidobenzylalkohol 1023.  
Anhydro-p-acetylamidobenzylalkohol  $C_9H_9NO$  766.  
p-Anhydromonomethylamidobenzylalkohol 1009.  
Dimethylamidobenzylalkohol 1127.  
m-Nitro-anhydro-p-amidobenzylalkohol 1000.  
Dibenzylderivat des Dioxims vom Acetylpropionyl  $C_{10}H_{22}O_2N_2$  785.  
Benzylpikrat 1085.  
Additionsprod. von Benzylpikrat und Natriumbenzylat 1085.  
Glycerindibenzyläther  $C_{17}H_{20}O_2$  604.  
 $\beta$ -Benzyl-oxy- $\alpha$ -cyanocrotonsäureester  $C_{14}H_{15}NO_2$  880.  
Phloroglucindibenzyläther  $C_{28}H_{18}O_2$  1115.  
Phloroglucintribenzyläther  $C_{27}H_{24}O_2$  1115.  
Dimethylphloroglucindibenzyläther  $C_{22}H_{22}O_2$  1115.  
Dimethylphloroglucintribenzyläther  $C_{20}H_{20}O_2$  1115.  
Dibenzylsulfidquecksilberjodid  $C_{14}H_{14}SHgJ_2$  618.  
Methyläthylbenzylsulfinchloroplatinat 620.  
Methylisopropylbenzylsulfinchloroplatinat 620.  
Phenyläthylalkohol  $C_8H_{10}O$  1123, 1124, 1334, 1336.  
Phenylurethan des Phenyläthylalkohols 1124.  
m-Xylalkohol  $C_8H_{10}O$  1003.  
Dimethylphenylcarbinol  $C_9H_{12}O$  1123.  
Methyläther des Dibrom-p-oxymesitylalkohols  $C_{10}H_{12}O_2Br_2$  932.  
Dimethylbenzylcarbinol  $C_{10}H_{14}O$  1123.  
Phenylisobutylcarbinol  $C_{11}H_{16}O$  1123.

Alkohole  $C_nH_{2n}-8O$ .

Phenoxystyrol  $C_9H_7 \cdot OC_6H_5$  1178.  
o-Kresoxystyrol  $C_{15}H_{14}O$  1179.  
p-Kresoxystyrol 1179.  
 $\alpha$ -Naphtoxystyrol 1179.  
Schwefelsäuremonohydrindenester  $C_9H_{10}O_4S$  950.

Trichlormethylstyrylcarbinolessigester  $C_{12}H_{14}O_2Cl_3$  1125.  
Cinnamylformiat  $C_{10}H_{16}O_2$  629.

Alkohole  $C_nH_{2n}-14O$ .

Benzhydrole 1622.  
Oxyd des Diphenylmethanols 1126.  
Tetraalkyldiamidobenzhydrole 1128.  
Tetramethyldiamidobenzhydrol 1133, 1134, 1582.  
Tetraäthyldiamidobenzhydrol 1133.  
Acetyl-m-amidotetramethyldiamidobenzhydrol 1550.  
Pentamethylbenzhydrol  $C_{15}H_{22}O$  953.  
Carbinol  $C_{15}H_{24}ON_2$  1127.  
Pentamethylbenzhydrolacetat  $C_{20}H_{24}O_2$  954.

Alkohole  $C_nH_{2n}-22O$ .

Triphenylcarbinol 954, 1130.  
Ditriphenylmethylperoxyd  $C_{36}H_{30}O_2$  954.  
Triphenylmethanfarbstoffe 1128, 1129, 1130, 1133, 1134.  
p-Nitrodiaminotriphenylmethan 1358.  
Methyläther der Malachitgrünbase  $C_{24}H_{28}ON_2$ . Äthyläther, Benzyläther 1130.  
Malachitgrünleukocyanid  $C_{24}H_{28}N_2$  1356.  
Brillantgrünleukocyanid  $C_{23}H_{28}N_2$  1356.  
Brillantgrünleukosulfonsäure  $C_{27}H_{24}O_2N_2S$  1357.  
Brillantgrünsulfatleukosulfosäure  $C_{27}H_{26}O_7N_2S_2$  1357.  
Fuchsin 1131, 1132, 1358.  
Gefärbte Rosanilinbase 1130, 1131.  
Gefärbte Rosanilinammoniumbase 1130.  
p-Rosanilinammoniumbase 1130.  
Rote Rosanilinbase 1131.  
Säurefuchsin 1133, 1358.  
Sulfofuchsin 1132.  
Pararosanilinchlorhydratleukosulfonsäure (sog. Fuchsin-schweflige Säure)  $C_{10}H_{20}O_2N_2ClS + 2H_2O$  1357.  
Tribromhydrat des Kristallviolettlenkohydrats  $OH \cdot C \cdot [C_6H_4N(CH_3)_2]_3$  3 HBr 1129.  
Tribromhydrat des Kristallvioletts  $BrN(CH_3)_2 : C_6H_4 : C : [C_6H_4N(CH_3)_2]_2$  2 HBr 1129.  
Kristallviolettlenkocyanid  $C_{26}H_{30}N_4$  1356.  
Kristallviolettlenkocyanidtrichlorhydrat  $C_{26}H_{28}N_4Cl_3$  1356.  
Säureviolett 1132.  
Alkaliblau 1132.

Diphenylnaphtylmethanfarbstoffe 1133.  
Säurefarbstoffe der Diphenylnaphtyl-  
methanreihe 1134.

#### Cholesteringruppe.

Phytostearinsäureester 1367.  
Cholesterin 1134, 1721.  
Koprosterin 1134.

#### Aromatische Alkohole mit zwei Atomen Sauerstoff.

Phenylglycol 1135.  
Phenylglycoldiformin  $C_{10}H_{10}O_4$  629.  
Glycol  $C_{10}H_{14}O_2$ . Diacetat  $C_{14}H_{18}O_4$   
1230.  
Glycol  $C_{11}H_{15}O_4N$  1224.  
Hydrobenzoin 1496.  
Hydrobenzoinindinitrat  $C_{11}H_{13}O_6N_2$  1225.  
Hydrobenzoindiacetat 1225.  
Isohydrobenzoin 1496.  
Isodiphenylhydroxäthylamin 1496.  
Chloroplatinat des Isodiphenylhydrox-  
äthylamins 1496.  
Acetophenonpinakon 55.  
Benzpinakon 55.  
o-Xylylsulfhydrat 1135.  
o-Xylylenmethylenmercaptal  $C_8H_{10}S_2$   
1185.  
m-Xylylsulfhydrat  $C_8H_{10}S_2$  1135.  
m-Xylylenmethylenmercaptal  $C_8H_{10}S_2$   
1185.  
p-Xylylsulfhydrat  $C_8H_{10}S_2$  1135.  
p-Xylylenmethylenmercaptal  $C_8H_{10}S_2$   
1185.

#### Phenolalkohole.

Saligenin 1384.  
Saligeninmethylläther  $C_8H_{10}O_2$  1094.  
o-Methoxybenzylmethylläther  $C_8H_{10}O_2$   
1094.  
o-Methoxybenzyläthylläther  $C_{10}H_{14}O_2$   
1094.  
Dichlormethyl-o-methoxyphenyl-  
carbinoläsigester  $C_{11}H_{12}O_4Cl_2$  1125.  
Trichlormethyl-ortho-methoxyphenyl-  
carbinol  $C_8H_7O_3Cl_3$  1124.  
Essigester des Trichlormethyl-o-meth-  
oxyphenylcarbinols  $C_{11}H_{11}O_5Cl_3$  1124.  
Glycol  $C_{12}H_{20}O_2$  1224.  
p-Rosolsäure 1131.

#### Säuren mit zwei Atomen Sauerstoff.

Hydrierte aromatische Säuren.  
Tribromcykloheptencarbonsäure  
 $C_7H_5O_2Br_3$  1154.  
Hexahydroxylylsäure  $C_6H_{10}O_6$  689.

Amid der Hexahydroxylylsäure  $C_6H_7ON$   
689.

$\beta$ -Methylcyklohexenessäure  $C_8H_{14}O_2$   
1245.

$\beta$ -Methylcyklohexenessäureester  $C_{11}H_{18}O_4$   
1245.

Suberenessäure  $C_8H_{14}O_2$  1245.

Suberenessäuremethylester  $C_{10}H_{16}O_4$   
1245.

Tetrahydroxylylsäure  $C_6H_{10}O_6$  689.

$\Delta^1$ -Cykloheptencarbonsäure  $C_7H_{12}O_2$  620,  
1153.

$\Delta^2$ -Cykloheptencarbonsäure  $C_7H_{12}O_2$  620,  
1154.

$\Delta^1$ -Cykloheptencarbonsäure (Suberen-  
carbonsäure) 1153.

$\Delta^2$ -Cykloheptencarbonsäureamid  
 $C_7H_{11}ON$  1154.

Bromcykloheptencarbonsäure 1153,  
1154.

Tribromcykloheptencarbonsäure 1154.

Methyl-1-dimethyl-5-cyklohexen-1-  
methylsäure-6 ( $\alpha$ -Cyklogeraniam-  
säure, Isogeraniumsäure)  $C_{10}H_{18}O_2$   
648, 660, 791.

$\beta$ -Cyklogeraniumsäure  $C_{10}H_{18}O_2$  660,  
1236.

#### Säuren $C_nH_{2n-2}O_2$ .

Benzoësäure  $C_7H_6O_2$  534, 625, 792, 930,  
947, 1135, 1136, 1609.

Benzoësäureanhydrid 1204.

Aluminiumbromidbenzoylchlorid

$Al_2Br_6 \cdot 2 C_7H_5OCl$  398.

Chlormercuribenzoësäure  $C_7H_5O_2ClHg$   
1136.

Brommercuribenzoësäure  $C_7H_5O_2BrHg$   
1137.

Jodmercuribenzoësäure  $C_7H_5O_2JHg$   
1137.

Oxymercuribenzoësäure  $C_7H_5O_2Hg$   
1136.

Oxymercuribenzoësäureanhydrid  
 $C_7H_4O_2Hg$  1136.

Salze der Oxymercuribenzoësäure 1136.

Isoamylaminverb. der Oxymercuri-  
benzoësäure 1136.

Benzylaminverb. der Oxymercuri-  
benzoësäure 1136.

Benzoësäureester 1137, 1223, 1516.

Methylbenzoat 1223.

Benzoësäureäthylester 530, 947.

Dibenzoylverb. des Mannogalactans  
 $C_{20}H_{18}O_7$  815.

Phenolläther der Benzoësäure 1163.

Benzoyl-o-kresol 1256.

Benzoyl-m-kresol 1257.

Benzoylverb. des Trinitrothymols  
 $C_{17}H_{13}O_6N_3$  1091.

Benzoyl Eugenol 1169.

Tribenzoylphloroglucin 1115.  
 Fenchylbenzoat 586.  
 Benzoylchlorid 1137.  
 Acetobenzoesäureanhydrid 625.  
 Benzostearinsäureanhydrid 625.  
 Benzopersäure (Benzoylwasserstoff-  
 superoxyd)  $C_7H_6O_3$  528, 781, 1137.  
 Benzoperoxyd (Benzoylsuperoxyd)  
 $C_{14}H_{10}O_4$  528.  
 Benzonitril 521, 1135, 1143, 1594, 1596.  
 Verbindungen der Benzoesäure  
 mit Aminen und Aminosäuren.  
 Benzamid 529, 1040, 1135, 1140.  
 Benzbromamid 940.  
 Benzhydroxamsäure  $C_7H_7O_2N$  1229.  
 Symmetrisches Dibenzoylhydrazin  
 $C_{14}H_{12}N_2O_2$  910, 913, 988, 1652.  
 Dibenzoylosazon des Diacetyls 1595.  
 Na-Salz des Methylbenzamids 1140.  
 Äthylbenzamid 530.  
 Na-Salz des Äthylbenzamids 1140.  
 Diäthylbenzamid 1144.  
 Isobutylbenzamid  $C_{11}H_{15}ON$  1144.  
 Diisobutylbenzamid  $C_{15}H_{23}ON$  1142.  
 Benzoylverb. des Dihydroisolauren-  
 amins  $C_{16}H_{22}ON$  858.  
 Monobenzoylundecenylamin  $C_{15}H_{27}ON$   
 644.  
 Benzoylalaïdinamin  $C_{22}H_{31}ON$  644.  
 Benzoylbrassidinamin  $C_{22}H_{31}ON$  644.  
 Benzoylamidocyclopenten  $C_{12}H_{17}ON$   
 1011.  
 Benzimidomethylester 1144.  
 Benzenylmethyylimidchlorid  $C_8H_8NOCl$   
 1143.  
 Benzimidoäthylester 1144.  
 Benzimidoisobutylester 1144.  
 Thiocyanat des Benzimidoisobutylesters  
 1048.  
 Dibenzoyldiaminpropan  $C_{17}H_{19}O_2N_2$   
 861.  
 Dibenzoyl-1, 6-diaminohexan  $C_{20}H_{24}O_2N_2$   
 862.  
 Dibenzoyloctomethylendiamin  
 $C_{22}H_{28}O_2N_2$  863.  
 Benzoyltriainopropan  $C_{24}H_{28}O_2N_2$   
 864.  
 Benzoylderivat des Bisisonitrosocyklo-  
 pentadiëns  $C_{24}H_{18}O_4N_2$  563.  
 Dibenzoat des Äthanolamins  
 $C_8H_8(OCCOCH_3)(NH.COC_2H_5)$  865.  
 Dibenzoat des Butanolamins  
 $C_8H_8(OCCOCH_3)(NH.COC_2H_5)$  865.  
 Hippursäure 621, 889, 1140.  
 Hippuroflavin 1140, 1154.  
 r-Benzoyl- $\alpha$ -aminobuttersäure  $C_{11}H_{13}O_3N$   
 1157.  
 d-Benzoyl- $\alpha$ -aminobuttersäure  
 $C_{11}H_{13}O_3N$  1158.  
 l-Benzoyl- $\alpha$ -aminobuttersäure 1158.

Benzoylleucin 866.  
 r-Benzoylleucin  $C_{15}H_{17}NO_3$  871.  
 Benzoyl-l-leucin 871.  
 Benzoyl-d-leucin 871.  
 Monobenzoylornithin 874.  
 Dibenzoylornithin (Ornithursäure)  
 $C_{15}H_{23}N_2O_4$  874.  
 Benzoylharnstoff  $C_8H_8O_2N_2$  1047, 1141,  
 1142.  
 Acylharnstoffe 1141.  
 Acylpseudoharnstoffäther  $C_8H_8O_2N_2R_2$   
 1141.  
 Benzoylpseudomethylharnstoff  
 $C_9H_{10}O_2N_2$  1142.  
 $\alpha$ ,  $\beta$ -Benzoyläthylharnstoff  $C_{10}H_{12}O_2N_2$   
 1143.  
 Benzoylpseudoäthylharnstoff  $C_{10}H_{12}O_2N_2$   
 1142.  
 Benzoylpseudomethyläthylharnstoff  
 $C_{11}H_{14}O_2N_2$  1142.  
 Benzoylisobutylharnstoff  $C_{12}H_{16}O_2N_2$   
 1143.  
 Benzoylpseudomethylisobutylharnstoff  
 $C_{13}H_{18}O_2N_2$  1143.  
 Benzoyldiisooamylharnstoff 1142.  
 Benzoylpseudomethyldiisooamylharnstoff  
 $C_8H_5CO.N:C[N(C_2H_5)_2.OCH_3]$   
 1143.  
 Benzoylsemicarbazinopropionsäurenitril  
 $C_{11}H_{13}O_2N_2Na$  1505.  
 Benzoylsemicarbazinopropionsäure  
 $C_{11}H_{13}O_2N_2$  1505.  
 Benzoylsemicarbazinopropionsäure-  
 äthylester  $C_{15}H_{17}O_2N_2$  1505.  
 Benzoylimidothiokohlensäureester  
 $C_8H_8O_2NSR_2$  1141.  
 Benzoylimidothiokohlensäuredimethyl-  
 ester  $C_9H_{11}O_2NS$  1142.  
 Benzoylimidothiokohlensäurediäthyl-  
 ester  $C_{13}H_{15}O_2NS$  1142.  
 Benzoylimidokohlensäuremethylthiol-  
 äthylester  $C_{11}H_{13}O_2NS$  1142.  
 Benzoylimidokohlensäuremethylthiol-  
 isopropylester  $C_{12}H_{15}O_2NS$  1142.  
 Benzoylimidokohlensäuremethylthiol-  
 isobutylester  $C_{13}H_{17}O_2NS$  1142.  
 Benzoylimidokohlensäuremethylthiol-  
 isoamylester  $C_{14}H_{19}O_2NS$  1142.  
 Benzoylthiolcarbaminsäureisopropyl-  
 ester  $C_{11}H_{13}O_2N$  1142.  
 Benzoylthiolcarbaminsäureisobutyl-  
 ester  $C_{12}H_{15}O_2NS$  1142.  
 Benzoylthioncarbaminsäuremethylester  
 $C_9H_9O_2NS$  1141.  
 Dibenzoylthioncarbaminsäuremethyl-  
 ester  $C_{15}H_{15}O_2NS$  1141.  
 Benzoylthioncarbaminsäureäthylester  
 $C_{10}H_{11}O_2NS$  1141.  
 Benzoylcarbaminthioglycolsäure  
 $C_{10}H_9O_4NS$  1141.



- Benzoylthioharnstoff 1048.  
 Benzoyldiisobutylthioharnstoff  
 $C_{16}H_{24}ON_2S$  1142.  
 Monobenzoylamidotetronsäure  
 $C_{11}H_9O_4N$  674.  
 Dibenzoylelamidotetronsäure  $C_{18}H_{13}O_5N$   
 674.  
 Benzoylasparaginsäure  $C_{11}H_{11}NO_3$  866.  
 Benzoylglutaminsäure  $C_{12}H_{13}NO_3$  866.  
 Tetrabenzoylsebacinsäuredihydrazid  
 $C_{38}H_{28}O_8N_4$  862.  
 Cyanimidobenzoylpropionsäureester  
 $C_{10}H_7ON$  538.  
 Benzanilid 1259.  
 Na-Salze des Benzanilids 1140.  
 Diphenylbenzenylamidin 1046.  
 Imidoäther des Benzanilids 1023.  
 Benzoylderivat des Cyananilids  $C_{21}H_{16}N_4$   
 995.  
 p-Chlorphenylbenzoylstickstoffchlorid  
 $C_{13}H_9OCl_2N$  1021.  
 2, 4, 6-Trichlorphenylbenzoylstickstoff-  
 chlorid  $C_{13}H_7OCl_3N$  1021.  
 Methylbenzanilid 1023.  
 Benzoyl-p-nitrodiphenylamin 970, 990.  
 Monobenzoylverb. des Äthyliden-o-  
 toluidins  $C_{23}H_{22}ON_2$  1002.  
 p-Benzotoluid  $C_{11}H_{11}ON$  1022.  
 Na-Salze des Benzoylbenzylamins  
 1140.  
 Benzoylderivat des Butylxylidins 1004.  
 Benzoyltetrahydro- $\beta$ -naphthylamin 1028.  
 Benzoyl- $\alpha$ -tetrahydro- $\beta$ -naphthylamin  
 $C_{17}H_{17}ON$  1028.  
 Benzoyl- $\beta$ -naptalid  $C_{17}H_{15}ON$  1142.  
 Dibenzoylel-1-chlor-2, 4-phenylendiamin  
 $C_{20}H_{13}NCl$  1053.  
 Dibenzoylel-4-chlor-m-phenylendiamin  
 $C_{20}H_{13}O_2N_2Cl$  1053.  
 Dibenzoylel-1, 5-dichlor-2, 4-phenylen-  
 diamin  $C_{20}H_{14}N_2Cl_2$  1054.  
 Dibenzoylel-1-brom-2, 4-phenylendiamin  
 $C_{20}H_{13}N_2Br$  1053.  
 Dibenzoyleldichlorbenzidin  $C_{26}H_{18}O_2N_2Cl_2$   
 1059.  
 Acetylbenzoylel-diphenyläthylendiamin  
 (Diacetylamin) 1492, 1495.  
 Dibenzoylelamin (5-Dibenzoylel-di-  
 phenyläthylendiamin) 1492.  
 Benzoyl-s-dimethyl-i-diphenyläthylen-  
 diamin (Dimethylamin) 1492, 1495.  
 Benzoyl-s-diäthyl-i-diphenyläthylen-  
 diamin 1495.  
 Benzoylbenzyl-i-diphenyläthylendiamin  
 1494.  
 Benzoyl-s-dibenzyli-diphenyläthylen-  
 diamin (Dibenzylamin) 1491, 1493,  
 1494.  
 Nitrosamin des Benzoyl-s-dibenzyli-  
 diphenyläthylendiamins 1494.  
 s-Dibenzoyleldibenzyl-i-diphenyläthylen-  
 diamin 1494.  
 Benzoyl-o-aminophenol  $C_{13}H_{11}O_2N$   
 1096.  
 Benzoylcarbonyl-o-aminophenol  
 $C_{14}H_9O_3N$  1096.  
 Benzoylmethyl-o-aminophenol  
 $C_{14}H_{13}O_2N$  1097.  
 Phenylcarbamidimidoisobutylbenzoat  
 $C_{18}H_{20}O_3N_2$  1047.  
 Benzenylphenylcarbamidphenylamidin  
 $C_{20}H_{17}ON_2$  1047.  
 Benzoyloxyphenylurethan  $C_{16}H_{13}O_4N$   
 1096.  
 Benzoyl-o-oxyphenylmethyleurethan  
 $C_{17}H_{17}O_4N$  1097.  
 Benzoylmethyl-o-aminophenyläthyl-  
 carbonat  $C_{17}H_{17}O_4N$  1097.  
 Benzoylphenylharnstoff  $C_{14}H_{11}O_2N_2$  940,  
 1142, 1143.  
 Benzoylpseudomethylphenylharnstoff  
 $C_{15}H_{11}O_2N_2$  1143.  
 Benzoylpseudoäthylphenylharnstoff  
 $C_{16}H_{13}O_2N_2$  1143.  
 Benzoyl-m-chlorphenylharnstoff  
 $C_{14}H_{11}O_2N_2Cl$  1143.  
 Benzoylpseudomethyl-m-chlorphenyl-  
 harnstoff  $C_{15}H_{13}O_2N_2Cl$  1143.  
 Benzoyl-m-nitrophenylharnstoff  
 $C_{14}H_{11}O_4N_2$  1143.  
 Benzoyl-p-methoxyphenylharnstoff  
 $C_{15}H_{11}O_3N_2$  1142.  
 Benzoylpseudomethyl-m-nitrophenyl-  
 harnstoff  $C_{15}H_{13}O_3N_2$  1143.  
 Benzoyl-p-tolylharnstoff  $C_{15}H_{14}O_2N_2$   
 1142.  
 Benzoylbenzylharnstoff  $C_{18}H_{14}O_2N_2$   
 1142.  
 $\alpha$ ,  $\beta$ -Benzoyl-m-xylylharnstoff  
 $C_{16}H_{16}O_2N_2$  1142.  
 Benzoylpseudocumylharnstoff  
 $C_{17}H_{15}O_2N_2$  1143.  
 Benzoylpseudomethylpseudocumylharn-  
 stoff  $C_{18}H_{20}O_2N_2$  1143.  
 Benzoyl- $\alpha$ -naphtylharnstoff  $C_{18}H_{11}O_2N_2$   
 1142.  
 Dibenzoylelphenylendiharnstoff  
 $C_{22}H_{18}O_4N_2$  1142.  
 Acetylthiocarbamidimidoisobutyl-  
 benzoat  $C_{14}H_{15}O_3N_2S$  1047.  
 Phenylthiocarbamidimidomethyl-  
 benzoat  $C_{15}H_{11}O_3N_2$  1047.  
 Phenylthiocarbamidimidoäthylbenzoat  
 $C_{16}H_{13}ON_2S$  1047.  
 Phenylthiocarbamidimidoisobutyl-  
 benzoat  $C_{18}H_{20}ON_2S$  1047.  
 Benzoylthiocarbamidimidomethyl-  
 phenylacetat  $C_{15}H_{15}O_3N_2$  1048.  
 Benzoylthiocarbamidimidoäthylbenzoat  
 $C_{17}H_{15}O_3N_2S$  1047.  
 Benzoylthiocarbamidimidoisobutyl-  
 benzoat  $C_{18}H_{20}O_3N_2S$  1047.  
 Benzoylthiolcarbanilsäuremethylester  
 $C_{13}H_{13}O_4NS$  1037.

Benzenylphenylthiocarbamidphenyl-  
amidin  $C_{20}H_{17}N_3S$  1047.  
Benzenylbenzoylthiocarbamidphenyl-  
amidin  $C_{21}H_{17}ON_3S$  1047.  
Benzenylbenzoylthiocarbamid-o-tolyl-  
amidin  $C_{22}H_{19}ON_3S$  1048.  
Benzenylphenylthiocarbamid-p-anisyl-  
amidin  $C_{21}H_{19}ON_3S$  1047.  
Benzenylphenylthiocarbamid- $\beta$ -naphtyl-  
amidin  $C_{21}H_{19}N_3S$  1047.  
Benzoylphenylthioharnstoff 1047.  
Benzoylaminodiphenylguanidin 1049.  
Dibenzoyltyrosin  $C_{22}H_{19}O_3N$  867.  
**Halogenbenzoesäuren.**  
Chlorbenzoesäuren 1144.  
o-Chlorbenzoesäure 1145.  
o-Chlorbenzanilid  $C_{10}H_7ONCl$  1020.  
m-Chlorbenzoesäure 973, 1145.  
p-Chlorbenzoesäure 930, 1145.  
Dichlorbenzoesäure 1192.  
Trichlorbenzoesäure  $C_7H_3O_2Cl_3$  1145.  
Benzoesäurehexachlorid  $C_7H_3O_2Cl_6$   
1135.  
Benzonitrilhexachlorid  $C_7H_3Cl_6N$  1135.  
Benzamidhexachlorid  $C_7H_7OCl_6N$  1135.  
o-Brombenzoylsuperoxyd  $C_{14}H_9O_3Br_2$   
1139.  
o-Brombenzamid 1139.  
p-Brombenzoylsuperoxyd 1139.  
p-Brombenzoesäureethamid 1501.  
3, 5-Dibrombenzanilid  $C_{10}H_5OBr_2N$   
1020.  
NaOH-Additionsprod. des 2, 4, 6-Tri-  
brombenzamids 1140.  
2, 4, 6-Tribrom-N-dimethylbenzamid  
 $C_9H_9OBr_3N$  1140.  
o-Jodbenzoesäure  $C_7H_5JO_2$  522.  
o-Jodbenzoylchlorid 1139.  
m, p-Jodbenzamid 1139.  
Jodosobenzoësäure  $C_7H_5O_3J$  962, 1139.  
m-Jodosobenzoësäure 962.  
p-Jodobenzoësäure 962.  
**Nitrobenzoesäuren.**  
Nitrosobenzoylbenzylamin 1022.  
o-Nitrobenzoesäure  $C_7H_5O_3N$  969, 970,  
972.  
o-Nitrobenzoesäuremethylester  $C_8H_7O_3N$   
969.  
3-Chlor-6-nitrobenzoesäure 1145.  
Kaliummetapurpurat (Nitrosnitro-  
benzonitrilkalium)  
 $C_7H_5N_3OK + 2H_2O$  1081.  
Metapurpursäure 1081.  
m-Nitrobenzoesäure  $C_7H_5O_3N$  969, 970,  
1194.  
m-Nitrobenzoesäuremethylester 969.  
m-Nitrobenzoylperoxyd  $C_{14}H_9O_5N$   
1138.  
m-Nitrobenzonitril 970.

m-Nitrobenzoyl-o-aminophenolbenzoat  
 $C_{20}H_{14}O_3N_2$  1096.  
Benzoyl-o-aminophenol-m-nitrobenzoat  
 $C_{20}H_{14}O_3N_2$  1096.  
m-Nitrobenzoylmethyl-o-aminophenol  
 $C_{14}H_{10}O_3N_2$  1097.  
m-Nitrobenzoat des Benzoylmethyl-o-  
aminophenols  $C_{21}H_{14}O_3N_2$  1097.  
m-Nitrobenzoyloxyphenylmethan  
 $C_{14}H_{14}O_3N_2$  1096.  
4-Chlor-3-nitrobenzoesäure 1145.  
2-Chlor-5-nitrobenzoesäure 1145.  
p-Nitrobenzoesäure  $C_7H_5O_3N$  969, 970.  
p-Nitrobenzoesäuremethylester  $C_8H_7O_3N$   
969.  
p-Nitrobenzoylsuperoxyd 1138.  
p-Nitrobenzonitril 970.  
Phenyl-p-nitrobenzylhydroxamsäure  
1233.  
p-Nitrobenzoesäure-o-nitrophenylester  
 $C_{12}H_8O_5N_2$  1499.  
p-Nitrobenzoyl-o-nitranilin  $C_{11}H_7O_3N_2$   
1500.  
Dinitro-o-chlorbenzoesäure 1145.  
**Aminobenzoësäuren.**  
Arom. Amidocarbonsäuren 1148.  
o-Amidobenzoësäure (Anthranihsäure)  
972, 1083, 1146, 1576.  
Anthranihsäuremethylester 520, 1146,  
1326, 1335.  
Anthranihsäureisobutylester 1148.  
Anthranihsäureamylester 1148.  
Acetylanthranihsäure 1576.  
Acetylanthranihl  $C_9H_7O_3N$  1147.  
Chloracetylanthranihsäuremethylester  
 $C_{10}H_{11}O_4NCl$  1173.  
Methylglycocolanthranihsäuremethyl-  
ester  $C_{11}H_{11}O_5N_2$  1173.  
Äthylglycocolanthranihsäuremethyl-  
ester  $C_{13}H_{15}O_5N_2$  1173.  
Dimethylglycocolanthranihsäure-  
methylester 1173.  
Diäthylglycocolanthranihsäuremethyl-  
ester 1173.  
Anildiessig-o-carbonsäure (Diessigan-  
thranihsäure)  $C_{11}H_{11}O_6N$  1148.  
Anthranihsäuremalonester  $C_{10}H_7O_6NR_2$   
1465.  
p-Triazobenzonitril 941.  
o-Triazobenzoësäuremethylester 941.  
Aldehydo-o-amidobenzoësäure 1146.  
Semicarbazon der Aldehydo-o-amido-  
benzoësäure  $C_9H_{10}O_3N_4$  1146.  
Phenylhydrazon der Aldehydo-o-amido-  
benzoësäure  $C_{14}H_{12}O_3N_4$  1146.  
Picryl-o-aminobenzoësäure  $C_{15}H_7O_3N_2$   
1083.  
Methylanthranihsäure  $C_9H_7O_3N$  1147.  
Acetylmethylanthranihsäure 1147.  
Benzoylmethylanthranihsäure 1147.

- Nitrosomethylantranilsäure 1147.  
 Methylantranilsäuremethylester 1147.  
 o-Dimethylamidobenzamid 1139.  
 Carboxyalkylantranilsäure 1148.  
 Carboxyantranilsäurealkylester 1148.  
 Carboxyantranilsäuredialkylester 1148.  
 Carboxantranilsäuredimethylester  $C_{10}H_{11}O_4N$  1147.  
 Saurer Carboxantranilsäureäthylester 1147.  
 Carboxantranilsäurediäthylester 1147.  
 Harnstoff  $C_{10}H_{12}O_4N_2$  1147.  
 Benzoylantranilsäure  $C_{14}H_{11}O_3N$  1458.  
 Anhydrid der Benzoylantranilsäure  $C_{14}H_9O_3N$  1458.  
 Phenylglycin-o-carbonsäure 1149, 1463, 1465.  
 Estersäuren der Phenylglycin-o-carbonsäure 1149.  
 Ester der Phenylglycin-o-carbonsäure 1149.  
 Methylestersäure der Phenylglycin-o-carbonsäure  $C_{15}H_{11}O_4N$  1149.  
 Äthylestersäure der Phenylglycin-o-carbonsäure  $C_{17}H_{15}O_4N$  1149.  
 Amidäthylester der Phenylglycin-o-carbonsäure  $C_{17}H_{17}O_3N_2$  1149.  
 Diamid der Phenylglycin-o-carbonsäure  $C_8H_{11}O_2N_2$  1149.  
 Acetphenylglycincarbonsäure  $C_{11}H_{11}O_3N$  1150.  
 Ester der Acylphenylglycin-o-carbonsäuren 1150.  
 Isomere Monoäthylester der Acetphenylglycincarbonsäure 1150.  
 Dialkylester der Acetphenylglycincarbonsäure 1150.  
 Acetdiäthylester der Phenylglycin-o-carbonsäure  $C_{11}H_{15}O_3N$  1150.  
 Diäthylester der Acetphenylglycincarbonsäure 1150.  
 Anilsäure der Phenylglycin-o-carbonsäure  $C_{15}H_{14}O_3N_2$  1149.  
 Anilmethylester der Phenylglycin-o-carbonsäure  $C_{16}H_{16}O_3N_2$  1150.  
 Aniläthylester der Phenylglycin-o-carbonsäure  $C_{17}H_{18}O_3N_2$  1150.  
 3, 6-Dichlorantranilsäure  $C_7H_3O_2NCl_2$  1192.  
 m-Aminobenzoessäure 1083.  
 Diäthylglycocol-m-amidobenzoessäuremethylester 1174.  
 Äthylglycocol-m-amidobenzoessäuremethylester 1173.  
 Chloracetyl-m-amidobenzoessäuremethylester 1173.  
 Oxanilid-m-dicarbonsäureester  $C_{20}H_{16}O_8N_2$  1490.  
 Pikryl-m-aminobenzoessäure 1083.  
 m-Triazo-benzoessäuremethylester 941.  
 p-Aminobenzoessäure 1083.  
 p-Acetaminobenzoessäure 1252.  
 Diäthylglycocol-p-amidobenzoessäuremethylester 1174.  
 Äthylglycocol-p-amidobenzoessäuremethylester  $C_{12}H_{15}O_3N_2$  1174.  
 Methylglycocol-p-amidobenzoessäuremethylester 1174.  
 Chloracetyl-p-amidobenzoessäuremethylester 1173.  
 Pikryl-p-aminobenzoessäure 1083.  
 p-Nitro-p-oxydiphenylamin-carbonsäure 1565.  
 Dinitrooxydiphenylamin-carbonsäure  $C_{15}H_9O_4N_3S$  1564, 1569.  
 p-Diamidodiphenylamin-o-monocarbon-säure 1580.  
 p-Oxy-p<sub>1</sub>-amidodiphenylamin-o-carbon-säure 1564.  
 p-Triazobenzoessäuremethylester  $C_8H_7O_2N_3$  941.  
**Schwefelhaltige Derivate der Benzoessäuren.**  
 o-Sulfobenzoessäure 1257.  
 o-Sulfobenzoessäures  $NH_4$  1257.  
 as-Chlorid der p-Nitro-o-sulfobenzoessäure 1153.  
 Amidocarbonmonosulfosäuren 1153.  
 Amidocarbondisulfosäuren 1153.  
 o-Sulfamidobenzoessäure 1151.  
 p-Nitro-o-phenylsulfonbenzoessäure  $C_{12}H_9O_4NS$  1269.  
 p-Nitro-o-phenylsulfonbenzoylchlorid  $C_{12}H_9O_4ClSN$  1152, 1270.  
 p-Nitro-o-phenylsulfonbenzamid  $C_{12}H_{10}O_4N_2S$  1270.  
 p-Nitrocyanbenzol-o-sulfosäure  $C_7H_4O_4N_2S$  1270.  
 Saccharin 599, 1151, 1152.  
 Chlorderivate des Benzoylsulfonids 1152.  
 Pseudosaccharinmonochlorid  $C_7H_4O_2SNCl$  1152.  
 Pseudosaccharinäthylester  $C_9H_9O_2SN$  1152.  
 p-Nitro-p-oxydiphenylaminsulfocarbon-säure 1565, 1566.  
 Amidooxydiphenylaminsulfocarbon-säure 1566.  
**Säuren  $C_8H_7O_2$ .**  
 α-Isophenyllessigsäure (α-Cyklohepta-triencarbonsäure)  $C_8H_7O_2$  620, 1153.  
 β-Isophenyllessigsäure (β-Cyklohepta-triencarbonsäure)  $C_8H_7O_2$  620, 1153.  
 Pseudophenyllessigsäure (Norcaradien-carbonsäure) 1153, 1188.  
 Phenyllessigsäure  $C_8H_7O_2$  1099, 1225.  
 Benzyleyanid 1155, 1158, 1225, 1269.  
 Phenylacetylchlorid 1241.  
 Phenyllessigsäureester des Phenyläthyl-alkohols  $C_{15}H_{15}O_2$  1123.  
 Methylphenylacetamid 1144.  
 Phenylacetimidomethylester 1144.

Phenylacetylnaphtharnstoff  $C_{11}H_{11}O_2N$  1047.  
 Phenylchloressigsäure 868.  
 Monophenacetylverb. des Diäthyl-d-tartrats  $C_{16}H_{20}O_7$  1213.  
 Diphenacetylverb. des Diäthyl-d-tartrats  $C_{24}H_{28}O_8$  1213.  
 o-Chlorphenylessigsäure  $C_6H_5O_2Cl$  1155.  
 o-Chlorbenzylcyanid 1156.  
 o-Chlorbenzylphenylamidin  $C_{14}H_{13}N_2Cl$  1156.  
 o-Chlorphenylacetamid  $C_8H_9ONCl$  1156.  
 o-Chlorphenylthioacetamid (Thioamid der o-Chlorphenylessigsäure)  $C_8H_9NSCl$  1156.  
 Methyl ester der o-Chlorphenylessigsäure 1156.  
 Äthylester der o-Chlorphenylessigsäure  $C_{10}H_{11}O_2Cl$  1156.  
 o-Chlorphenylacetanilid  $C_{14}H_{13}ONCl$  1156.  
 o-Chlorphenylacet-o-toluidid  $C_{11}H_{11}ONCl$  1156.  
 o-Chlorphenylacet-p-toluidid 1156.  
 p-Chlorphenylessigsäure  $C_6H_5O_2Cl$  1155, 1156, 1226, 1227.  
 p-Chlorbenzylcyanid  $C_6H_4NCl$  1226.  
 Isonitroso-p-chlorbenzylcyanid  $C_6H_5O_2N_2Cl$  1227.  
 p-Chlorphenylessigsäureäthylester  $C_{10}H_{11}O_2Cl$  1227.  
 p-Chlorphenylacetanilid 1156.  
 p-Chlorphenylacet-o-toluidid 1156.  
 p-Chlorphenylacet-p-toluidid 1156.  
 p-Nitrobenzylcyanid  $C_6H_4O_2N_2$  1094.  
 Dinitro-p-chlorphenylessigsäure  $C_6H_4O_2N_2Cl$  1156.  
 p-Aminobenzylcyanid  $C_6H_5N_2$  1094.  
 Na-Salze des o-Toluamids 1140.  
 o-Tolursäureester  $C_{12}H_{13}O_2N$  1154.  
 o-Toluroflavin (o-Dimethylhippuroflavin)  $C_{20}H_{14}O_4N_2$  1154.  
 p-Tolunitril 520, 1155.  
 p-Kyantolin  $C_{24}H_{21}N_2$  1155.  
 p-Toluylmethylamid  $C_9H_{11}ON$  1144.  
 p-Tolonylimidomethylester  $C_9H_{11}ON$  1144.  
 p-Tolursäureäthylester  $C_{12}H_{13}O_2N$  1154.  
 p-Toluroflavin (p-Dimethylhippuroflavin)  $C_{20}H_{14}O_4N_2$  1154.  
 Dihydro-p-toluroflavindianilid  $C_{28}H_{20}O_4N_2$  1154.  
 p-Toluroflavinmonoanilid  $C_{28}H_{21}O_4N_2$  1154.  
 Dihydro-p-toluroflavindi-p-toluid  $C_{24}H_{22}O_4N_2$  1154.  
 p-Toluroflavin-p-toluid  $C_{27}H_{20}O_4N_2$  1154.  
 p-Cyanbenzylchlorid 1156.

Di-p-dicyanbenzylamin  $C_{12}H_{10}N_4$  1157.  
 Tri-p-tricyanbenzylaminchlorhydrat  $C_{24}H_{10}N_6Cl$  1157.  
 Säuren  $C_6H_5O_2$ .  
 Hydrozimsäure 1160.  
 α-Phenylureidohydrozimsäure  $C_{10}H_{10}O_4N_2$  1048.  
 d-Phenylalanin  $C_9H_{11}O_2N$  1157.  
 Inaktiver Phenylalaninäthylester  $C_{11}H_{13}O_2N$  870.  
 r-Benzoylphenylalanin 1157.  
 Benzoyl-d-phenylalanin  $C_{16}H_{15}O_2N$  1157.  
 Benzoyl-l-phenylalanin 1157.  
 Phenylisocyanat-α-phenylalanin  $C_{16}H_{15}O_2N_2$  1157.  
 o-Tolylessigsäurethiamid  $C_8H_{11}NS$  1187.  
 Na-Salze des 2, 4, 6-Trimethylbenzamids 1140.  
 KOH-Additionsprod. des 2, 4, 6-Trimethylbenzamids 1140.  
 Säuren  $C_{10}H_{12}O_2$  bis  $C_{15}H_{18}O_2$ .  
 Cuminsäure 1318.  
 Cuminursäureester  $C_{14}H_{19}O_2N$  1154.  
 Cuminuroflavin (Di-p-isopropylhippuroflavin)  $C_{24}H_{28}O_4N_2$  1154.  
 Cuminuroflavinmonoanilid  $C_{30}H_{26}O_4N_2$  1155.  
 Dihydrocuminuroflavindianilid  $C_{36}H_{26}O_4N_2$  1154.  
 2, 4, 5-Trimethylhippursäure (Durylursäure)  $C_{11}H_{13}O_2N$  1155.  
 Trimethylbenzoesäure  $C_{10}H_{12}O_2$  1177.  
 Mesitylensäure 953.  
 α-Äthylhydrozimsäureäthylester  $C_{12}H_{15}O_2$  659.  
 Butyltoluylsäure 1004.  
 Dinitrobutyltoluylsäure  $C_{13}H_{13}O_4N$  1004.  
 Methyl-1-isopropyl-4-phenylessigsäure-2  $C_{12}H_{16}O_2$  1246.  
 Butylxyllylcyanid  $C_{15}H_{17}N$  1003.  
 Dinitrobutylxyllylcyanid 1003.

#### Säuren $C_nH_{2n-10}O_2$ .

Zimsäure 1158, 1185.  
 Allozimsäure 1158, 1163.  
 Zimsäurenitril 533.  
 Zimsäureester 1158, 1208.  
 Zimsäureäthylester 530.  
 Zimsäureamylester 927.  
 Weinsäuredizimsäureester 927.  
 Phenoläther der Zimsäure 1163.  
 Cinnamyltrijod-m-kresol 1160.  
 Cinnamyl-p-chlor-m-kresol 1160.  
 Zimsäureester des p-Methoxy-m-kresols 1158.  
 Zimsäureester des Thymol-m-kresols 1158.

- Cinnamylguaicol 1169.  
 Zimtsäuremethylester 927.  
 Cinnamoylsemicarbazinopropionsäure-  
 äthylester  $C_{15}H_{19}O_4N_3$  1506.  
 Cinnamoylsemicarbazinopropionsäure-  
 nitril  $C_{15}H_{14}O_4N_3$  1506.  
 Jodzimtsäuren 1159.  
 $\alpha$ -Bromallozimtsäure 1159.  
 Chloracetyl-m-amidozimtsäuremethylester  $C_{15}H_{15}O_5NCl$  1173.  
 p-Amidozimtsäuremethylester  $C_{10}H_{11}O_3N$  1173.  
 Chloracetyl-p-amidozimtsäuremethylester 1173.  
 Amid der Benzoylamidozimtsäure  $C_{15}H_{14}O_3N_2$  1160.  
 Anilid der Benzoylamidozimtsäure  $C_{22}H_{18}O_3N_2$  1160.  
 Diäthylglycocol-p-amidozimtsäuremethylester 1174.  
 p-Sulfozimtsäure 1160.  
 Truxon  $(C_8H_8O)_x$  1159.  
 Dihydrotruxon  $C_{16}H_{16}O_4$  1159.  
 Chlortruxon  $(C_8H_7ClO)_x$  1159.  
 Bromtruxon  $(C_8H_7BrO)_x$  1159.  
 p-Nitro- $\alpha$ -methylzimtsäure  $C_{10}H_9O_4N$  1235.  
 Phenylcrotonsäure 927.  
 Phenylisocrotonsäure 1200.  
 Polymere Phenylisocrotonsäure  $C_{20}H_{20}O_4$  1200.  
 $\beta$ -Methylphenylisocrotonsäure  $C_{11}H_{12}O_4$  707, 1204, 1205.  
 $\alpha$ -Methyl- $\beta$ -p-isopropylphenylacrylsäure  $C_{18}H_{18}O_4$  1178.  
 Phenylheptadecylensäure  $C_{22}H_{36}O_2$  624.  
  
 Säuren  $C_nH_{2n-12}O_2$  und  $C_nH_{2n-14}O_2$ .  
 Phenylpropionsäureäthylester 1068, 1160, 1178.  
 Cinnamylidenessigsäure 1158.  
 Allocinnamylidenessigsäure 1158.  
 Benzylidencampholsäure  $C_{17}H_{22}O_2$  1312.  
 Na-Salze des  $\alpha$ -Naphtamids 1140.  
 $\alpha$ -Naphtoësäurebromäthylamid  $C_{15}H_{15}ONBr$  1501.  
 $\alpha$ -Naphtoësäure- $\beta$ -brompropylamid  $C_{14}H_{14}ONBr$  1501.  
 $\beta$ -Naphtoësäurethiamid 1500.  
 $\beta$ -Naphtylimidomethylester  $C_{15}H_{15}ON$  1144.  
 Äthyl- $\beta$ -naphtamid 1144.  
 $\beta$ -Naphtoësäurebromäthylamid  $C_{15}H_{15}ONBr$  1501.  
 $\beta$ -Naphtoësäure- $\beta$ -brompropylamid  $C_{14}H_{14}ONBr$  1501.  
  
 Säuren  $C_nH_{2n-16}O_2$  bis  $C_nH_{2n-24}O_2$ .  
 Diphenylmethan-p-carbonsäure  $C_{16}H_{12}O_4$  1157.  
 p-Cyandiphenylmethan  $C_{14}H_{11}N$  1157.  
 Amidobenzylbenzoësäure 1290.  
 Dichlordimethylamidobenzylbenzoësäure 1291.  
 Dichlordiäthylamidobenzylbenzoësäure 1291.  
 Äthylbenzylamidobenzylbenzoësäure 1292.  
 p-Tolylphenylmethancarbonsäure  $C_{15}H_{14}O_2$  1157.  
 p-Cyanphenyltolylmethan  $C_{15}H_{12}N$  1157.  
 p-Methyl-o-benzylbenzoësäure  $C_{15}H_{14}O_2$  1161.  
 Methylbenzylbenzoësäure  $C_{15}H_{14}O_2$  1184.  
 Trinitromethylbenzylbenzoësäure  $C_{15}H_{11}O_5N_3$  1162.  
 Amidomethylbenzylbenzoësäure  $C_{15}H_{13}O_3N$  1162.  
 o-Dimethyl-o-benzylbenzoësäure  $C_{15}H_{16}O_2$  1186.  
 Dichlordimethylamidobenzylbenzoësäure  $C_6H_2Cl_2[-CH_2C_6H_4N(CH_3)_2COOH]$  1186.  
 Trinitrotoluyilbenzoësäure  $C_{15}H_9O_5N_3$  1162.  
 $\alpha$ -Benzylhydrozimtsäure 1263.  
 $\alpha$ -Benzylzimtsäure (Benzylidenhydrozimtsäure)  $C_{16}H_{14}O_2$  1263.  
 2-Phenylnaphtalin-2'-carbonsäure (Chrysensäure)  $C_{17}H_{12}O_2$  1163.  
 p-Cyantriphenylmethan  $C_{20}H_{13}N$  1157.  
 Phenylzimtsäure 1163.  
 Benzylidenbenzylcyanid 1227.  
 Phenyl-o-nitrozimtsäure 1162.  
 p-Chlorphenyl-o-nitrozimtsäurenitril  $C_{15}H_9ONCl$  1227.  
 Phenyl-m-nitrozimtsäure 1162.  
 p-Chlorphenyl-m-nitrozimtsäurenitril  $C_{15}H_9O_2NCl$  1227.  
 Phenyl-p-nitrozimtsäure 1162.  
 p-Chlorphenyl-p-nitrozimtsäurenitril  $C_{15}H_9O_2NCl$  1227.  
 p-Chlorphenylisopropylzimtsäurenitril  $C_{15}H_{16}NCl$  1227.  
 Tolyldiphenylmethancarbonsäure  $C_{21}H_{15}O_2$  1185.  
 Anhydrid der Phenylnitrozimtsäure  $C_{20}H_{20}O_7N_2$  1162.  
 p-Nitrophenylzimtsäure  $C_{15}H_{11}O_4N$  1226.  
 Methylester der p-Nitrophenylzimtsäure 1226.  
 p-Nitrophenylzimtsäureäthylester  $C_{17}H_{15}O_4$  1226.  
 Chrysensäure 1304.  
 Chrysensäureamid  $C_{17}H_{12}ON$  1304.  
 2-Phenylnaphtalin-1-carbonsäure ( $\beta$ -Chrysensäure)  $C_{17}H_{12}O_2$  1163, 1304.

# Hydrierte Säuren.

Bisnitroso-p-ketohexamethylencarbon-  
säureäthylester  $C_{10}H_{20}O_8N_2$  661.  
 $\beta$ -Methylcyklohexanolessigsäure  $C_7H_{14}O_2$   
1245.  
 $\beta$ -Methylcyklohexanolessigsäuremethyl-  
ester 1245.  
 $\beta$ -Methylcyklohexanolessigsäureäthyl-  
ester  $C_{11}H_{20}O_2$  1245.  
 Äthylester der Methylhexanolpropion-  
säure  $C_{12}H_{22}O_2$  1246.  
 Suberolessigsäuremethyl ester  $C_{10}H_{18}O_2$   
1245.  
 $\alpha$ -Methyl- $\beta$ -ketohexamethylencarbon-  
säureester  $C_{10}H_{16}O_2$  659.  
 Oxyäure  $C_{10}H_{16}O_2$  1236.  
 Säure aus Bihydrocarvon  $C_{15}H_{20}O_2$   
1246.  
 Ketonsäure  $C_9H_{12}O_2$  1236.  
 Isolauronsäure  $C_9H_{12}O_2$  663, 664.

## Oxycarbonsäuren $C_nH_{2n-6}O_8$ .

Säuren  $C_7H_8O_8$ .  
 Salicylsäure  $C_7H_6O_8$  530, 531, 598, 599,  
787, 1065, 1151, 1163, 1164, 1165,  
1166, 1168.  
 Ferrisalicylat 146, 147, 270.  
 Mercurisalicylsäure  $C_7H_4O_8Hg$  1164,  
1165.  
 Phenylsulfonsäuresalicylsäureäther  
 $C_{10}H_{10}O_8S$  1066.  
 Salicylsäuremethylester 531.  
 Salicylsäureäthylester 1202.  
 Salol 1165, 1168.  
 Phenylsulfonsäuresaloläther  $C_{10}H_{14}O_8S$   
1066.  
 Salicyl-m-kresol 1169.  
 Salicylcarvacrol 1166, 1169.  
 Salicyl- $\beta$ -naphtol 1169.  
 Monosalicylresorcin 1169.  
 Monosalicylhydrochinon 1166, 1169.  
 Disalicylhydrochinon 1166, 1169.  
 Salicylengenol 1166, 1169.  
 Salicyl-p-acetamidophenol 1169.  
 Disalicylamid 1169.  
 Salicylsalicylamid 1166.  
 Salicylhydroxaminsäure  $C_7H_7O_8N$  531.  
 Salicylsäureacetamidester 1165.  
 Salicylanilide 1168.  
 Salicylanilid  $C_{11}H_{11}O_8N$  531.  
 Salicyldiphenylamin 1169.  
 Salicylanisidid 1168.  
 Monosalicyl-p-amidophenol 1169.  
 Disalicyl-p-amidophenol 1169.  
 Salicylphenetidin 1168.  
 Salicylbenzidin 1169.  
 Disalicylbenzidin 1169.

o-Nitrosalicylsäure 1167.  
 $(\alpha)$ -m-Nitrosalicylsäure  $C_7H_5O_8N$  778,  
1167.  
 2-Benzoyloxy-5-nitrobenzoesäure-  
methylester 1172.  
 Dinitrooxybenzonitril  $C_7H_5O_8N_2$  1081.  
 Dinitrooxybenzonitrilalkalium  
 $C_7H_5N_2O_8K + 2H_2O$  1081.  
 Arom. Amidooxycarbonsäuren 1148,  
1279.  
 o-Amidosalicylsäure  $C_7H_7O_8N$  1167,  
1554.  
 Formyl-o-amidosalicylsäure  $C_8H_7O_8N$   
1167.  
 Äthylenl-o-amidosalicylsäure  $C_8H_7O_8N$   
1168.  
 o-Carboxäthylamidosalicylsäure  
 $C_{10}H_{11}O_8N$  1168.  
 o-Uramidosalicylsäure  $C_8H_7O_8N_2$  1168.  
 Harnstoffdisalicylsäure  $C_{11}H_{15}O_8N_2$   
1168.  
 Allylthioharnstoffsalicylsäure  
 $C_{11}H_{13}O_8N_2S$  1168.  
 Phenylthioharnstoffsalicylsäure  
 $C_{14}H_{15}O_8N_2S$  1168.  
 Benzolsulfon-o-amidosalicylsäure  
 $C_{10}H_{11}O_8NS$  1168.  
 Benzyliden-o-amidosalicylsäure  
 $C_{14}H_{11}O_8N$  1168.  
 o-Oxybenzyliden-o-amidosalicylsäure  
 $C_{14}H_{11}O_8N$  1168.  
 3-Chloracetyl-amido-o-oxybenzoesäure-  
methylester  $C_{10}H_{10}O_8NCl$  1173.  
 3-Diäthylglycocolamidosalicylsäure-  
methylester 1174.  
 o-Oxy-m-amidobenzoësäuremethylester  
 $C_7H_7O_8N$  1170.  
 2-Benzoyloxy-5-amidobenzoësäure-  
methylester  $C_{12}H_{13}O_8N$  1172.  
 5-Chloracetyl-amido-o-oxybenzoësäure  
 $C_9H_9O_8NCl$  1173.  
 5-Chloracetyl-amido-o-oxybenzoësäure-  
methylester 1173.  
 5-Methylglycocolamidosalicylsäure-  
methylester 1174.  
 5-Äthylglycocolamidosalicylsäure-  
methylester 1174.  
 5-Diäthylglycocolamidosalicylsäure-  
methylester (Nirvanin)  
 $C_9H_9[NHCOOCH_2N(C_2H_5)_2OH,$   
 $-COOCH_3]$  1174.  
 HCl-Salz der Diäthylglycocolverb. des  
5-Amido-2-oxybenzoësäuremethyle-  
sters (Nirvanin) 1173.  
 5-Diäthylglycocolamidosalicylsäure-  
äthylester 1175.  
 5-Diäthylglycocolamidosalicylsäure-  
amid  $C_{12}H_{13}O_8N_2$  1175.  
 Sulfosalicylsäure 1167, 1168, 1677.  
 Sulfosalicylphenol 1168.

- Sulfosalicylguajacol 1168.  
 Sulfosalicylnaphtol 1168.  
 Oxymethylbenzoylsulfimid  $C_9H_7O_4NS$  1152.  
 Nitrosulfosalicylsäure 1167.  
 Dinitroamido-p-oxydiphenylamin-carbonsäure 1573.  
 Methoxybenzoesäure 530.  
 Methylsalicylsäuremethylester 530, 1514.  
 Äthylsalicylsäureester 1516.  
 Isoamylsalicylsäureester 851.  
 Phenylsulfonsäuresalicylsäuremethylester  $C_{14}H_{13}O_5S$  1065.  
 Salicylessigsäure 1202.  
 Salicylanilidacetsäure 1202.  
 $\alpha$ -Salicyloxypropionsäure  $C_{10}H_{10}O_5$  1203.  
 $\alpha$ -Salicyloxypropionsäureäthylester  $C_{14}H_{15}O_5$  1203.  
 $\alpha$ -Salicyloxybuttersäure  $C_{11}H_{12}O_5$  1203.  
 $\alpha$ -Salicyloxybuttersäureäthylester  $C_{13}H_{15}O_5$  1203.  
 $\alpha$ -Salicyloxyisobuttersäure  $C_{11}H_{12}O_5$  1203.  
 $\alpha$ -Salicyloxyisobuttersäureäthylester  $C_{13}H_{15}O_5$  1203.  
 $\alpha$ -Salicyloxyisovaleriansäure  $C_{11}H_{14}O_5$  1203.  
 $\alpha$ -Salicyloxyisovaleriansäureäthylester  $C_{13}H_{15}O_5$  1203.  
 Phenoläther der Salicylsäure 1163.  
 m-Oxybenzoesäuremethylester 1193.  
 m-Oxybenzoesäureäthylester 1202.  
 m-Hydroxybenzamid 1139.  
 2-Chlor-3-oxybenzoesäure  $C_7H_5O_4Cl$  1169.  
 2, 6-Dichlor-3-oxybenzoesäure  $C_7H_3O_4Cl_2$  1169.  
 p-Amido-m-oxybenzoesäure  $C_7H_7O_5N$  Ester 1170.  
 p-Amido-m-oxybenzoesäuremethylester (Orthoform) 1169.  
 Sulfonsäure des p-Amido-m-oxybenzoesäuremethylesters  $C_7H_5O_6NS + 3H_2O$  1170.  
 p-Chloracetyl-amido-m-oxybenzoesäuremethylester 1173.  
 p-Diäthylglycocollamido-m-oxybenzoesäuremethylester  $C_{14}H_{20}O_5N_2$  1174.  
 p-i-Amylamido-m-oxybenzoesäure  $C_{12}H_{17}O_5N$  1172.  
 p-i-Amylamido-m-oxybenzoesäureäthylester  $C_{14}H_{21}O_5N$  1172.  
 p-Nitroso-i-amylamido-m-oxybenzoesäure  $C_{12}H_{15}O_5N_2$  1172.  
 m-Äthoxybenzoesäure 1517.  
 p-Oxybenzoesäure 930, 1365.  
 p-Oxybenzoesäureäthylester 1202.  
 Monohalogenderivate des p-Oxybenzoesäuremethylesters 16.  
 Dichlor-p-oxybenzoesäure  $C_6H_2O_4Cl_2$  1166.  
 3-Nitro-4-acetyloxybenzoesäureäthylester  $C_{11}H_{11}O_6N$  1172.  
 3-Nitro-4-benzoyloxybenzoesäuremethylester  $C_{13}H_{11}O_6N$  1172.  
 m-Dinitro-p-hydroxybenzoesäure 1387.  
 m-Amido-p-oxybenzoesäure 1175.  
 m-Amido-p-oxybenzoesäureester 1170, 1175.  
 m-Amido-p-oxybenzoesäuremethylester (Orthoform neu)  $C_9H_7O_5N$  1171.  
 4-Oxy-3-acetyl-amido-1-benzoesäureäthylester  $C_{11}H_{13}O_5N$  1172.  
 m-Chloracetyl-amido-p-oxybenzoesäuremethylester 1173.  
 m-Diäthylglycocollamido-p-oxybenzoesäuremethylester  $C_{14}H_{20}O_5N_2$  1174.  
 3-Isobutyrylamido-4-oxybenzoesäureäthylester  $C_{12}H_{17}O_5N$  1172.  
 3-Benzoylamido-4-oxybenzoesäuremethylester  $C_{13}H_{13}O_5N$  1172.  
 m-i-Amylamido-p-oxybenzoesäure  $C_{12}H_{17}O_5N$  1172.  
 m-i-Amylamido-p-oxybenzoesäureäthylester  $C_{14}H_{21}O_5N$  1172.  
 Nitroso-m-i-amylamido-p-oxybenzoesäure  $C_{12}H_{15}O_5N_2$  1172.  
 3-Nitro-4-isobutyryloxybenzoesäureäthylester  $C_{13}H_{15}O_6N$  1172.  
 Anissäure 1093.  
 Anisnitril 1594, 1595.  
 Dichlormethyloxybenzoesäure  $C_6H_2O_4Cl_2$  1169.  
 Anissäureäthylester 1518.  
 p-Methoxybenzamid 1139.  
 p-Äthoxybenzamid 1139.  
 Phenoxybenzamid 1139.  
 p-Carboxyphenoxypropionsäure  $C_{10}H_{10}O_5$  1203.  
 p-Carboxyphenoxy- $\alpha$ -propionsäurediäthylester  $C_{14}H_{18}O_5$  1203.  
 2-Nitrophenyläther-4'-carbonsäure  $C_{10}H_8O_5N$  1075.  
 Säuren  $C_6H_5O_2$ .  
 o-Oxyphenylessigsäure  $C_8H_7O_3$  1444, 1447.  
 Lacton der Oxyphenylessigsäure  $C_8H_7O_3$  1447, 1448.  
 o-Oxyphenylessigsäurehydrazid  $C_8H_{10}O_3N_2$  1448.  
 o-Oxyphenylessigsäurephenylhydrazid  $C_{14}H_{14}O_3N_2$  1448.  
 o-Oxyphenylacetamid  $C_8H_9O_3N$  1448.  
 o-Oxyphenylacetanilid  $C_{14}H_{13}O_3N$  1448.  
 Äthylätheroxyphenylessigsäure  $C_{10}H_{11}O_3$  1447, 1448.  
 m-Chloroxyphenylessigsäure 1448.  
 Oxytoluylsäure  $C_8H_7O_3$  1171.  
 Oxytoluylsäureäthylester  $C_{10}H_{11}O_3$  1171.



p-Nitroxytoluylsäureäthylester  $C_{10}H_{11}O_5$  N 1171.  
 α-Nitroxytoluylsäureäthylester 1171.  
 β-Nitroxytoluylsäure 1171.  
 p-Amidooxytoluylsäure  $C_8H_7O_5N$  1171.  
 α-Amidooxytoluylsäure 1171.  
 α-Amidooxytoluylsäureäthylester  $C_{10}H_{13}O_5N$  1171.  
 β-Amidooxytoluylsäureäthylester 1171.  
 p-Brom-β-kresotinsäure  $C_8H_7O_5Br$  1089.  
 Nitro-o-kresotinsäure  $C_8H_7O_5N$  1171.  
 Amido-o-kresotinsäureäthylester  $C_{10}H_{13}O_5N$  1171.  
 Nitro-m-kresotinsäureäthylester  $C_{10}H_{11}O_5N$  1171.  
 Amido-m-kresotinsäureäthylester 1171.  
 p-Kresotinsäure-β-naphtolester 1166, 1169.  
 Di-p-kresotinsäureresorcinester 1166, 1169.  
 Di-p-kresotinsäurehydrochinonester 1166, 1169.  
 Nitro-p-kresotinsäure  $C_8H_7O_5N$  1171.  
 Amido-p-kresotinsäureäthylester  $C_{10}H_{13}O_5N$  1171.  
 5-Nitro-2-oxyphenylessigsäure  $C_8H_7O_5N$  778.  
 Lacton der 5-Nitro-2-oxyphenylessigsäure  $C_8H_5O_4N$  778.  
 5-Nitro-2-oxyphenylessigsäureäthylester  $C_{10}H_{11}O_5N$  778.  
 o-Methoxybenzylcyanid  $C_8H_7ON$  1094.  
 o-Methoxyphenylessigsäure  $C_8H_7O_5$  1094, 1121, 1125.  
 p-Methoxybenzylcyanid  $C_8H_7ON$  1094.  
 p-Oxybenzylcyanid  $C_7H_7ON$  1094.  
 p-Methoxyphenylessigsäure 1094.  
 p-Cyanbenzylrhodanid  $C_8H_7N_2S$  1156.  
 Benzylsulfid-p-dicarbonssäure  $C_{10}H_{14}O_4S$  1156.  
 p-Cyanbenzylsulfid  $C_{10}H_{11}N_2S$  1156.  
 o-Oxymethylbenzoësaures K 942.  
 o-Oxymethylbenzhydrazid  $C_8H_7O_5N_2$  942.  
 o-Carboxybenzal-o-oxymethylbenzhydrazid  $C_{10}H_{14}O_4N_2$  942.  
 Mandelsäure  $C_8H_8O_4$  49, 51, 523.  
**Säuren**  $C_8H_8O_5$ .  
 Tropasäure  $C_8H_8O_5$  51.  
 Tyrosin  $C_9H_{11}NO_3$  876, 1065, 1176, 1672.  
 l-Tyrosinäthylester  $C_{11}H_{15}O_5N$  870.  
 Phenoxyhydrozimtsäure 1185.  
 p-Hydrocumarsäure (Phloretinsäure) 1175, 1176.  
 Methylester der Hydrocumarsäure  $C_{10}H_{14}O_5$  1175.  
 Dimethylester der Hydrocumarsäure  $C_{11}H_{16}O_5$  1175.

5-Bromocumarindibromid  $C_9H_6O_5Br_2$  1512.  
 Dibromsäure der Hydrocumarsäure  $C_8H_6O_5Br_2$  1175.  
 Dibromocumarindibromid  $C_9H_6O_5Br_2$  1514.  
 Dijodsäure aus Hydrocumarsäure  $C_8H_6O_5J_2$  1175.  
 Mononitrosäure aus Hydrocumarsäure  $C_8H_6O_5N$  1175.  
 p-Oxymesitylsäure  $C_{11}H_{10}O_5$  1089.  
 p-Oxymesitylsäurenitril  $C_9H_8ON$  1089.  
 Acetat des p-Oxymesitylsäurenitrils  $C_{11}H_{11}O_5N$  1089.  
 p-Oxymesitylsäureimidoäther  $C_{11}H_{13}O_5N$ . Chlorhydrat  $C_{11}H_{15}O_5NCl$  1089.

**Säuren**  $C_{10}H_{12}O_5$  bis  $C_{10}H_{18}O_5$ .  
 Phenylbutyrolacton 1200.  
 Säuren  $C_{10}H_{12}O_5$  1230, 1239.  
 Säure des Anethols  $C_{10}H_{12}O_5$  1093.  
 p-Oxyhydratropasäure 1176.  
 p-Methoxyhydratropasäure  $C_{10}H_{12}O_5$  1175.  
 Methyl-p-hydrocumarsäure (Methylphloretinsäure)  $C_{10}H_{12}O_5$  1175, 1176.  
 Mesitylglycolsäure  $C_{11}H_{14}O_5$  1177, 1178.  
 α-Methyl-β-p-isopropylphenyläthylmilchsäure  $C_{18}H_{18}O_5$  1178.

#### Säuren $C_nH_{2n-10}O_5$ .

p-Cyanbenzaldehyd 1156.  
 p-Aldehydobenzamid 1156.  
 Acetophenon-m-carbonsäure (m-Aceto-  
benzoëssäure) 941.  
 m-Cyanacetophenon 941.  
 Methylester der m-Aceto-  
benzoëssäure 941.  
 Phenylbrenztraubensäure 1178.  
 α-Oximido-  
hydrozimtsäureäthylester  
(Phenylbrenztraubensäureäthylchlor-  
oxim)  $C_{11}H_{12}O_5N$  662.  
 Phenyl oxyacrylsäure 1178.  
 Cumarine 1512.  
 5-Bromocumarin 1512.  
 β-Monobromocumarin 1513.  
 α-Dibromocumarin 1512, 1513, 1514.  
 β-Dibromocumarin  $C_9H_6O_5Br_2$  1513, 1514.  
 Dibromaminocumarsäureamid  $C_9H_6O_5Br_2N_2$  1513.  
 Dibromacetylcumarsäure 1514.  
 α-Brom-β-3, 5-dibromocumarin 1513.  
 1, 3, 5-Tribromocumarin  $C_9H_3O_5Br_3$  1512, 1513.  
 Tribromocumarinsäures Kali 1512.  
 5-Methylcumarin 1444.

Formylphenylessigester 928, 1179, 1180.  
 Oxymethylenphenylessigester 928.  
 $\alpha$ -Formylphenylessigsäuremethylester  
 (Oxymethylenphenylessigsäure-  
 methylester)  $C_{10}H_{10}O_2$  928, 1180.  
 $\beta$ -Formylphenylessigsäuremethylester  
 $C_{10}H_{10}O_2$  und Derivate 928, 1180.  
 $\alpha$ -Benzoat des Formylphenylessigesters  
 $C_{18}H_{16}O_4$  1181.  
 $\beta$ -Benzoat des Formylphenylessigesters  
 $C_{18}H_{16}O_4$  1181.  
 $\alpha$ -m-Nitrobenzoat des Formylphenyl-  
 essigesters  $C_{18}H_{15}O_6N$  1181.  
 $\beta$ -m-Nitrobenzoat des Formylphenyl-  
 essigesters  $C_{18}H_{15}O_6N$  1181.  
 Phenylurethan des  $\alpha$ -Formylphenyl-  
 essigsäuremethylesters 1180.  
 $\beta$ -Phenoxyzimtsäure  $C_{15}H_{14}O_2$  1178.  
 $\beta$ -Phenoxyzimtsäureäthylester  $C_{17}H_{16}O_2$   
 1178.  
 $\beta$ -o-Kresoxyzimtsäure  $C_{16}H_{14}O_2$  1179.  
 $\beta$ -o-Kresoxyzimtsäureäthylester  $C_{18}H_{16}O_2$   
 1178.  
 $\beta$ -m-Kresoxyzimtsäure  $C_{16}H_{14}O_2$  1069.  
 Äthyl- $\beta$ -m-kresoxycinnamat  $C_{18}H_{18}O_2$   
 1069.  
 $\beta$ -p-Kresoxyzimtsäure 1179.  
 $\beta$ -p-Kresoxyzimtsäureäthylester 1179.  
 $\beta$ - $\alpha$ -Naphtoxizimtsäure  $C_{19}H_{14}O_2$  1179.  
 $\beta$ - $\alpha$ -Naphtoxizimtsäureäthylester  
 $C_{21}H_{18}O_2$  1179.  
 p-Methoxyzimtsäureäthylester  $C_{15}H_{14}O_2$   
 1327.  
 $\beta$ -o-Methoxyphenoxyzimtsäure  $C_{16}H_{14}O_4$   
 1069.  
 Äthyl- $\beta$ -o-methoxyphenoxy-cinnamat  
 $C_{18}H_{18}O_4$  1069.  
 $\beta$ -Thiophenylzimtsäure  $C_{15}H_{12}O_2S$  1070.  
 Äthyl- $\beta$ -thiophenylcinnamat  $C_{17}H_{16}O_2S$   
 1070.  
 Benzoylpropionsäure 1125, 1126.  
 p-Tolyl- $\beta$ -propionsäure  $C_{11}H_{12}O_2$ .  
 Methylester, Amid 1181.  
 Tolybutanonsäure  $C_{11}H_{12}O_2$  1182.  
 Amid der Tolybutanonsäure 1182.  
 $\alpha$ -Methyl- $\beta$ -benzoylpropionsäure  
 (Phenylmethylbutanonsäure)  $C_{11}H_{12}O_2$   
 1182.  
 Mesitylgyoxylsäure  $C_{11}H_{12}O_2$  1177.  
 r-Phenylxyhomocampholsäure  $C_{17}H_{24}O_2$   
 1312.

Säuren  $C_nH_{2n-12}O_3$  und  
 $C_nH_{2n-14}O_3$ .

Benzylidenacetessigester 1210.  
 Indenoxalsäure  $C_{11}H_8O_3$  1183, 1232.  
 Indenoxalester  $C_{13}H_{10}O_3$  1183, 1231.  
 p-Nitrobenzoylindenoxalester  $C_{20}H_{16}O_6N$   
 1231.  
 $\beta$ -Oxynaphtoäure 1631.

Nitro- $\alpha$ -naphtolcarbonsäuremethylester  
 $C_{12}H_8O_3N$  1171.  
 Amido- $\alpha$ -naphtolcarbonsäuremethy-  
 ester  $C_{12}H_{11}O_3N$  1172.  
 $\beta$ -Oxy- $\alpha$ -naphtylessigsäure  $C_{12}H_{10}O_2$   
 1448.  
 Dichloroxynaphtylessigsäure  $C_{12}H_8O_2Cl_2$   
 1448.

Säuren  $C_nH_{2n-16}O_3$ .

o-Oxydiphenylessigsäurelacton 941.  
 o-Oxydiphenylacethydrazid  $C_{14}H_{14}O_2N_2$   
 941.  
 o-Carboxybenzal-o-dioxyphenylacet-  
 hydrazid  $C_{22}H_{18}O_5N_2$  942.  
 Diäthylamido-m-oxybenzylbenzoäure  
 1296.  
 Toluylcarbinolbenzoäure  $C_{15}H_{14}O_2$   
 1184.  
 Tolylphtalid  $C_{15}H_{12}O_2$  1184, 1185.  
 Nitrotolylphtalid  $C_{15}H_{11}O_4N$  1162, 1185.  
 Trinitrotolylphtalid  $C_{15}H_7O_6N_3$  1162,  
 1185.  
 Amidotolylphtalid 1185.  
 o-Xylylphtalid  $C_{16}H_{14}O_2$  1186.  
 Ditolylsuccinid  $C_{18}H_{16}O_2$  1182.

Säuren  $C_nH_{2n-18}O_3$ .

Oxyphenylzimtsäure  $C_{15}H_{10}O_2$ . Methyl-  
 ester, Phenylester 1163, 1185.  
 Phenylcumarin  $C_{15}H_{10}O_2$  1226.  
 p-Chlorphenylcumarin 1227.  
 p-Nitrophenylcumarin 1226.  
 p-Chlorphenyl-p-methoxymonobrom-  
 zimtsäurenitril  $C_{15}H_{11}ONCl$  1227.  
 p-Methoxy-p-chlorphenylzimtsäurenitril  
 $C_{16}H_{13}ONCl$  1226.  
 p-Methoxy-p-chlorphenylzimtsäure-  
 nitrildibromid  $C_{16}H_{13}ONBr_2Cl$  1226.  
 (a) o-Methoxyphenyl-o-nitrozimtsäure  
 $C_{16}H_{13}O_5N$  1094.  
 (a) p-Methoxyphenyl-o-nitrozimtsäure  
 $C_{16}H_{13}O_5N$  1095.  
 (a) Phenyl-2-nitro-3-methoxyzimtsäure  
 $C_6H_5[CH:C(COOH) \cdot C_6H_5(NO_2)(OCH_3)]$   
 1095.  
 p-Methoxy-p-nitrophenylzimtsäure  
 1226.  
 (a) o-Methoxyphenyl-o-aminozimtsäure  
 $C_{16}H_{13}O_5N$  1094.  
 (a) Phenyl-2-amino-3-methoxyzimtsäure  
 $C_6H_5[CH:C(COOH) \cdot C_6H_5(NH_2)(OCH_3)]$   
 1095.  
 (a) p-Methoxyphenyl-o-aminozimtsäure  
 $C_{16}H_{13}O_5N$  1095.  
 Amidobenzoylbenzoäure 1290.  
 Äthylbenzylamidobenzoylbenzoäure  
 1291.  
 p-Tolyl-o-benzoäure  $C_{15}H_{12}O_2$  1184.  
 p-Tolyl-p-benzoäure  $C_{15}H_{12}O_2$  1183.

3, 6-Dichlorbenzoylbenzoësäureäthyl-  
ester  $C_{16}H_{12}O_5Cl_2$  1192.  
Tetrachlorbenzoylbenzoësäure 1192.  
Dichlordimethylamidobenzoylbenzoë-  
säure  $C_6H_4Cl_2[-COC_6H_4N(CH_3)_2-  
COOH]$  1185.  
Dichlordiäthylamidobenzoylbenzoësäure  
 $C_{16}H_{12}Cl_2[-COC_6H_4N(C_2H_5)_2COOH]$   
1186.  
Gemischtes Anhydrid der Dichlordiäthyl-  
amidobenzoylbenzoësäure und Essig-  
säure  $C_6H_4Cl_2[-COC_6H_4N(C_2H_5)_2CO-  
O-COOCH_3]$  1186.  
Benzoyl-p-chlorphenylessigester  
 $C_{17}H_{13}O_3Cl$  1156.  
o-Xylolphtaloylsäure  $C_{16}H_{14}O_5$  1186.  
o-Xylolphtaloylacetanhydrid  $C_{18}H_{16}O_4$   
1186.  
o-Xylolphtalid 1187.  
Nitro-o-xylolphtalid  $C_{16}H_{11}O_4N$  1187.  
o-Xylolphtaliddinitrür  $C_{16}H_{10}O_4N_2$   
1187.

#### Säuren $C_nH_{2n-20}O_8$ bis $C_nH_{2n-20}O_8$ .

3-Methoxyphenanthren-10-carbonsäure  
 $C_{18}H_{12}O_5$  1095.  
4-Methoxyphenanthren-9-carbonsäure  
 $C_{18}H_{12}O_5$  1095.  
4-Methoxyphenanthren-10-carbonsäure  
 $C_{18}H_{12}O_5$  1094.  
Fluorenoxalsäure 1183.  
Fluorenoxalester  $C_{17}H_{14}O_5$  1183.  
Naphthoylbenzoësäure  $C_{19}H_{12}O_5$  1188.  
Dithiodiphenylphtalid  $C_{20}H_{14}S_2$  1216.  
o-Xyloltolylphtalid  $C_{22}H_{20}O_5$  1186.  
Chrysketoncarbonsäure  $C_{18}H_{10}O_5$  1305.  
Naphthoylbenzoësäure 1303.  
 $\alpha$ -Naphthoyl-o-benzoësäure  $C_{18}H_{10}O_5$   
1303.  
Triphenylbutanonensäure  $C_{22}H_{16}O_5$  1182.  
Triphenylbutenolid  $C_{22}H_{16}O_5$  1182.  
Chromviolett 1131.  
Chromblau 1131.

#### Säuren mit vier Atomen Sauerstoff.

##### Hydrierte Säuren.

1, 2-Norcarandicarbonsäure  $C_8H_{12}O_4$   
1188.  
cis-1, 2-Norcarandicarbonsäureanhydrid  
 $C_8H_{10}O_4$  1188.  
1, 2-Norcarandicarbonsäureäthylester  
 $C_{10}H_{20}O_4$  1188.  
Trimethyldihydroresorcylläthylester  
 $C_{12}H_{18}O_4$  1111.

Dihydroterephthaläthylestersäure  
 $C_{10}H_{12}O_4$  1207.

#### Säuren $C_nH_{2n-8}O_4$ .

Protocatechusäure (Dioxybenzoësäure)  
1188, 1189.  
Nitroprotocatechusäureäthylester  
 $C_9H_8O_6N$  1171.  
Amido-protocatechusäureäthylester  
 $C_9H_{11}O_6N$  1171.  
Nitroguajacolcarbonsäuremethylester  
 $C_9H_8O_6N$  1171.  
Amidogujacolcarbonsäuremethylester  
 $C_9H_{11}O_6N$  1171.  
Nitrodimethyl- $\alpha$ -resorcyllsäureäthylester  
 $C_{11}H_{15}O_6N$  1171.  
Amidodimethyl- $\alpha$ -resorcyllsäureäthyl-  
ester  $C_{11}H_{15}O_6N$  1171.  
Monoäthylresorcyllsäure 1516.  
Amid der Piperonylsäure  $C_9H_7O_6N$   
940.  
Isovanillinsäure 1365.  
Nitrovanillinsäure  $C_9H_7O_6N$  1239.  
p-Dioxybenzoësäure 1278.  
Äthylhydrochinoncarbonsäure 1516.  
Dihydrophenylessigsäure  $C_8H_8O_4$  1217.  
Hydrochinonessigsäure 1191.  
Homogentisinsäure 1190.  
 $\alpha$ -Oxyphenylpropionsäure- $\beta$ -lacton  
 $C_9H_8O_5$  1188.  
Säure  $C_{11}H_{14}O_4$  1239.  
Cyklocitralidencyanessigsäure 1236.

#### Säuren $C_nH_{2n-10}O_4$ .

Phtalsäure 529, 1163, 1192, 1202.  
Peroxydiphtalsäure  $C_{16}H_{10}O_6$  528.  
Phtalmonopersäure  $C_8H_6O_5$  528.  
Phtalsäureanhydrid 1213.  
Phtalid 941, 1202.  
Isofenchylphtalestersäure 586.  
Fenchylphtalestersäure  $C_{18}H_{22}O_4$  586.  
o-Xylolphtalid 533.  
Na-Salze des Phtalimidins 1140.  
Chlorphtalimid  $C_8H_4O_4NCl$  1147.  
Bromphtalimid  $C_8H_4O_4NBr$  1147.  
Phtalylglycinester 1546.  
 $\alpha$ -Phtalimidopropionester  $C_{13}H_{16}O_4N$   
1547.  
 $\alpha$ -Phtalimidobuttersäureester  $C_{14}H_{18}O_4N$   
1547.  
 $\delta$ -Phtalimido- $\alpha$ -bromvaleriansäure  
 $C_{12}H_{16}O_4NBr$  873.  
Phtalimidopropylbrommalonsäure 873.  
Phtalimidopropylbrommalonester 872.  
Acetonylphtalimid  $C_{11}H_{10}O_4N$  1547.  
4-Methylbenzylphtalimid 1644.  
Dichlorphtalsäuren 1185.  
Dichlorphtalsäureanhydrid 1185, 1186.

3, 6-Dichlorphthalsäure  $C_8H_4O_4Cl_2$  1191, 1192.  
 Ammoniumsalz des sauren 3, 6-Dichlorphthalsäureäthylesters  $C_{10}H_{11}O_4NCl_2$  1192.  
 Neutraler 3, 6-Dichlorphthalsäureäthylester  $C_{12}H_{13}O_4Cl_2$  1192.  
 3, 6-Dichlorphthalimid  $C_8H_5O_2NCl_2$  1192.  
 3, 6-Dichlorphthalanilid  $C_{14}H_9O_2NCl_2$  1192.  
 Anhydrid der  $\beta$ -Bromphthalsäure 1448.  
 Nitrophthalsäure 952.  
 $\alpha$ -Nitrophthalsäure 970.  
 $\beta$ -Nitrophthalsäure 970.  
 3-( $\alpha$ )-Nitrophthalsäure 1198.  
 3-Nitrophthal- $\alpha$ -methylestersäure 1194.  
 3-Nitrophthal- $\beta$ -methylestersäure  $C_9H_7O_6N$  1194.  
 Neutraler 3-Nitrophthalsäuremethylester  $C_{10}H_9O_6N$  1194.  
 4-Nitrophthalsäure 1193.  
 4-Nitrophthalmethylestersäure 1194.  
 Neutraler 4-Nitrophthalsäuremethylester 1194.  
 4-Nitrophthalimid  $C_8H_4O_2N$  1459.  
 Dijodisophthalsäure  $C_8H_4O_4J_2$  957.  
 Tetramidoisophthalsäure  $C_8H_4O_4N_4$  1082.  
 Cyantetramidobenzoësäure  $C_8H_5O_6N_3$  1082.  
 Terephthalsäure  $C_8H_6O_4$  949, 1324.  
 p-Cyanbenzoësäuremethylester  $C_9H_7O_4N$  941.  
 p-Dichlorterephthalsäuredimethylester  $C_{10}H_8O_4Cl_2$  931.  
 Bromterephthalsäure  $C_8H_5O_4Br$  1192.  
 $\alpha$ -Bromterephthalmethylestersäure 1192.  
 $\beta$ -Bromterephthalmethylestersäure  $C_8H_5O_4Br$  1192.  
 Neutraler Bromterephthalsäuremethylester 1193.  
 Nitroterephthalsäure 1193.  
 Neutraler Methylester der Nitrotere-phthalsäure 1193.  
 n-Propylester der Nitrotere-phthalsäure 1193.  
 Amidoterephthalsäure 1193.  
 Amidoterephthalsäurebenzylester  $C_{22}H_{15}O_4N$  1193.  
 p-Hydrozimtsäure  $C_{10}H_{10}O_4$  1156.  
 p-Cyanhydrozimtsäure  $C_{10}H_8O_4N$  1156.  
 Säure  $C_{10}H_{10}O_4$  1239.  
 $\alpha$ -Methyl- $\beta$ -phenylglutarsäure  $C_{12}H_{14}O_4$  1208.  
 Methylphenylglutarsäureanhydrid 1208.  
 Methylphenylglutarimid 1208.  
 p-Nitrophenylmethylglutarsäure  $C_{18}H_{15}O_6N$  1209.  
 Nitrobutylisophthalsäure 1004.  
 Butylmethylphthalsäure 1004.  
 Santonin 1194.

Säuren  $C_nH_{2n-12}O_4$  bis  
 $C_nH_{2n-16}O_4$ .

Natriumdiketo-hydrindencarbonsäure-ester 1264.  
 Phenylitaconsäure 628.  
 p-Cyanzimtsäure  $C_{10}H_7O_4N$  1156.  
 $\alpha$ -Cyanzimtsäure Na 533.  
 $\alpha$ -Hydronaphtochinonmonocarbonsäure  $C_{11}H_8O_4$  1195.  
 $\alpha$ -Hydronaphtochinon-o-carbonsäure 1196.  
 Monoacetyl- $\alpha$ -hydronaphtochinoncarbonsäure  $C_{13}H_{10}O_5$  1195.  
 Monomethyl- $\alpha$ -hydronaphtochinoncarbonsäure  $C_{13}H_{10}O_4$  1195.  
 Monomethyl- $\alpha$ -hydronaphtochinoncarbonsäuremethylester  $C_{15}H_{12}O_4$  1195.  
 Methylacetyl- $\alpha$ -hydronaphtochinoncarbonsäure  $C_{14}H_{12}O_5$  1195.  
 Monoäthyl- $\alpha$ -hydronaphtochinoncarbonsäure  $C_{15}H_{12}O_4$  1195.  
 Äthyl- $\alpha$ -hydronaphtochinoncarbonsäureäthylester  $C_{15}H_{16}O_4$  1195.  
 $\beta$ -Hydronaphtochinonmonocarbonsäure  $C_{11}H_8O_4$  1197.  
 Diacetyl- $\beta$ -hydronaphtochinonmonocarbonsäure  $C_{15}H_{12}O_5$  1197.  
 $\alpha$ -Naphtochinon-o-monocarbonsäure  $C_{11}H_8O_4$  1195.  
 Naphtalsäure  $C_{12}H_8O_4$  1197.

Säuren  $C_nH_{2n-18}O_4$ .

Dialkylamidooxybenzoylbenzoësäure 1197, 1199.  
 Diäthyl-m-amidooxybenzoylbenzoësäure 1198.  
 ( $\alpha$ )-Phenyl-2-nitro-4, 5-dimethoxyzimtsäure  $C_{17}H_{13}O_6N$  1113.  
 ( $\alpha$ )-Phenyl-2-amino-4, 5-dimethoxyzimtsäure  $C_{17}H_{17}O_4N$  1114.  
 ( $\alpha$ )-Phenyl-2-nitro-3-methoxy-4-acetoxyzimtsäure 1112, 1113.  
 ( $\alpha$ )-Phenyl-2-nitro-3, 4-dimethoxyzimtsäure  $C_{17}H_{13}O_6N$  1112.  
 ( $\alpha$ )-Phenyl-2-amino-3, 4-dimethoxyzimtsäure  $C_{17}H_{17}O_4N$  1112.  
 Diphenylglutarsäure  $C_{17}H_{15}O_4$  1159.  
 Cinnamylbenzylcyanid (Diphenylglutarsäureimid)  $C_{17}H_{13}NO_2$  1159.

Säuren  $C_nH_{2n-20}O_4$  bis  
 $C_nH_{2n-30}O_4$ .

$\alpha$ -Phenylmethylendioxyzimtsäurenitril  $C_{18}H_{11}O_5N$  1227.  
 p-Chlorphenylmethylendioxyzimtsäurenitril  $C_{18}H_{10}O_5NCl$  1226.  
 p-Nitrophenylmethylendioxyzimtsäurenitril  $C_{18}H_{10}O_5N_2$  1227.

säure  $C_{17}H_{14}O_4$  1113, 1114.  
 3-Oxy-4-methoxyphenanthren-9-carbon-  
 säure  $C_{16}H_{12}O_4$  1112, 1113.  
 3, 4-Dimethoxyphenanthren-9-carbon-  
 säure (Dimethylmorphol-9-carbon-  
 säure)  $C_{17}H_{14}O_4$  1112, 1113.  
 Dibenzalbernsteinsäure  $C_{18}H_{14}O_4$  1199.  
 Isodibenzalbernsteinsäure 1200.  
 Isodibenzalbernsteinsäureanhydrid  
 1200.  
 Allodibenzalbernsteinsäure 1200.  
 Allodibenzalbernsteinsäureanhydrid  
 1200.  
 $\beta$ -Oxynaphtyl-o-oxy-m-toluylsäure (Epi-  
 carpin)  $C_{18}H_{14}O_4$  1103, 1104.  
 2-Benzoyl-3-phenylcyclopentanon-4-car-  
 bonsäuremethylester  $C_{20}H_{16}O_4$  1206,  
 1207.  
 Monosemicarbazon des Benzoyl-3-phe-  
 nylcyclopentanon-4-carbonsäure-  
 methylesters  $C_{21}H_{18}O_4N_2$  1207.  
 Diphenyltetrendicarbonsäure 1159.  
 Chlor- $\alpha$ -naphthochinonbenzylcyanid  
 $C_{18}H_{10}O_2NCl$  1281.  
 Diindonessigsäure  $C_{20}H_{16}O_4$  1254.  
 $\alpha$ -Benzal- $\gamma$ -diphenylitaconsäure  
 $C_{24}H_{18}O_4$  1200.

## Säuren mit fünf Atomen Sauerstoff.

### Hydrierte Säuren.

Lacton einer Hydroxy-trans-dicarbon-  
 säure  $C_{11}H_{12}O_4$  662.  
 Hydroxy-cis-dicarbonsäure  $C_{11}H_{12}O_4$   
 663.

### Säuren $C_nH_{2n-8}O_5$ .

Pyrogallolcarbonsäure (Trioxybenzö-  
 säure) 1201.  
 Mononatriumsalz der Pyrogallolcarbon-  
 säure 1201.  
 Gallussäure (Trioxybenzöessäure) 1104,  
 1200, 1201.  
 Mononatriumgallat 1200.  
 Wismutsubgallat 1354.  
 Gerbsäure 1381, 1384, 1404, 1675.  
 Gallusgerbsäure 1367.  
 Tannin 1201, 1367, 1384.  
 Gallussäuretriphenylsulfonsäureäther  
 $C_{25}H_{18}O_{11}S_3$  1066.  
 Meconinsäure 1430.

### Säuren $C_nH_{2n-10}O_5$ .

2, 6-Dicarboxy-4-nitrophenol  $C_6H_3O_7N$   
 $H_2O$  778.

säure  $C_6H_3O_7N$  1081, 1082.  
 Isopurpursäure Salze 1081.  
 Chinonimid der Diamidoisophtalsäure  
 1082.  
 Inneres Anhydrid des Chinonimids der  
 Diamidoisophtalsäure  $C_8H_4O_4N_2$   
 1082.  
 Chinonimid der Cyandiamidobenzoë-  
 säure  $C_8H_4O_4N_2$  1082.  
 Triamidooxyisophtalsäure 1082.  
 Oxytriamidocyanbenzöessäure  $C_8H_4O_4N_3$   
 1082.  
 Cyantriamidooxybenzöessäureamid  
 $C_8H_4O_4N_3$  1082.  
 Triacetylverb. der Oxytriamidocyan-  
 benzöessäure  $C_{14}H_4O_4N_3$  1082.  
 Tetraacetylverb. der Triamidooxyisopht-  
 alsäure  $C_{16}H_{17}O_4N_3$  1082.  
 Oxydinitrodiazoisophtalsäurenitril (Oxy-  
 dinitrodicyandiazobenzol)  $C_8H_4O_4N_4$   
 1082.  
 Dibrom-p-oxyphthalanil  $C_{14}H_7O_4NBr_2$   
 1207.  
 Oxyterephthalsäure 1192, 1193.  
 $\alpha$ -Oxyterephthalmethylestersäure 1193.  
 $\beta$ -Oxyterephthalmethylestersäure  $C_8H_6O_4$   
 1193.  
 4-Oxyphthalsäure 1092.  
 4-Methoxyphthalsäure 1091, 1092.  
 Opiansäure  $C_{10}H_{10}O_4$  1201, 1202, 1429,  
 1430.  
 Methylester der Opiansäure 1201.  
 Phenylparaconsäuren 628, 1203.  
 Isophenylparaconsäure  $C_{11}H_{10}O_4$  1203.  
 $\beta$ -Methylphenylparaconsäure  $C_{12}H_{12}O_4$   
 707.  
 Phenylbutyrolactonessigsäure  $C_{12}H_{12}O_4$   
 707, 1204, 1205.

### Säuren $C_nH_{2n-12}O_5$ .

Phtalonsäure 1546.  
 Phtalonaminsäure  $C_6H_7O_4N + 1\frac{1}{2}H_2O$   
 1546.  
 Phtalazoncarbonsäurechlorid  
 $C_8H_5O_4N_2Cl$  1459.  
 Phenylcyanbrenztraubensäureester  
 $C_{12}H_{11}O_5N$  1639.  
 Phenoxyfumarsäure  $C_{10}H_8O_5$  1069.  
 Phenoxyfumaramid  $C_{10}H_{10}O_5N$  1069.  
 Äthylphenoxyfumarat  $C_{14}H_{16}O_5$  1069.  
 Phenoxymaleinsäure  $C_{10}H_8O_5$  1069.  
 Äthylthiophenylfumarat  $C_{14}H_{16}O_4S$   
 1070.  
 o-Kresoxyfumarsäure  $C_{11}H_{10}O_5$  1069.  
 Äthyl-o-kresoxyfumarat  $C_{15}H_{18}O_5$  1069.  
 m-Kresoxymaleinsäure 1069.  
 m-Kresoxyfumarsäure 1069.  
 Äthyl-m-kresoxyfumarat  $C_{15}H_{18}O_5$  1069.  
 Äthyl-p-kresoxyfumarat  $C_{15}H_{18}O_5$  1069.

Propiophenondicarbonssäure  $C_{11}H_{10}O_3$   
1181.

Phenylacetylcyanessigsäuremethylester  
 $C_{15}H_{11}O_3N$  1204.

$\beta$ -Phenyl- $\beta$ -methoxy- $\alpha$ -cyanacrylsäure-  
äthylester  $C_{18}H_{18}O_3N$  1203.

$\beta$ -Phenyl- $\beta$ -äthoxy- $\alpha$ -cyanacrylsäure-  
äthylester  $C_{14}H_{18}O_3N$  1204.

$\beta$ -Phenyl- $\beta$ -propyloxy- $\alpha$ -cyanacrylsäure-  
äthylester  $C_{15}H_{17}O_3N$  1204.

$\beta$ -Benzyl- $\beta$ -methoxy- $\alpha$ -cyanacrylsäure-  
methylester  $C_{14}H_{15}O_3N$  1204.

$\beta$ -Benzyl- $\beta$ -äthoxy- $\alpha$ -cyanacrylsäure-  
methylester  $C_{15}H_{17}O_3N$  1204.

$\beta$ -Benzoylglutarsäure  $C_{12}H_{12}O_3$  706,  
1204.

Ketodilacton der  $\beta$ -Benzoylglutarsäure  
 $C_{18}H_{16}O_4$  1204.

$\alpha$ -Ketodilacton der Benzyl- $\beta$ -acetglutar-  
säure  $C_{14}H_{14}O_4$  1205.

$\beta$ -Ketodilacton der Benzyl- $\beta$ -acetyl-  
glutarsäure  $C_{14}H_{14}O_4$  1206.

#### Säuren $C_nH_{2n}-14O_5$ .

Methylmethoxydiketohydrindencarbon-  
säuremethylester  $C_{18}H_{18}O_5$  1214.

Ketodilacton der Benzal- $\beta$ -acetglutar-  
säure  $C_{14}H_{12}O_4$  1205, 1206.

Salze der Benzal- $\beta$ -acetglutarsäure  
1205.

Ca-Salz der Benzal- $\beta$ -acetglutarsäure  
 $C_{14}H_{12}O_5Ca \cdot 1\frac{1}{2}H_2O$  1205.

Ba-Salz der Benzal- $\beta$ -acetglutarsäure  
 $C_{14}H_{12}O_5Ba \cdot H_2O$  1205.

Ag-Salz der Benzal- $\beta$ -acetglutarsäure  
 $C_{14}H_{12}O_5Ag_2$  1205.

Dibromid des Ketodilactons  $C_{14}H_{12}O_5Br_2$   
1205.

#### Säuren $C_nH_{2n}-16O_5$ bis $C_nH_{2n}-18O_5$ .

Indoncyanessigsäureäthylester  
 $C_{14}H_{11}O_3N$  1254.

Chlorindoncyanacetamid  $C_{14}H_7O_2N_2Cl$   
1254.

Chlorindonmalonnitril  $C_{12}H_3ON_2Cl$   
1254.

Na-Salz der Oxy- $\alpha$ -naphtochinonessig-  
säure  $C_{18}H_8O_5Na_2$  1283.

Bleisalz der Oxy- $\alpha$ -naphtochinonessig-  
säure  $C_{18}H_8O_5Pb$  1283.

Äthylaminsalz der Oxy- $\alpha$ -naphtochinon-  
essigsäure  $C_{18}H_{11}O_5N_2$  1283.

Methylester der Oxy- $\alpha$ -naphtochinon-  
essigsäure  $C_{18}H_{10}O_5$  1283.

Monoäthylester der Oxy- $\alpha$ -naphto-  
chinonessigsäure 1283.

Chlor- $\alpha$ -naphtochinonacetessigsäure-  
äthylester  $C_{18}H_{13}O_5Cl$  1281.

3-Chlor- $\beta$ -naphtochinon-4-acetessigester  
 $C_{18}H_{13}O_5Cl$  1281.

( $\alpha$ )-o-Methoxyphenyl-(v)-o-nitroacet-  
vanillylacrylsäure  $C_{19}H_{17}O_6N$  1121.

( $\alpha$ )-o-Methoxyphenyl-(v)-o-amino-  
vanillylacrylsäure  $C_{17}H_{17}O_6N$  1121.

p-Aminophenyltartronsäure  $C_{15}H_{16}O_5N$   
1202.

pp-Benzhydroldicarbonssäure  $C_{15}H_{12}O_5$   
1184.

Acetonyl- $\alpha$ -naphtochinonessigsäure-  
äthylester  $C_{17}H_{16}O_5$  1282, 1283.

$\beta$ -Diphenylvalerolactonessigsäure  
 $C_{19}H_{18}O_4$  1206.

Ba-Salz der Oxydicarbonssäure  
 $C_{18}H_{16}O_5Ba$  1206.

#### Säuren $C_nH_{2n}-20O_5$ bis $C_nH_{2n}-26O_5$ .

$\gamma$ -Phenacyl- $\gamma$ -phenylbrenzweinsäure  
 $C_{19}H_{16}O_5$  1206.

Na-Salz der  $\gamma$ -Phenacyl- $\gamma$ -phenylbrenz-  
weinsäure  $C_{19}H_{16}O_5Na_2 \cdot 4\frac{1}{2}H_2O$   
1206.

Ca-Salz der  $\gamma$ -Phenacyl- $\gamma$ -phenylbrenz-  
weinsäure  $C_{19}H_{16}O_5Ca$  1206.

Ba-Salz der  $\gamma$ -Phenacyl- $\gamma$ -phenylbrenz-  
weinsäure  $C_{19}H_{16}O_5Ba \cdot 3H_2O$  1206.

Ag-Salz der  $\gamma$ -Phenacyl- $\gamma$ -phenylbrenz-  
weinsäure  $C_{19}H_{16}O_5Ag_2$  1206.

Methylester der  $\gamma$ -Phenacyl- $\gamma$ -phenyl-  
brenzweinsäure  $C_{21}H_{20}O_5$  1206.

Äthylester der  $\gamma$ -Phenacyl- $\gamma$ -phenyl-  
brenzweinsäure 1206.

Anhydrid der  $\gamma$ -Phenacyl- $\gamma$ -phenyl-  
brenzweinsäure  $C_{18}H_{14}O_4$  1206.

Oxim der  $\gamma$ -Phenacyl- $\gamma$ -phenylbrenz-  
weinsäure  $C_{19}H_{18}O_5N$  1206.

Semicarbazon der  $\gamma$ -Phenacyl- $\gamma$ -phenyl-  
brenzweinsäure  $C_{20}H_{21}O_5N_2$  1206.

pp-Benzophenondicarbonssäure  $C_{18}H_{16}O_5$   
1183, 1184.

Acetyl-( $\alpha$ )-pseudothebaolcarbonssäure  
 $C_{19}H_{16}O_6$  1121.

( $\alpha$ )-Pseudothebaolcarbonssäure  $C_{17}H_{14}O_6$   
1121.

Cyan-o-xylalptalid  $C_{17}H_{11}O_5N$  1187.

Ketonsäure  $C_{22}H_{16}O_4$  1200.

Methylacetylnaphthindenchinoncarbon-  
säureäthylester  $C_{19}H_{16}O_5$  1282.

Saure Phenolphthalsäure 1087.

Phtaleine 1131.

Phenolphthalein 531, 600.

Tetrabromphenolphthalein 1207.

Phenolphthaleindiphenylsulfonsäure-  
äther  $C_{22}H_{24}O_6S_2$  1066.

3-Chlor- $\beta$ -naphtochinon-4-benzoylessig-  
säuremethylester  $C_{20}H_{18}O_5Cl$  1281.

Chlor- $\alpha$ -naphtochinonbenzoylessigsäure-  
methylester  $C_{20}H_{18}O_5Cl$  1282.

## Hydrierte Säuren.

- Tetrahydrosuccinylbernsteinsäuremethylester (Hexahydrodioxyterephthalsäuremethylester)  $C_{10}H_{18}O_6$  1207.  
 Tetrahydrosuccinylbernsteinsäureäthylester (Hexahydrodioxyterephthalsäureäthylester)  $C_{12}H_{20}O_6$  1207.  
 Dihydrosuccinylbernsteinsäuremethylester (Tetrahydrodioxyterephthalsäuremethylester)  $C_{10}H_{14}O_6$  1207.  
 Dihydrosuccinylbernsteinsäureäthylester (Tetrahydrodioxyterephthalsäurediäthylester)  $C_{12}H_{16}O_6$  1207.  
 Succinylbernsteinsäureester 1207.

Säuren  $C_nH_{2n-10}O_6$  bis  $C_nH_{2n-16}O_6$ .

- o-Dicyanhydrochinon 1277.  
 p-Dioxyphtalimid  $C_8H_5O_4N + 3H_2O$  1278.  
 Oxyphenyltartronsäuren  $C_9H_6O_6$  1208.  
 Nitroorcindicarbonsäure  $C_8H_7O_6N$  1217.  
 Hemipinsäure (Dimethoxyphtalsäure)  $C_{10}H_{10}O_6$  1201, 1202, 1429, 1430.  
 Metahemipinsäure 1360, 1368.  
 Mekonin (Dimethoxyphtalid)  $C_{10}H_{10}O_4$  1201, 1202.  
 Säure  $C_{13}H_{14}O_6$  1239.  
 Methylbenzotricarbonsäure  $C_{10}H_8O_6$  1218.  
 Acetophenyläpfelsäure  $C_{12}H_{12}O_6$  1575.  
 $\alpha$ -Methyl- $\beta$ -phenyl- $\alpha$ , $\gamma$ -propantricarbonsäure  $C_{13}H_{14}O_6$  1208.  
 $\alpha$ -Methyl- $\beta$ -phenyl- $\alpha$ -cyanglutar säureäthylester  $C_{17}H_{21}O_4N$  1208.  
 Benzylidenbisacetessigester  $C_{19}H_{24}O_6$  1209.  
 Ammoniakderivate des Benzylidenbisacetessigesters 1210.  
 4-Phenyl-2-aminohepten-(2)-on-(6)-dicarbonsäureäthylester-(3, 5) (Benzyliden-acetessigester- $\beta$ -aminocrotonsäureester)  $C_{19}H_{22}O_5N$  1210.  
 $\alpha$ -Hydronaphtochinon-o-dicarbonsäure  $C_{12}H_8O_6$  1197.  
 $\beta$ -Hydronaphtochinondicarbonsäure 1197.  
 Chlornaphtochinonmalonsäurediäthylester  $C_{17}H_{13}O_6Cl$  1281.  
 3-Chlor- $\beta$ -naphtochinon-4-malonester  $C_{17}H_{13}O_6Cl$  1281.  
 Anhydrochlor- $\alpha$ -naphtochinonacetondicarbonsäurediäthylester  $C_{19}H_{15}O_6Cl$  1282.

Di-p-carboxybenzyllessigsäure  $C_{18}H_{16}O_6$  1157.

- Dibenzoylbernsteinsäureäthylester 1211.  
 Diphtalylsäure  $C_{18}H_{16}O_6$  1303, 1304.  
 Monomethylester der Diphtalylsäure  $C_{17}H_{12}O_6$  1304.  
 Dimethylester der Diphtalylsäure 1304.  
 Diacetylverb. der Diphtalylsäure  $C_{20}H_{14}O_6$  1304.  
 Ag-Salz der Dibenzoylfumarsäure  $C_{18}H_{10}O_6Ag_2$  1212.  
 K-Salz der Dibenzoylfumarsäure  $C_{18}H_{10}O_6K_2$  1212.  
 Dibenzoylfumarsäureester (trans-Dibenzoyläthylidencarbonsäureester)  $C_{22}H_{20}O_6$  1211.  
 K-Salz der Dibenzoylmaleinsäure  $C_{18}H_{10}O_6K_2$  1212.  
 Ag-Salz der Dibenzoylmaleinsäure  $C_{18}H_{10}O_6Ag_2$  1212.  
 Dibenzoylmaleinsäureester (cis-Dibenzoyläthylidencarbonsäureester)  $C_{22}H_{20}O_6$  1211.  
 Phtaloyltoluybenzoesäure 1107.  
 Farbstoffe der Phtaleinreihe 1197, 1198.  
 Fluorescein 1214, 1216.  
 1-Thiofluorescein  $C_{20}H_{12}O_4S$  1216.  
 1-Thiofluoresceinbromid  $C_{20}H_{10}O_4SBr$  1216.  
 Dithiofluoresceinchlorid (Dithiodichlorfluoran)  $C_{20}H_{10}OS_2Cl_2$  1216.  
 2, 8-Dithiofluoran  $C_{20}H_{12}OS_2$  1216.  
 4, 5-Dithiofluorescein 1216.  
 Sulfosäureester des Fluoresceins 1216.  
 p-Toluolsulfosäureester des Fluoresceins 1217.  
 Bromierte Dichlorfluoresceine 1214.  
 Bromierte Tetrachlorfluoresceine 1214.  
 Jodierte Dichlorfluoresceine 1214.  
 Jodierte Tetrachlorfluoresceine 1214.  
 Eosine 1131, 1214.  
 Jodeosin 1406.  
 Erythrosin 1131, 1214.  
 Uranin 1131.  
 Wasserfreies Dinitrofluorescein  $C_{20}H_{10}O_6N_2$  1215.  
 Tetranatriumsalz des Dinitrofluoresceinhydrats  $C_{20}H_8O_{10}N_2Na_4$  1215.  
 Diacetyldinitrofluorescein  $C_{24}H_{14}O_{11}N_2$  1214.  
 Dibenzoyldinitrofluorescein  $C_{24}H_{16}O_{11}N_2$  1215.  
 Tetranitrofluorescein 1215.  
 Rhodamin 1198.  
 Phtalsäurerhodamine 1197.  
 Rhodaminester 1197.  
 Tetramethylrhodamin 1217.



Diäthylrhodamin 1198, 1217.  
 Dichlordiäthylrhodamin 1198.  
 Tetraäthylrhodamin 1217.  
 Dimethylrhodol 1199.  
 Monoäthylrhodol 1217.  
 Diäthylrhodol 1199, 1217.  
 Diindoncyanessigsäure  $C_{21}H_{11}O_4N$  1254.  
 Benzalbisbenzoylessigester 1243.  
 Diindonmalonnitril  $C_{21}H_{10}O_2N_2$  1254.

### Säuren mit sieben Atomen Sauerstoff.

Cochenillesäure  $C_{10}H_8O_7$  1212, 1213.  
 Cochenilletrimethylestersäure  $C_{18}H_{14}O_7$  1212.  
 Cochenillesäuretetramethylester  $C_{14}H_{10}O_7$  1212.  
 Phtaliddicarbonsäure  $C_{10}H_6O_4$  1218.  
 Benzoylaconitsäureester  $C_{18}H_7O_7Br$  1575.  
 Carboxyphenylbutyrolactonessigsäure  $C_{18}H_{12}O_6$  1213.  
 $\beta$ -Phtaloylglutarsäure  $C_{18}H_{12}O_7$  706, 1213.  
 Ketodilacton der  $\beta$ -Phtaloylglutarsäure  $C_{18}H_{10}O_8$  1213.  
 Methylmethoxydiketohydrindendicarbonsäureester  $C_{15}H_{14}O_7$  1214.  
 Na-Salz des Methylmethoxydiketohydrindendicarbonsäureesters  $C_{15}H_{13}NaO_7$  1214.  
 3, 4-Dioxybenzalmethylmethoxydiketohydrindencarbonsäuremethylester  $C_{20}H_{16}O_7$  1214.  
 Chlor- $\alpha$ -naphtochinonoxalessigsäurediäthylester  $C_{18}H_{13}O_7Cl$  1282.  
 8-Chlor- $\beta$ -naphtochinon-4-oxalessigester  $C_{18}H_{13}O_7Cl$  1281.  
 $\alpha$ -Naphtochinonisoindondicarbonsäureester  $C_{18}H_{14}O_7$  1283.  
 Phtaloylphtalsäure  $C_{16}H_{10}O_7$  1186, 1187.  
 Dibenzoylpfellsäure  $C_{18}H_{14}O_7$  1211.  
 Di-p-cyanbenzylacetessigester  $C_{22}H_{20}O_2N_2$  1156.

### Säuren mit acht und mehr Atomen Sauerstoff.

Phtalidtricarbonsäure  $C_{11}H_6O_8$  1218.  
 Ellagsäure  $C_{14}H_6O_8$  1367.  
 Anhydrobismethylmethoxydiketohydrindendicarbonsäure  $C_{24}H_{18}O_9$  1214.  
 Anhydrobismethylmethoxydiketohydrindendicarbonsäuredimethylester  $C_{26}H_{22}O_9$  1214.  
 Anhydrobismethylmethoxydiketohydrindendicarbonsäuremonomethylester  $C_{25}H_{20}O_9$  1214.

Benzophenonpentacarbonsäure 952, 953.  
 Benzophenonpentacarbonsäurepentamethylester  $C_{28}H_{20}O_{11}$  953.  
 Hexamethylenhexacarbonsäureester 711.  
 Hexahydromellithsäure 1219.  
 Diphenylhexacarbonsäure 953.  
 Carminsäure 1219.  
 Carminsäure Salze 1219.  
 Äthylaminsalz der Carminsäure  $C_{28}H_{48}O_{18}N_2$  1219.  
 Benzylaminsalz der Carminsäure  $C_{28}H_{48}O_{18}N_2$  1219.  
 Hexabenzoylcarminsäure  $C_{64}H_{46}O_{18}$  1219.  
 Bromcarmine 1219.  
 p-Toluidinsalz des  $\beta$ -Bromcarmins  $C_{18}H_{14}O_4NBr$  1219.  
 Dibromcarminsäurehydrobromid  $C_{22}H_{21}O_{12}Br_2$  1219.  
 Decarboxydibromcarminsäure  $C_{21}H_{20}O_{11}Br_2$  1219.  
 Decarboxyhexaacetyldibromcarminsäure  $C_{28}H_{28}O_{17}Br_2$  1219.  
 Decarboxyhexabenzoyldibromcarminsäure  $C_{68}H_{44}O_{17}Br_2$  1219.  
 Bisdihydrosantinsäure 1219.  
 Gallein 1218.  
 Coerulein 1218, 1297.  
 Hydrogallein 1218.  
 Hydrogalleinacetat 1218.  
 Gallin 1218.  
 Gallol 1218.  
 Orcinricarbonsäuretrimethylester  $C_{18}H_{14}O_8$  1217.  
 Nitroorcinricarbonsäuretrimethylester  $C_{18}H_{13}O_{10}N$  1217.  
 Benzoltetracarbonsäure (Prennitsäure)  $C_{10}H_2O_8 \cdot 2H_2O$  1218.  
 Bis-p-dimethylphtalsäure  $C_{22}H_{18}O_8$  1219.  
 Bis-p-dimethyl-o-carboximtsäure  $C_{24}H_{22}O_8$  1218.  
 Di-p-cyanbenzylcyanessigester  $C_{21}H_{17}O_2N_2$  1156.  
 Di-p-cyanbenzylmalonester  $C_{22}H_{22}O_4N_2$  1157.  
 Bromindondicarboxylglutaconsäureäthylester  $C_{24}H_{22}O_8Br$  1254.  
 Bichlorindonmalonester  $C_{22}H_{20}O_{10}Cl_2$  1254.  
 $\alpha$ -Naphtochinondimalonsäureäthylester  $C_{24}H_{20}O_{10}$  1283.

**Aromatische Aldehyde  
mit einem Atom Sauerstoff.**

**Hydrierte Aldehyde.**

$\beta$ -Cyclocitral  $C_{10}H_{16}O$  1235, 1236.  
 $\beta$ -Jonon 1236.

Benzaldehyd  $C_7H_6O$  482, 529, 530, 791,  
 988, 1100, 1205, 1220, 1222, 1223,  
 1228, 1229, 1230, 1231, 1232, 1609,  
 1663.  
 Dibenzaldiperoxyd  $C_{14}H_{10}O_4$  529.  
 Dibenzalperoxydhydrat (Diphenylfor-  
 malsuperoxydhydrat, Nef)  $C_{14}H_{14}O_4$   
 528, 529.  
 Benzaldoxim 1228, 1229.  
 Benzsynaldoxim  $C_7H_7ON$  1228.  
 Benzantialdoxim  $C_7H_7ON$  988, 1228.  
 Benzaldoximanhydrid  $C_{14}H_{10}ON_2$  987.  
 Benzaldoximbenzyläther 986.  
 Benzaldoximnitrobenzyläther  
 $C_{14}H_{12}O_2N_2$  986.  
 Isoaldoxime 1228.  
 Benzyl-isobenzaldoxim  $C_{14}H_{12}NO$  988.  
 Benzaldoxim-o-benzyläther  $C_{14}H_{12}ON$   
 986.  
 o-Chlorbenzylisobenzaldoxim  
 $C_{14}H_{11}ONCl$  1228.  
 m-Nitrobenzylisobenzaldoxim 1228.  
 Mesityläther des Isobenzaldoxims  
 $C_{16}H_{17}ON$  989.  
 Benzalhydrazin 1646.  
 Benzaldazin 1642, 1643.  
 Isophenylnitromethan  $C_7H_7O_2N$  1229.  
 Dibenzenzylazoxim  $C_{14}H_{10}ON_2$  1229.  
 Benzaldehydsemicarbazon 1229, 1230,  
 1504.  
 Benzalthiosemicarbazon  $C_9H_8N_2S$   
 1507.  
 Benzal-4-methylthiosemicarbazon  
 $C_9H_{11}N_2S$  1508.  
 Dibenzal-d-sorbit 814.  
 Dibenzal-l-sorbit 814.  
 Tribenzalsorbit 799.  
 Tribenzal-d-idit 814.  
 Dibenzalverb. der l-Idosaccharinsäure  
 799.  
 Benzalhydantoin 1161.  
 Benzalthiohydantoin  $C_{10}H_8ON_2S$  1161.  
 Benzalimidohydantoin  $C_{10}H_8ON_2$  1161.  
 Dibenzalglutarsäurehydrazid  
 $C_{18}H_{20}O_2N_4$  860.  
 Dibenzalkorksäuredihydrazid  
 $C_{22}H_{24}O_2N_4$  861.  
 Dibenzalsebazinsäuredihydrazid  
 $C_{24}H_{30}O_2N_4$  862.  
 Benzaltricarballsäurehydrazin  
 $C_{27}H_{26}O_3N_6$  863.  
 4-Phenyl-2, 6-dicyandihydroazdithin  
 909.  
 Benzylidenbenzhydrazid  $C_{14}H_{12}ON_2$   
 987.  
 Benzal-o-oxymethylbenzhydrazid  
 $C_{15}H_{14}O_2N_2$  942.  
 Benzal-o-oxydiphenylacethydrazid  
 $C_{21}H_{18}O_2N_2$  942.  
 Jahresber. f. Chem. für 1900.

o-Benzaldehydopikramid  $C_{13}H_6O_7N_4$   
 1084.  
 Benzyliden-o-nitro-p-amidodiphenyl-  
 amin  $C_{19}H_{15}O_2N_4$  1056.  
 Benzyliden-p-nitro-p-amidodiphenyl-  
 amin  $C_{19}H_{15}O_2N_4$  1056.  
 Benzyliden-d-tetrahydro- $\beta$ -naphtylamin  
 $C_{17}H_{17}N$  1028.  
 Benzyliden- $\beta$ -naphtylamin 880.  
 Benzyliden-1-chlor-2-naphtylamin  
 $C_{17}H_{15}NCl$  1224.  
 Benzyliden-1-brom-2-naphtylamin  
 $C_{17}H_{15}NBr$  1224.  
 Benzyliden-1-brom-2-naphtylaminhy-  
 drocyanid  $C_{18}H_{13}N_2Br$  1224.  
 Benzylidenaminodiphenylguanidin  
 $C_{20}H_{15}N_4$  1049.  
 Benzylidenaminodiorthotolylguanidin  
 $C_{22}H_{23}N_4$  1050.  
**Substituierte Benzaldehyde.**  
 o-Chlorbenzaldehyd 1232.  
 Benzyl-o-chlorisobenzaldoxim  $C_{14}H_{12}NCl$   
 1228.  
 o-Chlorbenzylidenanilin  $C_{18}H_{10}NCl$   
 1016.  
 p-Chlorbenzyl-p-chlorbenzaloximäther  
 $C_{14}H_{12}ONCl_2$  987.  
 p-Brombenzyl-p-brombenzaloximäther  
 $C_{14}H_{11}ONBr_2$  987.  
 Nitrobenzaldehyde 799.  
 o-Nitrobenzaldehyd 1128, 1220, 1224,  
 1232.  
 o-Nitrobenzaldehyddiacetat  $C_{11}H_{11}O_6N$   
 1221.  
 o-Nitrobenzaloxim 933, 1233.  
 o-Nitrobenzalhydrazin 1648.  
 o-Nitrobenzalazin 1648.  
 o-Nitrobenzalacetazin 1648.  
 o-Nitrobenzalacetaldazin 1648.  
 o-Nitrobenzalbenzalazin 1648.  
 o-Chlor-o-nitrobenzaldehyd 1469.  
 o-Nitrobenzyliden-1-chlor-2-naphtyl-  
 amin  $C_{17}H_{11}O_2N_2Cl$  1225.  
 o-Nitrobenzyliden-1-brom-2-naphtyl-  
 amin  $C_{17}H_{11}O_2N_2Br$  1225.  
 m-Nitrobenzalhydrazin  $C_7H_7O_2N_2$  1648.  
 m-Nitrobenzalazin  $C_{14}H_{10}O_4N_4$  1648.  
 m-Nitrobenzalacetaldazin  $C_9H_9O_2N_2$   
 1648.  
 m-Nitrobenzalacetazin  $C_{10}H_{11}O_2N_2$   
 1648.  
 m-Nitrobenzalbenzalazin  $C_{14}H_{11}O_2N_2$   
 1648.  
 Benzyl-m-nitrosobenzaldoxim 1228.  
 Mesityläther des m-Nitroisobenzal-  
 doxims 989.  
 m-Nitrobenzylidenaminodiphenylgu-  
 anidin  $C_{20}H_{17}O_2N_4$  1049.  
 p-Nitrobenzaldehyd 1220.

p-Nitrobenzaldehyddiacetat  $C_{11}H_{11}O_5N$  1221.  
 p-Nitrobenzaloxim 933, 1233.  
 Mesityläther des p-Nitroisobenzaloxims  $C_{14}H_{14}O_2N_2$  989.  
 p-Nitrobenzalhydrazin 1648.  
 p-Nitrobenzalazin 1648.  
 p-Nitrobenzalacetaldazin 1648.  
 p-Nitrobenzalacetazin 1648.  
 p-Nitrobenzalbenzalazin 1648.  
 p-Nitrobenzyliden-1-chlor-2-naphtylamin 1225.  
 p-Nitrobenzyliden-1-brom-2-naphtylamin 1225.  
 Aromatische Amidoaldehyde 1233.  
 o-Amidobenzaldehyd 1083, 1233.  
 Amidobenzyliden-p-toluidin 1549.  
 Amidobenzyliden-m-xylidin 1549.  
 Amidobenzyliden- $\beta$ -naphtylamin 1549.  
 p-Amidobenzaldehyd 1233.  
 p-Dimethylamidobenzaldehyd  $C_{13}H_{13}N_2O_4 + 2H_2O$  1233.  
 p-Äthylamidobenzaldehyd 1233.  
 p-Diäthylamidobenzaldehyd 1233.  
 p-Triazobenzaldehyd 941.  
 Benzaldehyd-o-sulfosäuren 1233.  
 p-Nitro-o-sulfobenzaldehyd 1233.  
 p-Dimethylamidobenzaldehyd-o-sulfosäure 1234.  
 Aldehyde  $C_8H_8O$  1222.  
 Phenylacetaldehyd  $C_8H_8O$  1234.  
 o-Tolylaloxim 1228.  
 Nitrotolylaldehyde 1234.  
 Nitro-m-tolylaldehyd 1234.  
 p-Amido-m-tolylaldehyd 1233.  
 o-Chlor-p-amido-m-tolylaldehyd 1128.  
 o-Chlormonomethyl-p-amido-m-tolylaldehyd 1128.  
 p-Tolylaloxim 1228.  
 Methylbenzalazin 1643.  
 Aldehyde  $C_8H_8O$  und  $C_{10}H_{10}O$ .  
 m-Xylaldehyd  $C_8H_8O$  1003.  
 Semicarbazon des m-Xylaldehyds  $C_8H_{11}ON_2$  1003.  
 2, 4-Dimethylbenzaldehyd 1645.  
 2, 4-Dimethylbenzalazin 1644.  
 Cuminol 1225.  
 Cuminylden-1-chlor-2-naphtylamin  $C_{20}H_{19}NCl$  1224.  
 Cuminylden-1-brom-2-naphtylamin.  
 Hydrocyanid  $C_{21}H_{19}N_2Br$  1224.  
 4-Isopropylphenyl-2, 6-dicyan-dihydroazdithin  $C_{14}H_{15}N_2S_2$  909.  
 Methylhydrozimtaldehyd  $C_{10}H_{10}O$  1230.  
 2, 4, 5-Trimethylbenzalazin 1646.

#### Aldehyde $C_nH_{2n}-10O$ .

Zimtaldehyd 1231, 1511.  
 p-Nitrobenzalzimtalazin 1649.

Cinnamalsemicarbazon  $C_{10}H_{11}ON_2$  1504.  
 Cinnamyliden-1-chlor-2-naphtylamin  $C_{19}H_{14}NCl$  1225.  
 Cinnamyliden-1-brom-2-naphtylamin  $C_{19}H_{14}NBr$  1224.  
 Methylzimtaldehyd  $C_{10}H_{10}O$  1230.  
 p-Nitro- $\alpha$ -methylzimtaldehyd 1235.  
 Formylinden 1183.

#### Aldehyde mit zwei Atomen Sauerstoff.

#### Aldehyde $C_nH_{2n}-8O_2$ .

Aromatische Oxyaldehyde 1220, 1237.  
 Salicylaldehyd 521, 1223, 1225, 1236.  
 Oxim des Salicylaldehyds  $C_{11}H_{10}O_2N$  1223.  
 m-Nitrobenzal-o-oxybenzalazin  $C_{14}H_{11}O_2N_2$  1648.  
 Methyläther des Salicylaldehyds 1224.  
 Äthyläther des Salicylaldehyds 1223.  
 Cl-Methylderivat des Salicylaldehyds 1237.  
 Br-Methylderivat des Salicylaldehyds 1237.  
 J-Methylderivat des Salicylaldehyds 1237.  
 Äthylsalicylaldehyd 1516.  
 Phenylsulfonsäuresalicylaldehydäther  $C_{18}H_{16}O_4S$  1086.  
 Chloraldehydophenoxyessigsäure  $C_8H_7O_2Cl$  1446.  
 Bromaldehydophenoxyessigsäure  $C_8H_7O_2Br$  1446.  
 o-Oxybenzaltricarballdisäurehydrazin  $C_{27}H_{22}O_8N_2$  864.  
 o-Oxybenzylidenverb. des Aminodipolyguanidins  $C_{28}H_{22}ON_4$  1050.  
 o-Hydroxybenzyliden-1-chlor-2-naphtylamin 1225.  
 o-Hydroxybenzyliden-1-brom-2-naphtylamin 1224.  
 p-Amido-methoxybenzaldehyd 1233.  
 3, 5-Dibromsalicylaldehyd 1513.  
 Dibromacetylsalicylaldehyd  $C_8H_6O_2Br_2$  1514.  
 Triacetyldibromsalicylaldehyd  $C_{18}H_{10}O_6Br_2$  1514.  
 m-Oxybenzaldehyd 1394.  
 m-Oxybenzylidenanilin  $C_{15}H_{11}ON$  1016.  
 m-Äthoxybenzaldehyd 1517.  
 p-Oxyaldehyde 16.  
 p-Oxybenzaldehyd 15, 16, 531.  
 p-Oxybenzaldehydtriacetat  $C_{18}H_{14}O_6$  1221.  
 p-Hydroxybenzyliden-1-chlor-2-naphtylamin 1225.  
 p-Hydroxybenzyliden-1-brom-2-naphtylamin  $C_{17}H_{13}ONBr$  1224.  
 Anisaldehyd 1223, 1225.

**Mesityläther des Anisaldoxims** $C_7H_{10}O_2N$  989.**p-Methoxybenzyliden-1-chlor-2-naphtylamin** 1225.**p-Methoxybenzyliden-1-brom-2-naphtylamin** 1224.**o-Aldehydo-m-kresoxypropionsäure** 1445.**4-o-Oxyphenyl-2,6-dicyan-dihydroaz-dithion**  $C_{11}H_6N_4S_2O$  909.**p-Oxymesitylenaldehyd**  $C_9H_{10}O_2$ . **Triacetat**  $C_{15}H_{18}O_6$ . **Benzoat**  $C_{16}H_{14}O_2$  1088.**p-Oxymesitylenaldoxim**  $C_9H_{11}O_2N$ . **Chlorhydrat**. **Diacetylverbindung**  $C_{13}H_{15}O_4N$  1088.**Aldol**  $C_{16}H_{18}O_2$  aus **Propionaldehyd** und **Benzaldehyd** 1280.**Aldehyd**  $C_{10}H_{12}O_2$  1239.**Aldehyd des Anethols**  $C_{10}H_{12}O_2$  1093.**Aldehyde  $C_nH_{2n-10}O_2$ .****Phenylglyoxim**  $C_8H_8O_2N_2$  560.**o-Phthalaldehyd**  $C_8H_6O_2$  1221.**o-Phthalaldehydtetraacetat**  $C_{16}H_{18}O_8$  1221.**Isophthalaldehyd**  $C_8H_6O_2$  1221.**Isophthalaldehydtetraacetat**  $C_{16}H_{18}O_8$  1221.**Terephthalaldehyd**  $C_8H_6O_2$  1221.**Terephthalaldehydtetraacetat**  $C_{16}H_{18}O_8$  1221.**Aldehyde mit drei Atomen Sauerstoff.****Protocatechualdehyd** 1519.**Vanillin** 531, 1222, 1225, 1237, 1238, 1379.**Dehydrodivanillin** 1239.**Cl-Methylderivat des Vanillins** 1237.**Phenylsulfonsäurevanillinäther** 1065.**Nitrovanillin**  $C_8H_7O_3N$  1238.**(v)-o-Nitroacetvanillin** 1121.**Benzoylhydrazon des Vanillins**  $C_{10}H_{14}O_3N_2$  1222.**Piperonal** 531, 1225, 1238.**o-Oxymandelsäurealdehyd**  $C_9H_8O_3$  1444, 1448.**Aldol**  $C_{13}H_{16}O_2$  1224.**Aldehyde mit vier Atomen Sauerstoff.****Pyrogallolaldoxim** 1228.**Phloroglucinaldoxim** 1228.**Oxyhydrochinonaldehyd** 1221.**Trioxybenzaldehydpentaacetat**  $C_{17}H_{18}O_{10}$  1221.**Ketone und Oxyketone.****Cyklische Ketone  $C_nH_{2n-2}O$ .****Cyklohexanonoxim** 783.**Cyklohexanonisoxim** 783.**Methylhexanon** 1246. **$\alpha$ -Cyclomethylhexanonisoxim** 783.**Methylcyklohexanon** 877, 781, 1243, 1245.**Methyl-1-cyklohexanon-3** 1244. **$\beta$ -Cyclomethylhexanonisoxim** 783.**Suberon** 781.**Derivate des Suberons** 1245.**Polymeres Suberonperoxyd**  $C_7H_{12}O_2$  781.**Suberonoxim** 784.**Suberonisoxim**  $C_7H_{12}ON$  784.**Tetrahydrocarvon**  $C_{10}H_{18}O$  781. **$\beta$ -Isoxim des Tetrahydrocarvons** 784.**Ketone  $C_nH_{2n-4}O$ .****Methylhexamethylenketon** 1321.**Methylhexamethylhexanon** 1246.**Dihydrocarvon** 1248.**Derivate des Bihydrocarvons** 1246.**Ketone  $C_nH_{2n-6}O$ .****i-Carvon** 1325.**Derivate des Carvons** 1246.**Carvoxim** 50.**Dihydrodisulfonsäurederivat des Carvons** 1248.**Natriumsalz der Carvondihydrosulfonsäure**  $C_{10}H_{12}O_2S_2Na_2$  1248.**Carvotanacetone** 1247.**Schwefelwasserstoffverb. des Carvotanacetons** 1247.**Carvenon**  $C_{10}H_{14}O$  1248.**Cyklocitralreihe** 1249. **$\alpha$ -Jonon**  $C_{15}H_{20}O$  519, 1249, 1250. **$\beta$ -Jonon**  $C_{15}H_{20}O$  519, 1249, 1250.**Verbenon**  $C_{10}H_{16}O$  oder  $C_{10}H_{14}O$  775.**Semicarbazone des Verbenons**  $C_{11}H_{17}N_2O$  oder  $C_{11}H_{15}N_2O$  775.**Ketone  $C_nH_{2n-8}O$ .****Aromatische Ketone** 1239, 1241.**Acetophenon** 55, 520, 521, 531, 1070, 1107, 1251, 1255, 1256, 1262, 1270, 1516.**1,1,1-Phenyldithioäthyläthan (Acetophenonmercaptop)**  $C_{12}H_{10}S_2$  1270.**1,1,1-Phenyldiäthylsulfonäthan (Acetophenondisulfon)**  $C_{12}H_{18}O_2S_2$  1270.**Bromacetophenon** 531, 1247, 1532, 1535.**Dibromacetophenon** 559.**Jodmethyl-p-chlorphenylketon** $C_8H_6OJCl$  1251.

- Jodmethyl-p-bromphenylketon  $C_8H_5OJBr$  1251.  
 Dijodmethylphenylketon  $C_8H_5OJ_2$  1251.  
 Dijodmethyl-p-chlorphenylketon  $C_8H_5OJ_2Cl$  1251.  
 Dijodmethyl-p-bromphenylketon  $C_8H_5OJ_2Br$  1251.  
 Trijodmethylphenylketon  $C_8H_5OJ_3$  1251.  
 Nitroketone 1241.  
 o-Nitroacetphenonoxim 1233.  
 Aromatische Amidoketone 1251, 1252.  
 o-Aminoacetophenon 1083.  
 o-Acetophenylpikramid 1084.  
 p-Aminoacetophenon 1083, 1251.  
 p-Acetylamidacetophenon 1251.  
 p-Amidochloracetophenon  $C_8H_7ONCl$  1252.  
 p-Chloracetylacetanilid (p-Acetaminochloracetophenon)  $C_{10}H_{10}O_2NCl$  1252.  
 p-Acetophenylpikramid  $C_{14}H_{18}O_7N$  1084.  
 Phenacylphtalimid  $C_{16}H_{11}O_2N$  1548.  
 o-Oxyketone 15.  
 2-Äthoxyacetophenon 1516.  
 m-Oxyacetophenon 941.  
 Methyläther des m-Oxyacetophenons 941.  
 p-Hydroxyacetophenon 1365.  
 p-Äthoxyacetophenon 1516.  
 Alizarin gelb 1131.  
 Resacetophenonmonoäthyläther  $C_{10}H_{12}O_2$  1515, 1517.  
 Resacetophenondiäthyläther 1515.  
 Chinacetophenonmonoäthyläther 1516, 1519.  
 Chinacetophenondiäthyläther 1514.  
 Phloracetophenontrimethyläther 1518.  
 p-Amidobenzoylcarbinol  $C_8H_7O_2N$  1252.  
 Essigsäure-p-amidobenzoylmethylester  $C_{10}H_{11}O_3N$  1252.  
 p-Acetamidobenzoylcarbinol  $C_{10}H_{11}O_3N$  1252.  
 Essigsäure-p-acetamidobenzoylmethylester  $C_{12}H_{13}O_4N$  1252.  
 Benzoesäure-p-acetamidobenzoylmethylester  $C_{17}H_{15}O_4N$  1252.  
 p-Methyl-o-amidochloracetophenon  $C_9H_9ONCl$  1252.  
 Chloracetyl-o-amidotoluol  $C_9H_{10}ONCl$  1253.  
 p-Methyl-o-acetylamidochloracetophenon  $C_{11}H_{12}O_2NCl$  1252.  
 Chloracetyl-o-acetotoluol  $C_{11}H_{12}O_2NCl$  1252.  
 Chloracetylnitroacetotoluol  $C_{11}H_{11}O_4N_2Cl$  1253.  
 Benzoesäureacetylamidotoluylmethylester  $C_{18}H_{17}O_4N$  1253.  
 Essigsäureacetylamidotoluylmethylester  $C_{18}H_{17}O_4N$  1252.  
 p-Methyl-m-amidochloracetophenon  $C_9H_9ONCl$  1252.  
 p-Methyl-m-acetylamidochloracetophenon  $C_{11}H_{12}O_2NCl$  1252.  
 p-Äthylchloracetophenon (p-Chloracetyläthylbenzol) 959.  
 Chloracetyl-as-m-xylydin  $C_{16}H_{12}ONCl$  1253.  
 Chloracetyl-as-m-acetylidin  $C_{18}H_{14}O_2NCl$  1253.  
 Nitrochloracetylacetylxylydin  $C_{18}H_{18}O_4N_2Cl$  1253.  
 Essigsäure-p-amido-m-dimethylbenzoylmethylester  $C_{17}H_{15}O_3N$  1253.  
 Benzoesäure-p-amido-m-dimethylbenzoylmethylester  $C_{17}H_{15}O_3N$  1253.  
 Mesitylmethylketon 1177.  
 Chloracetylcymol  $C_{12}H_{12}OCl$  959, 960.  
 Ohloracetyl-ψ-cumidin  $C_{11}H_{14}ONCl$  1253.  
 Chloracetylacet-ψ-cumidin  $C_{13}H_{16}O_2NCl$  1253.  
 Nitrochloracetylacet-ψ-cumidin  $C_{15}H_{18}O_4N_2Cl$  1253.  
 Butyltolylmethylketon 1004.  
 Butylxylylmethylketon 1003, 1004.  
 i-Methyläthylphenacylsulfonbromid  $C_{11}H_{13}O_2SBr$  1247.  
 i-Methyl-äthylphenacylsulfon-α-bromcamphensulfonat 1247.  
 Selenacetophenon  $C_{10}H_{10}O_2Se$  1242.  
 Diselenoacetophenon  $C_{10}H_{10}O_2Se_2$  1242.  
 Phenylhydrazon des Selenacetophenons  $[C_6H_5C(N.NHC_6H_5)CH_2]_2Se$  1242.  
 Dichlorselenoacetophenon  $C_{10}H_{10}O_2SeCl_2$  1242.  
 Dibromselenoacetophenon  $C_{10}H_{10}O_2SeBr_2$  1242.  
 Dijodselenoacetophenon  $C_{10}H_{10}O_2SeJ_2$  1242.  
 Dichlorseleno-p-acetylacetanilid  $C_{20}H_{20}O_2N_2SeCl_2$  1242.  
 Dichlorselenomethylp-tolylketon  $C_{10}H_{12}O_2SeCl_2$  1242.  
 Selenomethyl-p-tolylketon  $C_{10}H_{12}O_2Se$  1243.  
 Dichlorselenomethyl-p-tolylketon  $C_{10}H_{12}O_2SeCl_2$  1242.  
 Dibromselenomethyl-p-tolylketon  $C_{10}H_{12}O_2SeBr_2$  1242.  
 Dichlorselenomethyl-m-xylylketon  $C_{10}H_{12}O_2SeCl_2$  1243.  
 Dichlorselenomethylpseudocumylketon  $C_{22}H_{22}O_2SeCl_2$  1243.  
 Dichlorselenomethylcumylketon  $[(CH_3)_2OH.C_6H_4COCH_2]_2SeCl_2$  1243.  
 n-Propylphenylketon 1243.  
 p-Amidopropiophenon  $C_9H_{11}ON$  1251.  
 p-Acetylamidopropiophenon (p-Propionylacetanilid)  $C_{11}H_{13}O_2N$  1251.  
 p-Propionylphenylcarbaminsäureäthylester  $C_{18}H_{19}O_3N$  1252.

1252.  
 Dipropionylphenylharnstoff  $C_{15}H_{20}O_5N_2$   
 1252.  
 Dichlorselenopropiophenon  
 $C_{15}H_{10}O_2SeCl_2$  1242.  
 Brompionyl-o-acetoluid  $C_{12}H_{14}O_2NBr$   
 1253.  
 $\alpha$ -Brompropionylacetxyldin  
 $C_{18}H_{16}O_2NBr$  1253.  
 $\alpha$ -Brompropionylacet- $\psi$ -cumidin  
 $C_{14}H_{18}O_2NBr$  1253.  
 o-Isopropoxyphenon  $C_{10}H_{12}O_2$  1223.  
 p-Amido-n-butyrophenon  $C_{10}H_{12}ON$   
 1251.  
 p-Acetylamido-n-butyrophenon (p-n-Bu-  
 tyrylacetanilid)  $C_{17}H_{18}O_2N$  1251.

#### Ketone $C_nH_{2n}-10O$ .

Benzylidenacetoxim 790.

#### Ketone $C_nH_{2n}-12O$ und $C_nH_{2n}-14O$ .

Indone 1254.  
 $\gamma$ -Brom- $\alpha$ -indon  $C_9H_8OBr$  1253.  
 Monobromindonoxim  $C_9H_8ONBr$  1254.  
 Dibromindon  $C_9H_6OBr_2$  1253.  
 Äthylamidochlorindon  $C_{10}H_{10}ONCl$   
 1255.  
 $\gamma$ -Anilidoindon  $C_{13}H_{11}ON$  1253.  
 $\gamma$ -Benzylamidoindon  $C_{16}H_{15}ON$  1253.  
 Benzylamidochlorindon  $C_{16}H_{15}ONCl$   
 1255.  
 Benzylamidobromindon  $C_{16}H_{15}ONBr$   
 1253.  
 Bromindonresorcinäther  $C_{15}H_{12}O_2Br$   
 1255.  
 Monoacetylbromindonresorcinäther  
 $C_{17}H_{14}O_2Br$  1255.  
 Acetylphenylacetylen  $C_{10}H_8O$  1255.  
 Benzoylönanthyliden  $C_{14}H_{10}O$  791, 792.  
 Tetradecylbenzoylacetylen  $C_{22}H_{34}O$  563.  
 Dichlorselenomethylnaphtylketon 1243.  
 Äthylnaphtylketon  $C_{13}H_{12}O$  1243.  
 Dichlorselenoacetyldiphenyl  
 $C_{22}H_{22}O_2SeCl_2$  1243.

#### Ketone $C_nH_{2n}-16O$ .

**Derivate des Benzophenons.**  
 Benzophenon  $C_{15}H_{10}O$  55, 520, 531,  
 1240, 1255, 1258, 1257, 1270, 1609.  
 Aluminiumbromidbenzophenon  
 $Al_2Br_3 \cdot 2C_6H_5 \cdot CO \cdot C_6H_5$  398.  
 Benzophenonoxim 1609.  
 m, m-Dinitrobenzophenon 1000.  
 m-p<sub>1</sub>-Dinitrobenzophenonoxim 1233.  
 o-Amidobenzophenon 1542.  
 p-Amidobenzophenon 1258.  
 p-Diamidobenzophenon 1260.

Tetramethyldiamidobenzophenonsulfon  
 1014.  
 p-Benzophenylisocyanat  $C_{14}H_9O_2N$   
 1258.  
 p-Benzophenylsenföhl  $C_{14}H_9ONS$  1259.  
 p-Benzophenylmethylemethan  $C_{15}H_{13}O_2N$   
 1258.  
 Dibenzophenylharnstoff  $C_{27}H_{20}O_2N_2$   
 1258.  
 p-Benzophenylsulfoharnstoff  
 $C_{14}H_{13}ON_2S$  1259.  
 p-Benzophenyloxaminsäureäthylester  
 $C_{17}H_{19}O_4N$  1258.  
 p-Benzophenylsuccinimid  $C_{17}H_{15}O_3N$   
 1258.  
 p-Benzoanilid der p-Benzoanilidocinna-  
 menylameisensäure  $C_{20}H_{16}O_3N_2$  1259.  
 Benzophenon-o-sulfosäure 1257.  
 $NH_4$ -Salz der Benzophenonsulfosäure  
 $C_{13}H_{10}O_4NS$  1257.  
 Natriumsalz der Benzophenonsulfosäure  
 $C_{13}H_9O_4SNa + 4H_2O$  1257.  
 Kaliumsalz der Benzophenonsulfosäure  
 $C_{13}H_9O_4SK + H_2O$  1257.  
 Baryumsalz der Benzophenonsulfosäure  
 $C_{13}H_9O_4S_2Ba + H_2O$  1257.  
 p-Nitro-o-benzoylbenzolsulfosäure  
 $C_{13}H_9O_6NS$  1153.  
 p-Nitro-o-benzoylbenzolsulfochlorid  
 1153.  
 $NH_4$ -Salz der p-Nitro-o-benzoylbenzol-  
 sulfosäure 1153.  
 Lactim der p-Nitro-o-benzoylbenzolsulfo-  
 säure 1153.  
 Diphenyldithioäthylmethan (Benzophe-  
 nonmercaptop)  $C_{17}H_{12}S_2$  1270.  
 Diphenyldithylsulfonmethan (Benzo-  
 phenondisulfon)  $C_{17}H_{12}O_4S_2$  1270.  
 Auramin 1259, 1260, 1358.  
 o-Tolylphenylketon 948.  
 Benzo-o-kresol  $C_{14}H_{10}O_2$  1256.  
 Methylbenzo-o-kresol  $C_{15}H_{14}O_2$  1256.  
 Acetylbenzo-o-kresol  $C_{16}H_{18}O_2$  1256.  
 Benzoylbenzo-o-kresol  $C_{21}H_{16}O_2$  1256.  
 Benzo-m-kresol  $C_{14}H_{12}O_2$  1257.  
 Methylbenzo-m-kresol  $C_{15}H_{14}O_2$  1257.  
 Acetylbenzo-m-kresol  $C_{16}H_{18}O_2$  1257.  
 Benzoylbenzo-m-kresol  $C_{21}H_{16}O_2$  1257.  
 p-Tolylphenylketon 948.  
 p-Nitrobenzoyl-p-kresol 15.  
 p-Methylbenzoylbenzol-o-sulfosäure  
 $C_{14}H_{13}O_4S$  1257.  
 $NH_4$ -Salz der p-Methylbenzoylbenzol-  
 o-sulfosäure  $C_{14}H_{13}O_4NS + H_2O$   
 1257.  
 Natriumsalz der p-Methylbenzoylbenzol-  
 o-sulfosäure  $C_{14}H_{11}O_4SNa + 4H_2O$   
 1258.  
 Kaliumsalz der p-Methylbenzoylbenzol-  
 o-sulfosäure  $C_{14}H_{11}O_4SK + H_2O$   
 1258.

Baryumsalz der p-Methylbenzoylbenzol-o-sulfosäure  $C_{10}H_{10}O_4S_2Ba + H_2O$  1258.

Methylphenylhydrocyanauramin  $C_{10}H_{10}N_4$  1259.

Methylphenylauraminrhodanat  $C_{10}H_{10}S_2N_4$  1259.

1, 3-Dimethyl-6-benzoylbenzol-o-sulfosäure  $C_{15}H_{14}O_4S + 2 H_2O$  1258.

NH<sub>4</sub>-Salz der Dimethyl-6-benzoylbenzol-o-sulfosäure  $C_{15}H_{17}O_4SN + \frac{1}{2} H_2O$  1258.

Natriumsalz der Dimethyl-6-benzoylbenzol-o-sulfosäure  $C_{15}H_{15}O_4SNa$  1258.

Kaliumsalz der Dimethyl-6-benzoylbenzol-o-sulfosäure  $C_{15}H_{15}O_4SK$  1258.

Baryumsalz der Dimethyl-6-benzoylbenzol-o-sulfosäure  $C_{10}H_{10}O_4S_2Ba + 2 H_2O$  1258.

pp-Ditolyketon 1183.

1, 2, 4-Trimethyl-5-benzoylbenzol-o-sulfosäure  $C_{16}H_{16}O_4S$  1258.

NH<sub>4</sub>-Salz der 1, 2, 4-Trimethyl-5-benzoylbenzol-o-sulfosäure  $C_{16}H_{19}O_4SN$  1258.

Natriumsalz der 1, 2, 4-Trimethyl-5-benzoylbenzol-o-sulfosäure  $C_{16}H_{17}O_4SNa + \frac{1}{2} H_2O$  1258.

Kaliumsalz der 1, 2, 4-Trimethyl-5-benzoylbenzol-o-sulfosäure  $C_{16}H_{17}O_4SK$  1258.

Baryumsalz der 1, 2, 4-Trimethyl-5-benzoylbenzol-o-sulfosäure  $C_{16}H_{16}O_4S_2Ba$  1258.

s-Trimethylbenzoylbenzol-o-sulfosäure  $C_{15}H_{16}O_4S + 4 H_2O$  1258.

NH<sub>4</sub>-Salz der s-Trimethylbenzoylbenzol-o-sulfosäure  $C_{15}H_{19}O_4SN$  1258.

Natriumsalz der s-Trimethylbenzoylbenzol-o-sulfosäure  $C_{15}H_{17}O_4SNa + H_2O$  1258.

Kaliumsalz der s-Trimethylbenzoylbenzol-o-sulfosäure  $C_{15}H_{17}O_4SK$  1258.

Baryumsalz der s-Trimethylbenzoylbenzol-o-sulfosäure  $C_{15}H_{16}O_4S_2Ba + 4 H_2O$  1258.

Mesitylmesitylen 953.

Derivate des Benzoin.

Bromdesoxybenzoin 1247.

$\alpha$ -Desoxybenzoinbenzalanilin 1260.

$\beta$ -Desoxybenzoinbenzalanilin 1261.

Chlorhydrat des  $\beta$ -Desoxybenzoinbenzalanilins  $4 C_{17}H_{18}ON \cdot 3 HCl$  1261.

$\gamma$ -Desoxybenzoinbenzalanilin 1261.

Chlorhydrat des  $\gamma$ -Desoxybenzoinbenzalanilins  $4 C_{17}H_{18}ON \cdot 3 HCl$  1260, 1261.

Methyläthylidesylsulfonbromid  $C_{17}H_{18}OSBr$  1247

Benzyl-p-tolyketon 1229.

Benzoin 529, 530, 1265.

Benzoinäthyläther  $C_{16}H_{18}O_2$  529.

Benzoinisopropyläther  $C_{17}H_{20}O_2$  529.

Äthylmercaptol des Benzoin  $C_{15}H_{22}OS_2$  1265.

Anhydrobenzoinmercaptol 796.

p-p-Dimethylbenzoin  $C_{16}H_{18}O_2$  932.

s-Tetramethylbenzoin  $C_{18}H_{20}O_2$  953.

Anisoin 1092, 1093.

Derivate des Dibenzylketons.

Dibenzylketon 1093, 1260.

$\alpha$ -Dibenzylketonbenzalanilin 1260.

Chlorhydrat des  $\alpha$ -Dibenzylketonbenzalanilins  $C_{22}H_{26}ONCl$  1260.

$\beta$ -Dibenzylketonbenzalanilin 1260.

Chlorhydrat des  $\beta$ -Dibenzylketonbenzalanilins 1260.

$\gamma$ -Dibenzylketonbenzalanilin 1260.

Chlorhydrat des  $\gamma$ -Dibenzylketonbenzalanilins 1260.

Methyldibenzylketon  $C_{18}H_{18}O$  1260.

Äthylidibenzylketon  $C_{17}H_{18}O$  1260.

#### Ketone $C_nH_{2n-18}O$ .

Dichlordimethylamidoketohydroanthracen  $C_{16}H_{12}ONCl_2$  1291.

Nitroanthron  $C_{14}H_8O_2N$  977.

Dypnon  $C_{16}H_{14}O$  1261, 1262.

Anisylidenacetophenon  $C_{16}H_{14}O_2$  1267.

Anisylidenacetophenondibromid

$C_{16}H_{14}O_2Br_2$  1267.

$\alpha$ -Monobromanisylidenacetophenon  $C_{16}H_{13}O_2Br$  1267.

Methylalkoholadditionsprodukte vom  $\alpha$ -Monobromanisylidenacetophenon  $C_{17}H_{17}O_2Br$  1267.

Äthylalkoholadditionsprod. des  $\alpha$ -Monobromanisylidenacetophenons  $C_{18}H_{19}O_2Br$  1267.

$\alpha$ -Oxyanisylidenacetophenon  $C_{16}H_{14}O_3$  1267.

2'-Oxy-3, 4'-diäthoxychalkon  $C_{19}H_{20}O_4$  1517.

2-Acetoxy-3, 4'-diäthoxychalkon  $C_{21}H_{22}O_5$  1517.

2-Acetoxy-3, 4'-diäthoxychalkondibromid  $C_{21}H_{20}O_5Br_2$  1517.

#### Ketone $C_nH_{2n-20}O$ .

Benzoylphenylacetylen  $C_{15}H_{10}O$  1255.

Phenylnitroindon  $C_{15}H_9O_2N$  1162.

$\alpha$ -Benzylidenhydrindon  $C_{16}H_{12}O$  1263.

Oxim des  $\alpha$ -Benzylidenhydrindons  $C_{16}H_{12}ON$  1263.

Di-o-xydibenzalacetone  $C_{17}H_{14}O$  1236.

Chrysoketon  $C_{17}H_{14}O$  1304.

#### Ketone $C_nH_{2n-26}O$ und $C_nH_{2n-28}O$ .

Dihydroanthraphenon  $C_{21}H_{16}O$  1263.

Anthraphenon  $C_{21}H_{14}O$  1263, 1264.

Nitroanthraphenon  $C_{21}H_{14}O_2N$  1263.



benzols  $C_{24}H_{21}O_2N$ . Verb. mit Anilin, Essigsäure, Glycerin, Alkohol und Aceton 1241.

Verb. des Oxims vom Ketoxytriphenyltetrahydrobenzol mit Alkohol  $C_{24}H_{21}O_2N + C_2H_5O$  1266.

Verb. des Oxims vom Ketoxytriphenyltetrahydrobenzol mit Aceton  $C_{24}H_{21}O_2N + 3C_2H_5O$  1266.

Verb. des Oxims vom Ketoxytriphenyltetrahydrobenzol mit Essigsäure  $C_{24}H_{21}O_2N + 3C_2H_4O_2$  1266.

Verb. des Oxims vom Ketoxytriphenyltetrahydrobenzol mit Glycerin  $C_{24}H_{21}O_2N + 1\frac{1}{2}C_2H_5O_2$  1266.

Verb. des Oxims vom Ketoxytriphenyltetrahydrobenzol mit Anilin  $C_{24}H_{21}O_2N + 2C_6H_7N$  1266.

#### Ketone $C_nH_{2n}-36O$ und $C_nH_{2n}-38O$ .

Dypnopinakon  $C_{28}H_{26}O_2$  1261, 1262.

$\alpha$ -Dypnopinakolin  $C_{28}H_{26}O$  1262.

$\gamma$ -Dypnopinakolin 1262.

$\alpha$ -Isodypnopinakolin  $C_{28}H_{26}O$  1261, 1262.

Homodypnopinakon ( $\gamma$ )  $C_{28}H_{26}O_2$  1262.

### Polyketone.

#### Hydrierte Diketone.

Acetylmethyleyklohexanon  $C_8H_{14}O_2$ .

Dioxim  $C_8H_{16}O_4N_2$  1264.

#### Diketone $C_nH_{2n}-10O_2$ .

Benzoylacetone 1457.

Dithiobenzoylacetone 1482.

1-Phenyl-3-dithioäthylbutan-1-al  
(Benzoylacetone monomercaptol)  
 $C_{14}H_{20}OS_2$  797.

1-Phenyl-3-diäthylsulfonbutan-1-al  
(Benzoylacetone ketodisulfon)  
 $C_{14}H_{20}O_2S_2$  797.

Dichloracetylanisol 1077.

2-Methoxyacetylacetophenon  $C_{11}H_{12}O_3$   
1514.

2, 4-Diäthoxyacetylacetophenon  
 $C_{14}H_{18}O_4$  1515.

2, 5-Diäthoxyacetylacetophenon  
 $C_{14}H_{18}O_4$  1515.

Benzoylacaproylmethan  $C_{14}H_{18}O_2$  791.

#### Diketone $C_nH_{2n}-12O_2$ .

Diketohydrinden  $C_9H_6O_2$  1254.

$\alpha\gamma$ -Diketohydrinden 1280.

$\alpha\gamma$ -Diketohydrindennitrosit  $C_9H_4O_2N_2$   
1280.

Dibromdiketohydrinden  $C_9H_4O_2Br_2$   
1253.

#### Diketone $C_nH_{2n}-18O_2$ .

Benzil 1265.

$\alpha$ -Benzilmonoxim 1265.

$\beta$ -Benzilmonoxim 1265.

$\beta$ -Benzildioxim 1241.

Verb. des  $\beta$ -Benzildioxims mit Äthylen-glycol  $C_{14}H_{12}O_2N_2 + 1\frac{1}{2}C_2H_4O_2$   
1241, 1266.

Verb. des  $\beta$ -Benzildioxims mit Glycerin  $C_{14}H_{12}O_2N_2 + 1\frac{1}{2}C_2H_5O_2$  1241, 1266.

Verb. des  $\beta$ -Benzildioxims mit Essigsäure  $C_{14}H_{12}O_2N_2 + 1\frac{1}{2}C_2H_4O_2$  1241, 1266.

Verb. des  $\beta$ -Benzildioxims mit Aceton  $C_{14}H_{12}O_2N_2 + C_2H_5O$  1266, 1241.

Verb. des  $\beta$ -Benzildioxims mit Benzol  $C_{14}H_{12}O_2N_2 + C_6H_6$  1241, 1266.

Verb. des  $\beta$ -Benzildioxims mit Anilin  $C_{14}H_{12}O_2N_2 + 2C_6H_7N$  1241, 1266.

1, 2-Diphenyl-1-dithioäthyläthan-2-al  
(Benzilmonomercaptol)  $C_{18}H_{20}OS_2$   
796, 1265.

p-Nitrobenzil 1265.

Anisoylbenzoylmonobrommethan  
 $C_{16}H_{14}O_2Br$  1268.

Supcitolylketon  $C_{18}H_{18}O_2$  1182.

o-Äthoxybenzoylacetophenon  $C_{17}H_{16}O_2$   
1516.

2, 4-Diäthoxybenzoylacetophenon  
 $C_{18}H_{20}O_4$  1516.

2, 5-Diäthoxybenzoylacetophenon  
 $C_{18}H_{20}O_4$  1515.

2, 4, 6-Trimethoxy-3', 4'-methylendioxybenzoylacetophenon  $C_{19}H_{18}O_7$  1364.

2, 4, 6, 4'-Tetramethoxybenzoylacetophenon  $C_{19}H_{20}O_8$  1518.

2, 4, 6, 3' 4'-Pentamethoxybenzoylacetophenon  $C_{20}H_{22}O_9$  1364.

Diphenylacyl (s. Dibenzoyläthan)  
 $C_{16}H_{14}O_2$  1266.

Dibenzoyläthylenbromid (Dibenzoyldibromäthan)  $C_{16}H_{12}O_2Br_2$  1266.

Dibenzoylanilidoäthan (Anilidodiphenylacyl)  $C_{22}H_{16}O_2N$  1266.

#### Diketone $C_nH_{2n}-20O_2$ .

Symm. Dibenzoyläthylene 1266.

cis-Dibenzoyläthylen  $C_{16}H_{12}O$  1266.

trans-Dibenzoyläthylen  $C_{16}H_{12}O_2$  1266.

o-Tolyldiketohydrinden  $C_{16}H_{12}O_2$ .

Dioxim. Phenylhydrazon 1187.

Tolyldichlordiketohydrinden

$C_{16}H_{10}O_2Cl_2$  1187.

o-Tolylbromdiketohydrinden  $C_{16}H_{11}O_2Br$   
1187.

Mononitro-o-tolyldiketohydrinden  
 $C_{16}H_{11}O_4N$  1187.

Dinitro-o-tolyldiketohydrinden

$C_{14}H_{10}O_4N_2$  1187.

Methyl-o-tolyldiketohydrinden  $C_{17}H_{14}O_4$   
1187.

Äthyl-o-tolyldiketohydrinden  $C_{18}H_{16}O_4$   
1187.

#### Höhere Diketone.

Phenyliditolyldiketon  $C_{22}H_{18}O_4$  1184.

Benzyl-o-tolyldiketohydrinden  $C_{22}H_{18}O_4$   
1187.

Benzal-di-resacetophenonmonoäthyl-  
äther  $C_{27}H_{20}O_4$  1517.

Benzal-di-gallacetophenon  $C_{28}H_{20}O_4$   
+ 2  $H_2O$  1517.

#### Triketone.

Tribromtrimethyltriketoexamethylen  
1116.

Benzoyl-o-tolyldiketohydrinden

$C_{22}H_{16}O_4$  1187.

Diindonacetophenon  $C_{22}H_{16}O_4$  1254.

Tribenzoylenbenzol  $C_{27}H_{18}O_4$  1255.

Tetrahydrotribenzoylanthracen  
 $C_{35}H_{26}O_4$  1264.

Tribenzoylanthracen  $C_{35}H_{26}O_4$  1263.

#### Tetraketone.

Benzalbisacetylacetone 1268.

Diindonbenzoylacetone  $C_{28}H_{18}O_4$  1254.

Trisdiketohydrinden  $C_{27}H_{14}O_4$  1265.

Trisdiketohydrindenkalium  $C_{27}H_{12}O_4K_2$   
1265.

Anhydrotrisdiketohydrinden  $C_{27}H_{12}O_4$   
1265.

#### Chinole.

Chinole 1268.

Imidochinol 1268.

2, 4-Dimethylchinol 988.

Benzoyl-2, 4-dimethylchinol  $C_{15}H_{14}O_2$   
989.

Anhydrid des 2, 4-Dimethylchinolsemi-  
carbazonen  $C_9H_{11}ON_2$  989.

Anhydrid des 2, 4-Dimethylchinol-p-  
nitrophenylhydrazins  $C_{14}H_{12}O_2N_2$   
989.

Mesitylchinol (2, 4, 6-Trimethylchinol)  
 $C_9H_{12}O_2$  1268, 1269.

Benzoylmesitylchinol  $C_{16}H_{14}O_4$  1269.

#### Chinone.

Chinone  $C_nH_{2n-8}O_2$ .

Chinon 529, 1271, 1273, 1277, 1278.

Benzochinhydrone 1272.

Benzochinonechlorimid 999, 1279.

Rhodizonsäure  $C_6(O_4)(OH)_2$  940.

Leukonsäure  $C_5O_3 + 5H_2O$  940.

Crokonsäure  $C_3(O_2)(OH) + 3H_2O$  940.

Dichinondioxim 1131.

Monochlorchinon 1271.

2, 6-Dichlorbenzochinon 1271.

Chloranilsäure  $C_6Cl_2O_2(OH)_2$  939, 1271,  
1272.

Trichlorchinon 1271, 1278.

Nitranilsäure  $C_6(O_2)(NO_2)_2(OH)_2$  939,  
1278.

Tetrachlorchinon (Chloranil) 1271, 1272.

2, 6-Dibromchinon  $C_6H_2Br_2O_2$  1077.

n-Bromanilsäure 939.

Dianilinochinonanil  $C_{24}H_{18}ON_2$  1589.

Indophenolderivate 1130.

Oxindophenolthiosulfosäure 1558.

Sulfooxyindophenolthiosulfosäuren  
1279.

Oxyindophenolthiosulfosäuren 1279.

Toluchinon 778, 1271, 1273.

2-Methyl-3-oxy-5-methoxy-p-chinon  
 $C_8H_8O_4$  1122.

p-Oxytoluchinon  $C_7H_6O_3$  1273.

Oxytoluchinonacetat  $C_9H_8O_4$  1273.

3-Methoxy-5-oxy-p-xylochinon  $C_9H_{10}O_4$   
1119.

3-Methoxy-5-oxy-p-xylochinon-4-oxim  
 $C_9H_{11}O_4N$  1119.

Thymochinon 1271.

Chinone  $C_nH_{2n-14}O_2$ .

$\alpha$ -Naphthochinon 1195, 1271, 1273, 1280.

$\beta$ -Chlor- $\alpha$ -naphthochinon 1195.

Chlor- $\alpha$ -naphthochinondihydroresorcin

$C_{16}H_{11}O_4Cl$  1282.

Chlor- $\alpha$ -naphthochinonacetylacetone

$C_{15}H_{11}O_4Cl$  1282.

Chlor- $\alpha$ -naphthochinonbenzoylacetone

$C_{20}H_{15}O_4Cl$  1282.

3-Chlor-2-oxy- $\alpha$ -naphthochinonanilid

$C_{16}H_{10}O_3NCl$  1281.

2, 3-Dichlor- $\alpha$ -naphthochinon 1281.

$\alpha$ -Bromnaphthochinonäthylacetamid

$C_{14}H_{12}O_3NBr$  1282.

Dibrom- $\alpha$ -naphthochinon 1282.

Chlorhydrat des 2, 5-Diamino-1, 4-  
naphthochinonimids 1581.

2-Oxy-1, 4-naphthochinonderivate 1279.

Oxy- $\alpha$ -naphthochinonessigsäure  $C_{12}H_8O_5$   
1283.

Oxynaphthochinon  $C_{10}H_6O_3$  1273.

Oxynaphthochinonacetat  $C_{12}H_8O_4$  1273.

5-Amino-2-oxy-1, 4-naphthochinon 1581.

Naphazarin 1273, 1285, 1286, 1567,  
1574.

Naphazarindiacetat  $C_{14}H_{10}O_5$  1273.

Oxynaphazarin (Trioxynaphthochinon)  
 $C_{10}H_6O_3$  1273.

Sulfosäure des Naphazarins 1285.

Grüner Farbstoff der Naphtalinreihe 1285.

Naphtopurpurin 1286.

Amidonaphtochinon 977.

2, 7-Diamino- $\alpha$ -naphtochinon 1102.

2, 7-Diamino-1, 4-naphtochinonimid  $C_{10}H_7O_2N_2$  1102.

3-Acetamino-2-oxy-1, 4-naphtochinon 1553.

7-Amino-2-oxy-1, 4-naphtochinon  $C_{10}H_7O_2N$  1103.

$\beta$ -Oxyanilido- $\alpha$ -naphtochinon  $C_{18}H_{11}O_3N$  1279.

$\beta$ -Naphtochinon 1197, 1272, 1273, 1280.

$\beta$ -Naphtylchinhydron 1280.

3-Chlor- $\beta$ -naphtochinon-4-acetylaceton  $C_{15}H_{11}O_4Cl$  1281.

3-Chlor-4-äthoxy- $\beta$ -naphtochinon 1281.

3-Chlor- $\beta$ -naphtochinon-4-desoxybenzoin  $C_{24}H_{15}O_3Cl$  1281.

3-Chlor- $\beta$ -naphtochinon-4-benzoylacetone  $C_{20}H_{13}O_4Cl$  1281.

$\alpha$ -Brom- $\beta$ -chlor-6-naphtochinon  $C_{10}H_6O_2BrCl$  1281.

3-Brom- $\beta$ -naphtochinon-4-acetylaceton  $C_{13}H_{11}O_4Br$  1281.

5-Acetamino-1, 2-naphtochinon  $C_{12}H_9O_3N$  1582.

7-Acetamino-1, 2-naphtochinon  $C_{12}H_9O_3N$  1284.

4, 7-Diamino- $\beta$ -naphtochinon 1102.

7-Acetamino-4-anilino- $\beta$ -naphtochinon  $C_{18}H_{14}O_3N_2$  1284.

4-Anilino-6-acetamino- $\beta$ -naphtochinon 1580.

1, 2-Naphtochinon-4-monosulfosäure 1279.

Sulfooxyindophenolthiosulfosäuren 1280.

Oxyindophenolthiosulfosaures Natrium 1280.

Chinonimidfarbstoff 1279.

Chinone  $C_nH_{2n-16}O_2$ .

Phenylbenzochinon  $C_{16}H_8O_2$  1079.

Chinhydron  $C_{24}H_{16}O_4$  1079.

Dianilidophenylbenzochinon  $C_{24}H_{18}O_2N_2$  1079.

Lapachonon  $C_{16}H_{16}O_2$  1286, 1287.

Dichlorlapachonon 1287.

Monobromlapachonon  $C_{16}H_{15}O_2Br$  1287.

Monoxim des Monobromlapachonons  $C_{15}H_{15}O_3Br \cdot NOH$  1287.

Diacetylderivat des Monobromlapachonons  $C_{19}H_{19}O_6Br$  1287.

$\alpha$ -Naphtochinontetramethyldiamidodiphenylmethan 1623.

Anthrachinon 529, 1272, 1288, 1359.

Bromantrachinon 1288, 1289.

Prod. mit  $\alpha$ -Nitroanthrachinon + Pyrogallol 1288.

Dinitroanthrachinone 1289, 1296.

1, 5-Dinitroanthrachinon 1289, 1294.

1, 8-Dinitroanthrachinon 1289.

Amidoanthrachinone 1290.

$\alpha$ -Amidoanthrachinon 1289.

Dialkylamidoanthrachinone 1290.

Dimethylamidoanthrachinon 1290.

Diäthylamidoanthrachinon 1290, 1291.

Dialkylamidodichloranthrachinon 1291.

Dichlordimethylamidoanthrachinon

$C_{16}H_{11}O_2NCl_2$  1291.

Dichlordiäthylamidoanthrachinon

$C_{18}H_{13}O_2Cl_2N$  1291.

1, 3-Diamidoanthrachinon 1293.

1, 8-Diamidoanthrachinon 1293.

1, 5-Diamidoanthrachinon 1293, 1299.

Chlorderivate von Diamidoanthrachinonen 1292.

Bromierte Diamidoanthrachinone 1292, 1293.

Dialphyldiamidoanthrachinone 1294, 1295.

Halogenderivate der Dialphyldiamidoanthrachinone 1295.

Dichlordimethylamidoanthrachinon  $C_{16}H_{11}O_2NCl_2$  1186.

Dichlordiäthylamidoanthrachinon  $C_{18}H_{13}O_2NCl_2$  1186.

Äthylbenzylamidoanthrachinon 1291, 1292.

1, 5-Dianilidoanthrachinon 1294.

Brom-1, 5-dianilidoanthrachinon 1294.

1, 5-Dianilido (Diphenyl-1, 5-diamido)-anthrachinonbromid 1294.

$\beta$ -Anthrachinonsulfonchlorid 851.

$\beta$ -Anthrachinonsulfonsäure-n-heptylamid  $C_{21}H_{25}O_4NS$  852.

$\beta$ -Anthrachinonsulfonmethylanilid  $C_{21}H_{15}O_4NS$  852.

Anthrachinon-m-sulfosäure 1295.

$\alpha$ ,  $\beta$ -Nitroanthrachinonmonosulfosäure 1289.

Monoamidoanthrachinonmonosulfosäure 1289.

Halogensubstituierte Amidoanthrachinonsulfosäure 1290.

Brom- $\alpha$ -amidoanthrachinonsulfosäure 1290.

Monoalphyldiamidoanthrachinonmonosulfosäuren 1291.

1, 5-Diamidoanthrachinonsulfosäure 1293.

Sulfosäure der Dialphyldiamidoanthrachinone 1295.

Nitrodiamidoanthrachinonsulfosäure 1293.

$\alpha$ -Anthrachinondisulfosäure 1295.  
 $\beta$ -Anthrachinondisulfosäure 1295.  
 1, 5-Diamidoanthrachinondisulfosäure 1292.  
 $\beta$ -Methylanthrachinon  $C_{15}H_{10}O_2$  1184.  
 Tetraoxymethylanthrachinon  $C_{15}H_{10}O_4$  1898.  
 o-Dimethylanthrachinon  $C_{16}H_{12}O_2$  1187.  
 1, 3, 5, 7-Tetramethylanthrachinon 953.  
 $\beta$ -Anthrachinoncarbonsäure  $C_{15}H_8O_4$  1184.  
 Oxyanthrachinone 1295.  
 Monoxyanthrachinon 1272.  
 Emodine 1302.  
 Frangula-Emodin 1301, 1302.  
 Dibenzoyl-Frangula-Emodin  $C_{29}H_{18}O_7$  1302.  
 Aloë-Emodin 1301, 1302.  
 Tribenzoyl-Aloë-Emodin  $C_{36}H_{22}O_8$  1302.  
 Oxyanthrachinonsulfosäuren 1295.  
 Leukoamidooxyanthrachinone 1300.  
 Amidooxyanthrachinonsulfosäure 1296.  
 Diäthylamidooxyanthrachinonsulfosäure 1296.  
 Hystazarin 1297.  
 2-Methylhystazarin-6, 7  $C_{15}H_{10}O_4$  1297.  
 Diacetylmethylhystazarin  $C_{19}H_{14}O_6$  1297.  
 Alizarin 1131, 1272, 1297.  
 Monobromalizarin 1298.  
 Alizarinrot 1297.  
 Alizarinrot 8 1131.  
 Chrysophansäure (Dioxy-methylanthrachinon) 1301.  
 Rhamnocitrin  $C_{15}H_{10}O_5$  1303.  
 Rhamnolutin  $C_{15}H_{10}O_6$  1303.  
 Rhamnochrysin  $C_{16}H_{12}O_7$  1303.  
 Amidoalizarin 1131.  
 Chinonimide der Anthracenreihe 1298.  
 2-Methyl-(heteronuclear)-alizarin  $C_{15}H_{10}O_4$  1297.  
 Diacetylmethylalizarin  $C_{19}H_{14}O_6$  1297.  
 Alizarinorange 1131.  
 Alizarinblau 1131.  
 Alizarin grün B 146.  
 Monobromdinitrochryszazinmonosulfosäure 1299.  
 Chryszazinsulfosäure 1296.  
 Diamidochryszazinmonosulfosäure 1299.  
 Diamidochryszazindisulfosäure 1299.  
 2-Methylchinizarin-5, 8  $C_{15}H_{10}O_4$  1297.  
 Diacetylmethylchinizarin  $C_{19}H_{14}O_6$  1297.  
 Anthrarufinsulfosäure 1298.  
 p-Diamidoanthrarufin 1299.  
 Dinitroanthrarufindisulfosäure 1298.  
 Na-Salz der Monobromdinitroanthrarufinmonosulfosäure 1299.  
 Diamidoanthrarufinmonosulfosäure 1299.

Monobromdiamidoanthrarufinmonosulfosäure 1299.  
 Diamidoanthrarufindisulfosäure 1299, 1300.  
 Diamidooxyanthrachinone 1299.  
 Diamidodioxyanthrachinonmonosulfosäure 1298, 1299.  
 Chinizarin 1297.  
 Halogenchinizarine 1298.  
 Monobromchinizarin  $C_{14}H_7O_4Br$  1297.  
 Monobromchinizarindibromid  $C_{14}H_7O_4Br \cdot Br_2$  1298.  
 Dibromchinizarin  $C_{14}H_5O_4Br_2$  1297.  
 Chinizarinhexabromid  $C_{14}H_3O_4Br_6$  1298.  
 Dinitroanthraflavinsäure 1300.  
 Purpurin 1272.  
 Flavopurpurin 1297.  
 Xanthopurpurinsulfosäure 1296.  
 Tetranitroanthrachryson 1300.  
 Polyoxyanthrachinonsulfosäuren 1296.  
 Rufigallussäure 1272, 1301.  
 Chlorrufgallussäure 1301.  
 Bromrufigallussäure 1301.  
 Pentaoxyanthrachinondisulfosäure 1300.  
 Hexaoxyanthrachinonsulfosäuren 1296.  
 Phenanthrenchinon 1272, 1288.  
 Resorcin + Phenanthrenchinon 1288.  
 Verb. aus  $\alpha$ -Naphtol + Phenanthrenchinon 1288.  
 Verb. aus Phenol + Phenanthrenchinon 1288.  
 Mononitrophenanthrenchinon  $C_{14}H_7O_4N$  1591.  
 Dinitrophenanthrenchinon  $C_{14}H_5O_4N_2$  1591.  
 3-Methoxyphenanthrenchinon  $C_{15}H_{10}O_2$  1094, 1095.  
 4-Methoxydibromphenanthrenchinon  $C_{15}H_8O_2Br_2$  1095.  
 2, 3-Dimethoxyphenanthrenchinon  $C_{15}H_{10}O_4$  1114.  
 2, 3-Dimethoxydibromphenanthrenchinon 1114.

Chinone  $C_nH_{2n-24}O_2$  bis  
 $C_nH_{2n-38}O_2$ .

Retenchinon  $C_{18}H_{12}O_2$  1272.  
 $\alpha$ -Diphenylbenzochinon  $C_{18}H_{12}O_2$  778.  
 1, 3-Diphenylbenzochinon  $C_{18}H_{12}O_2$  1079.  
 Anilidodiphenylbenzochinon  $C_{24}H_{17}O_2N$  1080.  
 Naphtanthrachinon  $C_{18}H_{10}O_2$  1303.  
 Chrysochinon  $C_{18}H_{10}O_2$  1303, 1304.  
 Chrysochinnoxim  $C_{18}H_{11}O_2N$  1305.  
 Naphtacenchinon  $C_{18}H_{10}O_2$  1303.

### Campherarten.

Campher  $C_{10}H_{16}O$ .  
 Menthol 1315, 1821.  
 l-Menthol 529.

menthylformiat  $C_{11}H_{18}O_2$  629.  
 Brenztraubensäurementhyl ester 927.  
 Acetessigsäurementhyl ester 659.  
 Fumarsäurementhyl ester 927.  
 Menthylester der Mesaconsäure 927.  
**Campher**  $C_{10}H_{16}O$ .  
 Borneol 1305, 1306, 1321.  
 Natriumborneol 1222.  
 d-Bornylformiat  $C_{11}H_{18}O_2$  628.  
 l-Bornylformiat  $C_{11}H_{18}O_2$  629.  
 Amidoborneol 1313.  
 $\beta$ -Amidoborneol 1313.  
 Monoacetyl- $\beta$ -amidoborneol 1314.  
 Bornylamin 857.  
 Salze des Bornylamins 857.  
 Bornyloxamid  $C_{12}H_{20}O_3N_2$  858.  
 Neobornylamin 857, 858.  
 Dineobornyloxamid 858.  
 Dibornyloxamid  $C_{22}H_{36}O_4N_2$  858.  
 Isoborneol 794, 1322.  
 Cineol 1326, 1327.  
 Menthon 781, 1306, 1327, 1331.  
 Nitromenthon 973.  
 Iso-l-menthonoxim  $C_{10}H_{16}ON$  784.  
 Terpenalkohol 1316.  
 Fenchylalkohol 1315.  
 Fenchylchlorid 1315, 1316.  
 Fenchylbromid 1316.  
 Fenchylphenylurethan 586.  
 Isofenchylalkohol 1316.  
 Isofenchylphenylurethan 586.  
 Tanacetylalkohol  $C_{10}H_{16}O$  1317.  
 Thujylxanthogensäuremethylester 1319.  
 Thujol 1319.  
 Thujolester 1246.  
 Thujoleessigsäure  $C_{20}H_{30}O_2$  1246.  
 Ag-Salz der Thujoleessigsäure  $C_{12}H_{16}O_3Ag$  1246.  
 Terpinhydrat 1323.  
 Terpeneol 774.  
 d-Terpeneol 1335.  
 Terpinylformiat  $C_{11}H_{18}O_2$  629.  
 Terpinidiformin  $C_{12}H_{20}O_4$  629.  
**Campher**  $C_{10}H_{16}O$ .  
 Campher 908, 1305, 1306, 1307, 1308, 1309, 1312, 1322.  
 Neutrales Succinat des Camphers 1305.  
 Campherimin 642.  
 Campheroxim 50.  
 Campheroximessigsäure  $C_{12}H_{18}O_3N$  857.  
 Campher- $\alpha$ -dioxim 1309.  
 Campher- $\beta$ -dioxim 1309.  
 Campher- $\gamma$ -dioxim 1309.  
 Campher- $\delta$ -dioxim 1309.  
 Benzoylverb. des Campher- $\delta$ -dioxims  $C_{24}H_{34}O_4N_2$  1309.  
 Pernitrosocampher 1309.  
 Isobrompernitrosocampher 1309.  
 Isocamphenon, Oxim  $C_{10}H_{15}ON$  1309.  
 $\alpha$ -Dibromcampher 1310.  
 Bromformylcampher 928.

Anhydroacetylacetonamidocampher  $C_{16}H_{22}O_3N$  1457.  
 Anhydroacetylacetonamidocampher 1457.  
 Anhydrobenzoylacetonamidocampher 1457.  
 Cyancampher 1310, 1311.  
 Chlorcyancampher  $C_{11}H_{14}ONCl$  1311.  
 Bromcyancampher  $C_{11}H_{14}ONBr$  1311.  
 Camphocarbonsäuremethylester 1305.  
 Campheroxalsäure 1032, 1033.  
 $\alpha$ -Semicarbazon der Campheroxalsäure 1033.  
 $\beta$ -Semicarbazon der Campheroxalsäure 1033.  
 o-Phenylendiaminverb. der Campher-oxalsäure  $C_{18}H_{20}O_2N_2$  1033.  
 Semicarbazylicamphoformencarbon-säureester 1033.  
 Phenylcamphoformenamincarbon-säure 1033.  
 Phenylcamphoformenamincarbon-säure-äthylester  $C_{20}H_{22}O_3N$  1033.  
 $\alpha$ -Naphtylcamphoformenamincarbon-säure  $C_{22}H_{22}O_3N$  1033.  
 $\beta$ -Naphtylcamphoformenamincarbon-säure 1033.  
 $\beta$ -Naphtylcamphoformenamincarbon-säureäthylester  $C_{24}H_{24}O_3N$  1033.  
 Benzylidencampher 1222, 1305, 1311.  
 r-Benzylidencampher 1311, 1312.  
 Benzylidendihydroisocampher  $C_{17}H_{22}O$  1313.  
 m-Methylbenzylidencampher 1305.  
 p-Methylbenzylidencampher 1305.  
 o-Methylbenzylidencampher 1305.  
 Cuminalcampher 1305.  
 l-o-Methoxybenzylidencampher (l-Methylsalicylidencampher) 1223.  
 l-p-Methoxybenzylidencampher (l-Anisylidencampher) 1223.  
 Piperonalcampher 1305.  
 l-Piperonylidencampher 1223.  
 Benzylcampher 1305.  
 Monobrombenzylcampher  $C_{16}H_{20}OBr$  1312.  
 m-Methoxybenzylcampher 1305.  
 p-Methoxybenzylcampher 1305.  
 Äthylsaligenylcampher 1305.  
 Cuminylicampher 1305.  
 Piperonylcampher 1305.  
 Isocampher 1312.  
 $\beta$ -Isocampher 1313, 1314.  
 Fenchon 1314.  
 r-Fenchon 1315.  
 Bromfenchon  $C_{10}H_{16}BrO$  1314.  
 Pulegon 1321.  
 Pulegonmalonester 1243.  
 Thujon 1246, 1319.  
 Tanacetone 1247, 1248, 1317, 1318.

Isothujon 1246, 1318.  
 Thuja menthon 1318.  
 Sabinol  $C_{10}H_{16}O$  1817, 1337.  
 Sabinolglycerin  $C_{10}H_{18}O_2$  1317.  
 Terpenon  $C_{10}H_{16}O$  1247, 1248.  
 Carvenon 1307.  
 Dihydroeucarylamin 937.  
 Pinenol 1317.  
 Pinenolacetat  $C_{13}H_{18}O_2$  1317.  
 Pinenon  $C_{10}H_{16}O$  1317.  
 Pinenonoxim 1317.  
 d-Terpinol 1327.  
 Alkohol  $C_{10}H_{16}O$  1818.  
 Eudesmol  $C_{10}H_{16}O$  1326, 1327.

### Terpene.

Künstliche Terpentine 1353.  
 Lärchenterpentin 1348.  
 Straßburger Terpentin 1348, 1349.  
 Juraterpentin 1348, 1351.  
 Bordeauxterpentin 1348, 1352.  
**Terpene**  $C_{10}H_{16}$ .  
 Terpen 1309, 1317, 1320, 1327, 1329, 1331, 1332.  
 Pinen 1324, 1326.  
 d-Pinen 1326.  
 Pinocamphylamin  $C_{10}H_{15}N$  1324.  
 Nitrosopinenbromid 1324.  
 Pinoncamphon 1324.  
 Nopinon 1324.  
 Pinenhydrojodid 562.  
 Dipenten 1327.  
 Limonen 774.  
 Limonentetrabromid  $C_{10}H_{16}Br_4$  1249.  
 Bornylen 1321.  
 Menthen 1321.  
 Thujen 1319.  
 Isothujen 1319.  
 Terpinennitrosit 1324.  
 Base des Terpinennitrosits  $C_{10}H_{15}N$  1324.  
 Caramid des Terpinennitrosits  $C_{11}H_{20}ON_2$  1324.  
 Sabinen 1317.  
 Sabinenglycol  $C_{10}H_{18}O_2$  1318.  
 Sabinenketon  $C_9H_{14}O$  1318.  
 Phellandren 1323, 1324, 1327.  
 Nitrophellandren 1323.  
 Phellandrennitrit 1323.  
 Fenchon 586.  
 Bromfenchon  $C_{10}H_{15}Br$  1315.  
 Fenchon 1315, 1316.  
 Tribromfenchon  $C_{10}H_{13}Br_3$  1315.  
 Camphen 793, 1321, 1322.  
 Camphenylnitrit 794.  
 Camphendibromid 1322.  
 Nitrat des Camphens  $C_{10}H_{16} \cdot NO_3H$  1323.  
 Camphenamin  $C_{10}H_{17}N$  859, 937, 1313, 1314.

Chlorhydrat des Camphenamins 1314.  
 Platinat des Camphenamins 1314.  
 Aurat des Camphenamins 1314.  
 Nitrat des Camphenamins 1314.  
 Sulfat des Camphenamins 1314.  
 Acetylcamphenamid  $C_{12}H_{19}ON$  1314.  
 Camphenylharnstoff  $C_{11}H_{15}ON_2$  1314.  
 Jodmethylat des Camphenamins  $C_{13}H_{24}NJ$  859.  
 Benzaldehydverb. des Camphenamins  $C_{17}H_{21}N$  859.  
 Benzolsulfocamphenamid  $C_{16}H_{21}O_2NS$  859.  
 Monochlorcamphenamin  $C_{10}H_{15}NCl$  1313, 1314.  
 Chlorhydrat des Monochlorcamphenamins  $C_{10}H_{15}NCl$  1314.  
 Pikrat des Monochlorcamphenamins  $C_{10}H_{15}NCl \cdot C_6H_5O_7N_2$  1314.  
 Platinat des Monochlorcamphenamins  $C_{20}H_{28}N_2Cl_2Pt$  1314.  
 Dibromid des Camphenamins 1314.  
 Camphan  $C_{10}H_{16}$  549, 1306, 1320, 1321.  
 Dichlorcamphan  $C_{10}H_{14}Cl_2$  1307.  
 Pseudonitrocamphan 1320.  
 1-Nitrocamphan 1320.  
 1, 1-Chlornitrocamphan 1320.  
 1, 1-Bromnitrocamphan 1320.  
 1, 1-Jodnitrocamphan 1320.  
 m-Chlorcamphanamin  $C_{10}H_{15}NCl$  859.

### Sesquiterpene.

Sesquiterpen 1325, 1330.  
 Cadinendichlorhydrat  $C_{15}H_{24} \cdot 2HCl$  1340.  
 Cadinendihydrobromid  $C_{15}H_{24} \cdot 2HBr$  1340.  
 Cadinendihydrojodid  $C_{15}H_{24} \cdot 2HJ$  1340.  
 Caryophyllenylformiat  $C_{16}H_{26}O_2$  629.  
 Santalene 1325.  
 $\alpha$ -Santalen 1338.  
 $\alpha$ -Santalennitrosochlorid  $C_{15}H_{24}ONCl$  1325.  
 $\alpha$ -Santalennitrolpiperidid  $C_{20}H_{24}ON_2$  1325.  
 $\alpha$ -Santalenacetat 1325.  
 $\alpha$ -Isosantalen 1338.  
 $\beta$ -Isosantalen 1338.  
 $\beta$ -Santalen 1338.  
 $\beta$ -Santalennitrosochlorid 1325.  
 $\beta$ -Santalenacetat 1325.  
 Santalol 1326.  
 $\alpha$ -Santalol  $C_{15}H_{24}O$  1338, 1339.  
 $\beta$ -Santalol 1338.  
 Santalylformiat  $C_{16}H_{26}O_2$  629.  
 $\alpha$ -Santalylacetat 1338.  
 $\beta$ -Santalylacetat 1338.  
 Santen  $C_8H_{14}$  1339.  
 $\alpha$ -Santennitrosochlorid 1339.

Santalal  $C_{15}H_{24}O$  1338.  
 Santalon  $C_{11}H_{16}O$  1339.  
 Santaloxim  $C_{11}H_{17}ON$  1339.  
 Santalsäure  $C_{15}H_{24}O_2$  1338, 1340.  
 Santalensäure  $C_{15}H_{24}O_2$  1341.  
 Teresantalsäure  $C_{15}H_{14}O_2$  1338, 1339.  
 Teresantalsäurelacton  $C_{16}H_{14}O_3$  1339.  
 Hydrochlorteresantalsäure  $C_{16}H_{15}O_2Cl$  1339.  
 Oxyhydroditeresantalsäure  $C_{20}H_{20}O_2$  1339.  
 Amyrol  $C_{15}H_{26}O$  1340.  
 Amyrolacetat 1340.  
 Amyrolin  $C_{14}H_{18}O_2$  1341.  
 Amyrolindibromid  $C_{14}H_{12}O_2Br_2$  1341.  
 Zingiberen  $C_{15}H_{24}$  1325.

## Ätherische Öle.

Ätherische Öle 1245, 1325, 1327, 1328, 1329.  
 Terpenfreie Öle 1336.  
 Ocimum Basilicum-Öl 1325.  
 Bergamottöl 1332.  
 Cadelöl 1329.  
 Cascarillöl 1329.  
 Cassiaöl 774.  
 Chrysanthemumöl 1330.  
 Citronellöl 1325.  
 Citronenöl 1326, 1327, 1330.  
 Terpenfreies Citronenöl 1325.  
 Darwiniaöl 1327.  
 Darwinia fascicularis-Öl 1327.  
 Darwinia taxifolia-Öl 1327.  
 Eucalyptusöl 1327, 1330.  
 Eucalyptus camphora-Öl 1326.  
 Eucalyptus Dawson-Öl 1326.  
 Eucalyptus macrorrhyncha-Öl 1326.  
 Eucalyptus Smithii-Öl 1326.  
 Geraniumöl 1330, 1331.  
 Ingweröl 1325.  
 Jasminöl 620, 1333, 1334.  
 Jasminblütenöl 1333, 1334.  
 Kaempheriaöl 1327.  
 Lavendelöl 1331, 1332, 1333.  
 Linaloe-Öl 1327.  
 Löffelkrautöl 1326.  
 Nelkenöl 774.  
 Neroliöl 520, 1334, 1335.  
 Pelargoniumöl 1331.  
 Petitgrainöl 1334.  
 Pfefferminzöl 1327.  
 Pomeranzenschalenöl 520, 1326, 1335.  
 Süßes Pomeranzenöl 1327.  
 Terpenfreies Pomeranzenöl 1335.  
 Rosenöl 519, 1334, 1336.  
 Sadebaumöl 1326, 1327, 1337.  
 Sandelholzöl 1337, 1338, 1339, 1340, 1341.

Terpentinol 191, 483.  
 Verbenaöl 775.  
 Vetiveröl 1326.  
 Zibet 1334.  
 Zimtöl 774.

## Kautschuk.

Kautschuk 726, 1341, 1342, 1343.  
 Guttapercha 1341, 1342, 1345.  
 Tetraoxyphenylpolyren  $C_{24}H_{24}O_4$  1344.  
 Tetraoxyphenyldioxyppolypren  $C_{24}H_{26}O_4$  1344.  
 Alban  $C_{10}H_{16}O$  1345.  
 Fluavil  $C_{40}H_{44}O_2$  1345.  
 Factice 1341.  
 Gummi 1345.

## Harze.

Harze 726, 759, 1345, 1346.  
 Harzessenz 1346.  
 Harzöl 1346, 1347.  
 Firnisse 1347.  
 Überwallungsharze 1346.  
 Bernstein 1348.  
 Kanadabalsam 1348, 1351.  
 Koniferenharze 1347.  
 Copaivabalsam 1354.  
 Guiana-Copaivabalsam 1354.  
 Kolophonium 1347, 1359.  
 Kopale 1354.  
 Lariciresinol 1346.  
 Myrrha 1354.  
 Perubalsam 1354.  
 Pinoresinol 1346.  
 Resinolsäureharze 1347.  
 Sandarac 1348.  
 Scammoniumharz 1354.  
 Siegellack 1347.  
 Resene 1349.  
 Abietoresen  $C_{19}H_{30}O$  1348, 1350.  
 Canadioresen 1348, 1351.  
 Juraresen  $C_{21}H_{36}O$  1348, 1352.  
 Bordoiresen 1348, 1353.  
 Laricoiresen 1348.  
 Lärchenterpentin 1348.  
 Harzsäuren 1346.  
 Abieninsäure  $C_{19}H_{30}O_2$  1348, 1350.  
 Abietinsäure 1353.  
 $\alpha$ -Abietinolsäure  $C_{19}H_{24}O_2$  1348, 1350.  
 $\beta$ -Abietinolsäure 1348, 1350.  
 Abietolsäure  $C_{20}H_{30}O_2$  1348, 1350.  
 Callitrolsäure  $C_{20}H_{34}O_2$  oder  $C_{19}H_{30}O_2$  1348.  
 $\alpha$ -Canadinolsäure  $C_{19}H_{30}O_2$  1348.  
 $\beta$ -Canadinolsäure 1348, 1351.  
 Canadinsäure  $C_{19}H_{34}O_2$  1348, 1351, 1352.



Canadolsäure  $C_{10}H_{20}O_2$  1348, 1351.  
 Laricinolsäure  $C_{20}H_{40}O_2$  1348, 1349.  
 $\alpha$ -Larinolsäure  $C_{18}H_{36}O_2$  1348, 1349.  
 $\beta$ -Larinolsäure 1348, 1349.  
 Piceapimarsäure  $C_{20}H_{40}O_2$  1348, 1352.  
 Piceapimarinsäure  $C_{18}H_{36}O_2$  1348, 1352.  
 $\alpha$ -Piceapimarolsäure  $C_{20}H_{40}O_2$  1348, 1352.  
 $\beta$ -Piceapimarolsäure 1348, 1352.  
 Pimarinsäure  $C_{14}H_{28}O_2$  1348, 1352.  
 $\alpha$ -Pimarolsäure  $C_{16}H_{32}O_2$  1348, 1353.  
 $\beta$ -Pimarolsäure 1348, 1353.  
 Pimarsäure  $C_{20}H_{40}O_2$  1348, 1353.  
 Sandaracolsäure  $C_{14}H_{28}O_2$  oder  $C_{12}H_{24}O_2$  1348.

### Farbstoffe.

Acacatin  $C_{14}H_{18}O_2$  1367.  
 Grüner Farbstoff  $C_{22}H_{30}O_{11}$  aus *Amanita muscaria* (*Agaricus muscarius*) 1859.  
 Anilinorange 737.  
 Farbstoff von *Arctostaphylos Uva ursi* 1367.  
 Azolithmin 1406.  
 Bilirubin 1367, 1708.  
 Acetophenonazobilirubin 1367, 1368.  
 Biliverdin 1367.  
 Bilixanthin 1367.  
 Farbstoff aus Birkenrinde 1359.  
 Bixin 1366.  
 Brasilin 1360, 1361.  
 Trimethylbrasilin 1360.  
 Trimethylbrasilin 1360.  
 Chlorophyll 1362, 1363.  
 Chlorophyllin 1363.  
 Chloroglobulin 1361.  
 Oochenille 601, 1406.  
 Farbstoff von *Coriara Myrtifolia* 1367.  
 Farbstoff von *Delphinium consolida*  $C_{14}H_{10}O_6$  1364.  
 Sulfat des Farbstoffs aus *Delphinium consolida*  $C_{15}H_{12}O_{10}S$  1364.  
 Tetraacetylverb. vom Farbstoff aus *Delphinium consolida*  $C_{22}H_{18}O_{10}$  1364.  
 Farbstoff von *Digitalis lutea* 1363.  
 Farbstoff aus *Echinus esculentus* 1364.  
 Gallenfarbstoff 1708.  
 Hämatoxylin 1361, 1368, 1406.  
 Tetramethylhämatoxylin  $C_{20}H_{22}O_6$  1368.  
 Farbstoff vom *Haematoxylon Campechianum* 1367.  
 Lackmold 1406.  
 Farbstoff von *Myrica Gale* 1367.  
 Orellin 1366.  
 Orléan 1366.  
 Orseille 601.  
 Perezol 147.  
 Phylloporphyrin 1363.

Phyllorubin 1363.  
 Phylloxanthin 1362.  
 Phytolacca 601.  
 Poirriers Blau 531.  
 Quercitrin 809.  
 Farbstoff von *Rhus Metopium* 1367.  
 Farbstoff von *Robinia Pseudacacia* 1367.  
 Farbstoffe der roten Rübe 601, 1366.  
 Safran 1367.  
 Uranin 1406.  
 Urasterin 1366.  
 Urobilin 896.  
 Uroanthin 1367.  
 Xanthorhamnin 809.

### Flechtenstoffe.

Acolsäure 1374.  
 Alectorsäure  $C_{22}H_{24}O_{11}$  1375, 1377.  
 Aspicilin 1377.  
 Atranorin 1375, 1376, 1377.  
 Atranorsäure 1377, 1378.  
 Betorcinol 1375.  
 Calycin 1374.  
 Chrysocetrarsäure 1374.  
 Coccellinsäure  $C_{16}H_{12}O_4$  1375, 1377.  
 Coccellsäure 1375.  
 Cuspidatsäure  $C_{16}H_{20}O_{10}$  1375, 1377.  
 Diffusin 1377.  
 Divaricatsäure 1375, 1376.  
 Epanorin 1377.  
 Erythrinäure 1377.  
 Erythrogyrophorsäure 1377.  
 Erythrolecanorsäure 1377.  
 Gyrophorin 1377.  
 Gyrophorsäure  $C_{16}H_{14}O_7$  1376, 1377.  
 Lecanorsäure 1376, 1377.  
 Leprarin  $C_{21}H_{28}O_{16}$  1374, 1377.  
 Leprarinin 1377.  
 Lepraridin 1377.  
 Lichestron  $C_{17}H_{20}O_2$  1374.  
 Lichestronsäure  $C_{17}H_{20}O_4$  1374.  
 $\alpha$ -Lichesterinsäure  $C_{18}H_{20}O_4$  1374.  
 $\beta$ -Lichesterinsäure 1374.  
 $\gamma$ -Lichesterinsäure 1374.  
 Paralichesterinsäure 1374.  
 Dilichesterinsäure  $C_{26}H_{40}O_{10}$  1374.  
 Olivetorsäure  $C_{27}H_{36}O_8$  1377, 1378.  
 Psoromsäure (Parellsäure) 1375, 1376.  
 Parmeliasäure 1376.  
 Pikrolichenin 1377, 1378.  
 Plicatsäure  $C_{21}H_{28}O_8$  1375, 1377.  
 Protocetrarsäure 1374, 1376.  
 Pulvinsäure 1374.  
 Pulvinsäureanhydrid 1374.  
 Rhizocarpäure 1374, 1378.  
 Rhizoninsäure 1375.  
 Roccellsäure 1377.  
 Salazinsäure  $C_{20}H_{24}O_{16}$  1377, 1378.  
 Squamarsäure 1376.

Thamnolsäure  $C_{20}H_{18}O_{11}$  1375, 1377.  
 Thamnolinsäure  $C_{16}H_{22}O_7$  1375, 1377.  
 Ucinatsäure  $C_{22}H_{28}O_8$  1376, 1377.  
 Usninsäure 1373, 1376, 1377, 1378.  
 d-Usninsäure 1375, 1376.  
 Benzoylderivat der Usninsäure 1378.  
 Diacetyldecarbousninsäure 1378.  
 Decarbousnein 1378.  
 Phenol (Usnetol)  $C_6H_6O_2$  oder  $C_6H_{10}O_2$  1378.  
 Usnolsäure 1378.  
 Usnetinsäure  $C_{24}H_{28}O_8$  1375, 1376, 1377, 1378.  
 Usnarsäure  $C_{30}H_{28}O_{15}$  1375, 1377.  
 Usnarsäure 1375.  
 Vulpinsäure 1374.  
 Zeorin 1377, 1378.

## Gerbstoffe.

Gerbmaterien 1380, 1381, 1385.  
 Tanocol 1384.  
 Tannopin 1384.  
 Leimtannat 1384.  
 Tanninleim 1384.

## Stoffe unbekannter Konstitution.

Humussäure 1378, 1380.  
 Hurin 1379.  
 Tiliadin 1379.  
 Betulin  $C_{36}H_{60}O_8$  1379.

## Glucoside.

Äsculin 1386.  
 Alcornin 1386.  
 Alcornol  $C_{22}H_{34}O$  1386.  
 Apiin 1386, 1387, 1388.  
 Apinmethyläther  $C_{28}H_{38}O_{15} \cdot H_2O$  1387.  
 Oxyapiinmethyläther 1388.  
 Glucoseverb. eines Apigenindimethyläthers  $C_{28}H_{34}O_{10}$  1387.  
 Glucoseverb. des 1, 4'-Dimethoxy-3-oxyflavons 1387.  
 Arbutin 1386.  
 Cathartinsäure 1395.  
 Chinovin 1386.  
 Coniferin 1237.  
 Convolvulin 1386.  
 Coriamyrtin  $C_{15}H_{18}O_3$  1397.  
 Curangin 1388.  
 Curangaegenin  $C_{26}H_{47}O_7$  1388.  
 Cyklamin 1386.  
 Digitalin 1388, 1405.  
 Digitoxin 1388.  
 Digitonin 1388.

Frangulaglykoside 1385.  
 Gentiopikrin 1390.  
 Glycyrrhizin 1390.  
 Glycyrrhizinsäure 1390.  
 Gratiolin 1386.  
 Hesperidin 1386.  
 Indican  $C_{14}H_{17}O_4N$  895, 1391, 1392.  
 $\alpha$ -Indican 1392.  
 $\beta$ -Indican 1392.  
 Jalasin 1386.  
 Japonin 1386.  
 Lotusin  $C_{22}H_{19}NO_2$  1392.  
 Myrosin 1386.  
 Ononetin 1393.  
 Ononin 1386, 1392.  
 Onospin  $C_{28}H_{38}O_{12}$  1393.  
 Pfeilgift der Wagogo 1397.  
 Phloridzin 1386.  
 Methylester der Plumieridsäure (Plumierid, Agoniadin)  $C_{21}H_{26}O_{12}$  1393.  
 Plumieridsäure  $C_{20}H_{24}O_{12}$  1393.  
 Rhabarberglycoside 1385.  
 Sagradaglycoside 1385.  
 Salicin 1394.  
 Saligeninglucose 1394.  
 Salinigrin 1394.  
 Sennanigrin 1395.  
 Sennaemodin  $C_{15}H_{16}O_5$  1395.  
 Sennaisomodien  $C_{15}H_{16}O_5$  1395.  
 Sennarhamnetin 1395.  
 Glucosennin  $C_{22}H_{18}O_8$  1395.  
 Sennachrysophansäure  $C_{15}H_{16}O_4$  1395.  
 Anthraglucosennin 1395.  
 Solanin 1386, 1395.  
 Strophanthusglycoside 1395.  
 Strophantidin 1396.  
 Strophantidinhydrat  $C_{27}H_{38}O_7 \cdot 2H_2O$  1396.  
 Wasserfreies Strophantidin  $C_{27}H_{38}O_7$  1396.  
 Strophantidinsäure 1396.  
 Strophantidinsäurelacton  $C_{27}H_{38}O_7$  1396.  
 Anhydrostrophantidinsäurelacton  $C_{27}H_{34}O_6$  1396.  
 Strophantin  $C_{40}H_{56}O_{16} \cdot 3H_2O$  1395, 1396.  
 $\psi$ -Strophantin  $C_{40}H_{56}O_{16}$  1395, 1396.  
 Strophantsäure  $C_{27}H_{38}O_8$  1396, 1397.  
 Strophantsäuremonhydrat  $C_{27}H_{38}O_8$  1396, 1397.  
 Syringin 1386.  
 Tutu 1397.  
 Tutin  $C_{17}H_{20}O_7$  1397.  
 Xanthorhamnin 1386.

## Bitterstoffe.

Bitterstoff 1349, 1350, 1351.  
 Aloë 1398, 1399, 1400.

Aloine 1397, 1398.  
 Natalaloe 1397.  
 Kapaloe 1397.  
 Barbaloine 1398.  
 Triacetyltrichlorbarbaloin 1398.  
 Tribrombarbaloin  $C_{15}H_{15}O_7Br_3 \cdot 3 H_2O$  1398.  
 Isobarbaloin  $C_{15}H_{15}O_7$  1398.  
 Trichlorisobarbaloin  $C_{15}H_{15}O_7Cl_3 \cdot 4 H_2O$  1398.  
 Tribromisobarbaloin 1398.  
 Aloëmodin  $C_{15}H_{15}O_5$  1398.  
 Aloinrot 1400.  
 Alpinin  $C_{17}H_{15}O_6$  1402.  
 Cantharidin 1400.  
 Cantharidinimid  $C_{10}H_{15}O_2N$  1400, 1401.  
 Cantharidinimidanhydrid  $C_{10}H_{11}O_2N$  1401.  
 Cantharidinimidkalium  $C_{10}H_{11}O_2NK$  1401.  
 Cantharidinäthyllactam  $C_{15}H_{17}O_5N$  1401.  
 Cantharidinmethylimid  $C_{11}H_{11}O_2N$  1401.  
 Cantharidinphenylhydrazid 1401.  
 Camphorid  $C_{15}H_{15}O_6$  1402.  
 Diäthyläther des Camphorids  $C_{30}H_{30}O_6$  1402.  
 Embeliasäure  $C_{19}H_{23}O_4$  1402.  
 Hydroembeliasäure 1402.  
 Methylaminoembeliasäure  $C_{19}H_{21}O_5N$  1402.  
 Anilinoembeliasäure  $C_{24}H_{23}O_5N$  1402.  
 o-Toluidoembeliasäure  $C_{25}H_{23}O_5N$  1402.  
 Galangin  $C_{15}H_{15}O_5$  1402, 1403.  
 Monomethyläther des Galangins  $C_{16}H_{17}O_5$  1402.  
 Lupulin 1403.  
 Lupulinsäure 1403.  
 $\alpha$ -Lupulinsäure ( $\alpha$ -Bittersäure) 1403.  
 Hopfenbittersäure 1403.  
 Samaderin 1404.  
 Quassin 1404.

### Alkaloide.

**Aconitumalkaloide.**  
 Aconitin 1405, 1406, 1408, 1409.  
 Japaconitin  $C_{28}H_{45}O_{11}N$  1407.  
 Methyljapaconitin  $C_{28}H_{45}O_{11}N(OH_2)$  1408.  
 Triacetyljapaconitin  $C_{40}H_{53}O_{14}N$  1408.  
 Pyrojapaconitin  $C_{22}H_{35}O_9N$  1407.  
 Japaconin  $C_{22}H_{35}O_9N$  1407.  
 Pyrojapaconin  $C_{23}H_{41}O_8N$  1408.  
 Japbenzaconin  $C_{23}H_{47}O_{10}N$  1407.  
**Atropinalkaloide.**  
 Atropin 1405, 1406, 1411.  
 Tropin 1412.  
 Tropinpikrat 1412.  
 $\psi$ -Tropin 1412.  
 $\psi$ -Tropinpikrat 1412.  
 Tropidin 1536.

Nortropidin 1411, 1412.  
 Chlornortropidin  $C_7H_{10}NCl$  1411.  
 Tropan 1412, 1413.  
 Nortropan (Norhydrotropidin) 1411.  
 HCl-Salz des Nortropans 1412.  
 Chlornortropan 1411.  
 Tropinon 1411, 1412, 1413.  
 Natriumtropinon  $C_8H_{12}ONNa$  1413.  
 Tropinonsemicarbazone  $C_8H_{12}ON_3$  1413.  
 Acetyltropinon  $C_{10}H_{15}O_2N$  1412, 1413.  
 Oxymethylentropinon  $C_8H_{12}O_2N$  1412.  
 Tropanin 1411.  
**Berberin. Cantharidin. Carpin. Ceanothin.**  
 Berberinphosphat  $C_{20}H_{17}O_4N \cdot 2 H_3PO_4$  1413.  
 p-toluolthiosulfonsaures Berberin  $C_{27}H_{27}O_7NS_2$  1413.  
 $\alpha$ -naphthalinthiosulfonsaures Berberin 1414.  
 p-naphthalinthiosulfonsaures Berberin  $C_{30}H_{25}O_8S_2N$  1414.  
 Benzolthiosulfonsaures Berberin 1414.  
 Cantharidin 1405.  
 Carpin 1426.  
 Carpainphenylthioharnstoff  
 $O[-N(=C_{14}H_{24}O_2)_1 = S_1-NH-C_6H_5]$  1426.  
 Ceanothin 1414.  
**Chinaalkaloide.**  
 Chinaalkaloide 1415, 1416, 1419.  
 Chinin 52, 1406, 1407, 1415.  
 Salzsäures Chinin 1418.  
 Chininsalz der Glucuronsäure  $C_{24}H_{24}O_9N_2$  713.  
 Chininkohlensäureamid 1419.  
 Chininkohlensäureanilid (Phenylcarbaminsäurechininäther) 1419.  
 Chininum lygosinatum 1419.  
 Glycerinphosphat des Chinins 1418.  
 Methylchinin 1420.  
 Jodmethylat des Methylchinins  $C_{22}H_{29}O_9N_2J$  1420.  
 Cinchonin  $C_{19}H_{22}ON_2$  533, 1407, 1419, 1420.  
 l-Mandelsaures Cinchonin  $C_{27}H_{30}O_4N_2$  533.  
 Cinchoninsalz der Glucuronsäure  $C_{23}H_{32}O_9N_2$  713.  
 Cinchoninchlorid  $C_{19}H_{21}N_2Cl \cdot 2 H_2O$  1422.  
 Neutrales HCl-Salz des Cinchoninchlorids  $C_{19}H_{22}NCl_2$  1422.  
 $\alpha$ -Isocinchonin 1422.  
 $\alpha$ -Isohydrojodecinchonin 1422.  
 Saures jodwasserstoffsäures  $\alpha$ -Isohydrojodecinchonin  $C_{19}H_{22}ON_2 \cdot (HJ)$  1422.  
 $\beta$ -Isocinchonin 1421, 1422.  
 Hydrobrom- $\beta$ -isocinchonin  $C_{19}H_{22}ON_2Br$  1421.  
 HBr-Salz des Hydrobrom- $\beta$ -isocinchonins  $C_{19}H_{22}OBrN_2 \cdot (HBr)_2$  1421.

Jodmethyl- $\beta$ -isocinchonin  $C_{19}H_{22}ON_2$   
 $\cdot CH_3$  J 1421.  
 Jodwasserstoffsäures  $\beta$ -Isocinchonin-  
 methyljodid  $C_{20}H_{24}ON_2J_2$  1421.  
 $\beta$ -Isohydrojodcinchonin 1422.  
 Saures jodwasserstoffsäures  $\beta$ i-Hydro-  
 cinchonin 1422.  
 Cinchoninsäure 1421.  
 Cinchonin 1420.  
 $\alpha$ -Isocinchonin 1422.  
 $\beta$ -Isocinchonin 1422.  
 $\alpha$ -Isopseudocinchonin  $C_{19}H_{22}ON_2$  1422.  
 $\beta$ -Isopseudocinchonin  $C_{19}H_{22}ON_2$  1421.  
 Cinchonidin 1415.  
 Cinchotoxin 1419, 1420.  
 Isonitrosocinchotoxin  $C_{19}H_{21}O_2N_2$  1419,  
 1420.  
 Nitrosoisonitrosocinchotoxin  $C_{19}H_{20}O_2N_4$   
 1420.  
 Chinotoxin 1420.  
 Nitrosocinchotoxin  $C_{20}H_{22}O_2N_2$  1420.  
 Isonitrosocinchotoxin  $C_{20}H_{22}O_2N_2$  1420.  
 Methyliertes Isonitrosocinchotoxin 1420.  
 Nitrosoisonitrosoverb. des Chinotoxins  
 $C_{20}H_{22}O_2N_4$  1420.  
 Cinchotin 1420.  
 Chinicin 1420.  
 Cinchen  $C_{19}H_{20}N_2$  1416.  
 Dihydrocinchen  $C_{19}H_{22}N_2$  1417.  
 Apocinchen  $C_{19}H_{19}ON$  1416.  
 Nitroapocinchen  $C_{19}H_{18}O_2N_2$  1417.  
 Isomeres Mononitroapocinchen 1417.  
 Bz-3-Amidoapocinchen  $C_{19}H_{18}ON_2$  1417.  
 Bz-3-Amidoäthylapocinchen  $C_{21}H_{24}ON_2$   
 1417.  
 p-Oxy-(Bz-3-Oxyapocinchen) 1416.  
 Tetrahydroapocinchen  $C_{19}H_{22}ON$  1417.  
 Diacetyltetrahydroapocinchen  
 $C_{23}H_{27}O_2N$  1417.  
 Äthylapocinchensäure 1416.  
 Ketoäthylapocinchen  $C_{21}H_{21}O_2N$  1416,  
 1417.  
 Lacton der Apocinchenoxysäure  
 $C_{18}H_{15}O_2N$  1417.  
 Lacton der Äthylapocinchensäure  
 $C_{20}H_{17}O_2N$  1416, 1417.  
 Homapocinchen  $C_{17}H_{15}ON$  1416.  
 Äthylhomapocinchensäure  $C_{18}H_{15}O_2N$   
 1416, 1417.  
 Ketoäthylhomapocinchen  $C_{19}H_{17}O_2N$   
 1416, 1417.  
 Apochinen  $C_{19}H_{19}O_2N$  1416.  
 Merochinen 1422.  
 $\beta$ -Isomerochinen 1421.  
 Cocaïn. Colchicin. Conhydrin.  
 Coniin. Corybulbin. Consolidin.  
 Consolicin. Cynoglossin.  
 Cocaïn 1405, 1406.  
 Colchicin 1405, 1422.  
 Conhydrin 1426.

Coniin 1405, 1406, 1423.  
 Corydalin  $C_{28}H_{27}O_2N$  1423.  
 Corybulbin  $C_{21}H_{23}O_2N$  1423.  
 Consolidin 1424, 1425.  
 Consolicin 1424, 1425.  
 Cynoglossin 1424, 1425.  
 Symphytocynoglossin 1424.  
**Cytisin.**  
 Cytisin 1409, 1425, 1426.  
 Cytisinphenylthioharnstoff 1409, 1426.  
 Methylcytisin 1425, 1426.  
 Äthylcytisin 1426.  
 Cetylcytisin 1425, 1426.  
 Anagryscytisin 1409.  
 Anagryrin  $C_{15}H_{22}ON_2$  1409, 1410.  
 HCl-Salz des Anagryrins  $C_{15}H_{22}O_2N_2Cl$   
 1409.  
 HBr-Salz des Anagryrins  $C_{15}H_{22}O_2N_2Br$   
 1409.  
 HJ-Salz des Anagryrins  $C_{15}H_{22}O_2N_2J$   
 1409.  
 Perjodid des Anagryrins  $C_{15}H_{22}ON_2J_2$   
 1410.  
 Golddoppelsalz des Anagryrins  
 $C_{15}H_{22}ON_2Cl_2Au$  1410.  
 Pt-Doppelsalz des Anagryrins  $C_{15}H_{22}ON_2$   
 $\cdot 2HCl \cdot PtCl_4 \cdot 1\frac{1}{2}H_2O$  1410.  
 HgCl<sub>2</sub>-Doppelsalz des Anagryrins  
 $C_{15}H_{22}ON_2 \cdot HCl \cdot HgCl_2$  1410.  
 Anagryrinmethyljodid  $C_{15}H_{22}ON_2 \cdot CH_3J$   
 $\cdot H_2O$  1410.  
 Au-Doppelsalz des Anagryrinmethyl-  
 chlorids  $C_{15}H_{22}ON_2 \cdot CH_3Cl \cdot AuCl_2$   
 1410.  
 Pt-Doppelsalz des Anagryrinmethylchlo-  
 rids  $C_{15}H_{22}ON_2 \cdot CH_3 \cdot PtCl_4 \cdot H_2O$   
 1410.  
 Anagryrinäthyljodid  $C_{15}H_{22}N_2O \cdot C_2H_5J$   
 $\cdot H_2O$  1410.  
 Au-Doppelsalz des Anagryrinäthylchlo-  
 rids  $C_{15}H_{22}ON_2 \cdot C_2H_5Cl \cdot AuCl_2$  1410.  
 Anagryrinoxyd 1410.  
 Au-Doppelsalz des Anagryrinoxyds 1410.  
 Pt-Doppelsalz des Anagryrinoxyds 1410.  
 HgCl<sub>2</sub>-Doppelsalz des Anagryrinoxyds  
 1410.  
 Bromwasserstoffsäures Dibromanagryrin  
 $C_{15}H_{20}Br_2N_2O \cdot HBr$  1410.  
 Chlorwasserstoffsäures Dibromanagryrin-  
 platinchlorid  $(C_{15}H_{20}Br_2N_2O)_2PtCl_4$   
 1410.  
 Chlorwasserstoffsäures Dibromanagryrin-  
 goldchlorid  $C_{15}H_{20}ON_2Br_2 \cdot HAuCl_4$   
 1410.  
**Damascenin.**  
 Damascenin  $C_9H_{11}O_2N$  1426.  
 HCl-Salz des Damascenins  $C_9H_{11}O_2N$   
 $\cdot HCl \cdot H_2O$  1426.

Pt-Doppelsalz des Damascenins  
 $(C_9H_{11}O_2N \cdot HCl)_2PtCl_4 \cdot 4H_2O$  1427.  
 HBr-Salz des Damascenins  $C_9H_{11}O_2N$   
 $\cdot HBr \cdot 2H_2O$  1426.  
 Wasserfreies HBr-Salz des Damascenins  
 $C_9H_{11}O_2N \cdot HBr$  1426.  
 HJ-Salz des Damascenins  $C_9H_{11}O_2N$   
 $\cdot HJ \cdot 2H_2O$  1426.  
 Wasserfreies HJ-Salz des Damascenins  
 $C_9H_{11}O_2N \cdot HJ$  1426.  
 Nitrat des Damascenins  $C_9H_{11}O_2N \cdot HNO_3$   
 1426.  
 Saures  $H_2SO_4$ -Salz des Damascenins  
 $C_9H_{11}O_2N \cdot H_2SO_4$  1427.  
 Neutrales  $H_2SO_4$ -Salz des Damascenins  
 $(C_9H_{11}O_2N)_2 \cdot H_2SO_4$  1427.  
 Pikrat des Damascenins  $C_9H_{11}O_2N$   
 $\cdot C_6H_5(NO_2)_3 \cdot OH$  1427.  
 Damasceninmethylchlorid 1427.  
 HgCl<sub>2</sub>-Doppelsalz des Damascenin-  
 methylchlorids 1427.  
 Damasceninmethyljodid  $C_9H_{11}O_2N \cdot CH_3J$   
 $\cdot 2H_2O$  1427.  
 Wasserfreies Damasceninmethyljodid  
 1427.  
 Damasceninmethylnitrat 1427.  
 Daturin. Delphinin. Echinopsin.  
 Fumarin. Granatanin. Geisso-  
 spermin. Hyoscyamin. Jervin.  
 Daturin 1405.  
 Delphinin 1405.  
 Echinopsin  $C_{11}H_{19}ON$  1427.  
 $\beta$ -Echinopsin 1427.  
 Echinopsein 1427.  
 Echinopsfluorescein 1427.  
 Fumarin 1415.  
 Granatanin 1411.  
 Methylgranatanin 1411.  
 Granateninchloroplatinat  $C_{16}H_{28}N_2PtCl_6$   
 932.  
 Geissospermin 1405.  
 Hyoscyamin 1405, 1411.  
 Jervin 1405.  
 Laudanosin.  
 Laudanosin  $C_{21}H_{27}O_4N$  1428.  
 d-Laudanosin 1428.  
 l-Laudanosin 1428.  
 Laudanosin d-N-Methyltetrahydropapa-  
 verin 1428.  
 Chinasaures Salz des d-Laudanosins  
 1428.  
 Chinasaures Salz des l-Laudanosins  
 1428.  
 Opiumalkaloide.  
 Morphin 1065, 1405, 1406, 1429, 1430,  
 1431, 1432.  
 Morphinchlorhydrat 1433.  
 Neutrales Morphinoxalat 1430.  
 Benzolthiosulfonsaures Morphin 1414.  
 p-Tolnolthiosulfonsaures Morphin  
 $C_{24}H_{27}O_2NS_2$  1414.

$\beta$ -Naphthalinthiosulfonsaures Morphin  
 1414.  
 Codein (Morphinmethyläther) 1405,  
 1429, 1430, 1433.  
 Dionin (Morphinäthyläther) 1430, 1433.  
 Eroin (Morphindiessigsäureester) 1430.  
 Isomorphin  $C_{17}H_{19}O_2N$  1431.  
 Acidylmorphincarbonsäureester 1433.  
 Chlormorphid  $C_{17}H_{19}O_2NCl$  1431.  
 Brommorphid  $C_{17}H_{19}O_2NBr$  1431.  
 Desoxymorphin  $C_{17}H_{19}O_2N \cdot HCl \cdot 1\frac{1}{2}H_2O$   
 1431.  
 Morphenol 1432.  
 Bromacetylmorphenol  $C_{16}H_{19}O_2Br$  1433.  
 Benzoylmorphenol  $C_{21}H_{23}O_2$  1432.  
 Methylmorphinmethinmethylhydroxyd  
 1432.  
 Apomorphin 1405.  
 Narcotin 1405, 1406, 1429, 1430.  
 Narcein 1405, 1406, 1429, 1430.  
 Narceinhydrate 1430.  
 Cotarnin 938, 1423, 1424.  
 Cotarninchlorid 1423.  
 Cotarninsulfid  $C_{24}H_{29}O_6N_2S$  1423.  
 Cotarninsuperoxyd  $C_{24}H_{29}O_6N_2$  1423,  
 1424.  
 Cyancotarnin  $C_{18}H_{14}O_6N_2$  1423, 1424.  
 Acetylhydrocotarninessigsäure 1424.  
 Cotarninmethinmethyljodid 1424.  
 Cyanhydrocotarninmethyljodid  
 $C_{14}H_{17}O_6N_2J$  1423.  
 Thebain 1405, 1406, 1429, 1430.  
 Papaverin 1405, 1406, 1429, 1430.  
 Papaverinjodmethylat 1428.  
 Papaverinchlormethylat 1428.  
 Papaverinol  $C_{20}H_{21}O_5N$  1433.  
 HCl-Salz des Papaverinols  $C_{20}H_{21}O_5N$   
 $\cdot HCl$  1433.  
 Pt-Doppelsalz des Papaverinols  
 $(C_{20}H_{21}O_5N \cdot HCl)_2PtCl_4$  1433.  
 Pikrinsäureverb. des Papaverinols  
 $C_{20}H_{21}O_5N \cdot C_6H_2O_7N_3$  1433.  
 Acetylverb. des Papaverinols 1433.  
 Benzoylverb. des Papaverinols 1433.  
 p-Brombenzoylverb. des Papaverinols  
 $C_{27}H_{21}O_6NBr$  1433.  
 Phenylcarbaminsäureester des Papa-  
 verinols  $C_{27}H_{26}O_6N_2$  1434.  
 Papaverinolmethylchlorid 1434.  
 Papaverinolmethyljodid  $C_{20}H_{21}O_5N$   
 $\cdot CH_3J$  1434.  
 Papaverinoläthylbromid  $C_{22}H_{21}O_5N$   
 $\cdot C_2H_5Br$  1434.  
 Papaverinolbenzylchlorid  $C_{20}H_{21}O_5N$   
 $\cdot C_7H_7Cl$  1434.  
 N-Methyltetrahydropapaverin  
 $C_{21}H_{27}O_4N$  1428, 1429.  
 d-Methyltetrahydropapaverin 1429.  
 l-Methyltetrahydropapaverin 1429.  
 Papaveraldin 1433, 1434.  
 Emetin 1405, 1406.  
 Meconin 1429, 1430.

Ouabain  $C_{29}H_{46}O_{12}$  1435.  
 Pikrotoxin 1405.  
 Pilocarpin 1405, 1435, 1436, 1437.  
 HCl-Salz des Pilocarpins 1435.  
 HBr-Salz des Pilocarpins 1435.  
 Nitrat des Pilocarpins  $C_{11}H_{16}O_5N_3$   
 .  $HNO_3$  1435.  
 Sulfat des Pilocarpins 1435.  
 Pikrat des Pilocarpins 1435.  
 Au-Doppelsalz des Pilocarpins  
 $C_{11}H_{16}O_5N_3 \cdot HAuCl_4 \cdot H_2O$  1435.  
 Pt-Doppelsalz des Pilocarpins  
 $(C_{11}H_{16}O_5N_3)_2 \cdot H_2PtCl_6$  1435.  
 Jodmethylverb. des Pilocarpins 1436.  
 Jodäthylverb. des Pilocarpins  
 $C_{11}H_{16}O_5N_3 \cdot C_2H_5J$  1436.  
 Dibrompilocarpin  $C_{11}H_{14}O_5Br_2N_3$  1437.  
 Dibrompilocarpinperbromid  
 $C_{11}H_{14}O_5Br_2N_3 \cdot HBr_2$  1437.  
 Bromcarpensäure  $C_{10}H_{15}O_4BrN_2$  1437.  
 Piluvinsäure 1437.  
 K-Salz der Piluvinsäure  $C_9H_{15}O_4K$  1437.  
 Ag-Salz der Piluvinsäure  $C_9H_{15}O_4Ag$   
 1437.  
 Diäthylester der Piluvinsäure  
 $C_9H_{19}O_5(C_2H_5)_2$  1437.  
 Pilocarpoessäure  $C_{11}H_{16}O_5N_3 \cdot H_2O$  1437.  
 Isopilocarpin 1435, 1436.  
 HCl-Salz des Isopilocarpins  
 $(C_{11}H_{16}O_5N_3 \cdot HCl)_2 \cdot H_2O$  1436.  
 HBr-Salz des Isopilocarpins 1436.  
 Nitrat des Isopilocarpins 1436.  
 Au-Doppelsalz des Isopilocarpins 1436.  
 Pt-Doppelsalz des Isopilocarpins  
 $(C_{11}H_{16}O_5N_3)_2 \cdot H_2PtCl_6$  1436.  
 Jodmethylverb. des Isopilocarpins 1436.  
 Pt-Doppelsalz des Methylisocarpins  
 $[C_{11}H_{15}(CH_3)N_3O_4]_2 \cdot H_2PtCl_6$  1436.  
 Methylisopilocarpin-pikrat 1436.  
 Pilocarpidin 1435.  
 Nitrat des Pilocarpidins  $C_{10}H_{14}O_5N_3$   
 .  $HNO_3$  1436.  
 Au-Doppelsalz des Pilocarpidins 1436.  
 Pt-Doppelsalz des Pilocarpidins  
 $(C_{10}H_{14}O_5N_3)_2 \cdot H_2PtCl_6 \cdot 4H_2O$  1436.  
 Pikrat des Pilocarpidins 1436.  
 Jaborin 1435.  
 Pelletierin 1405, 1406.  
 Protopin  $C_{20}H_{29}O_5N$  1414, 1415.  
 Betahomochelidonin  $C_{21}H_{21}O_5N$  1414,  
 1415.  
 Chelerythrin  $(C_{21}H_{17}O_4N + C_2H_5O_4H)$   
 1415.  
 Ricinin  $C_{16}H_{16}O_4N_4$  1438.  
 Ricidin 1438.  
**Samaderaalkaloid. Sanguinarin.**  
 Scopolamin. Spartein. Stro-  
 phantin.  
 Alkaloid aus Samadera Indic. 1403.  
 Sanguinarin 1415.

Strophantin 1405.  
**Strychnusalkaloide.**  
 Strychnin 1405, 1406, 1438, 1439.  
 Neutrales traubensaures Strychnin  
 $2C_{21}H_{22}O_5N_2 \cdot C_4H_8O_6 \cdot 6\frac{1}{2}H_2O$  583.  
 Neutrales d-weinsaures Strychnin  
 $2C_{21}H_{22}O_5N_2 \cdot C_4H_8O_6 \cdot 7H_2O$  583.  
 Strychninglycerin- $\alpha$ -chlorhydrin  
 $C_{24}H_{29}O_4N_2Cl$  587.  
 l-mandelsaures Strychnin  $C_{23}H_{26}O_6N_2$   
 533.  
 p-toluolthiosulfonsaures Strychnin  
 $C_{21}H_{22}O_5N_2$  1414.  
 Distrychnintrimethylenchlorid  
 $2C_{21}H_{22}N_2O_5 \cdot C_2H_4Cl_2$  1440.  
 Distrychnintrimethylenbromid  
 $2C_{21}H_{22}N_2O_5 \cdot C_2H_4Br_2 \cdot 4H_2O$  1440.  
 Strychninvinylnitrat  $C_{21}H_{22}O_5N_2 \cdot C_2H_3$   
 .  $NO_2$  1439.  
 Strychninvinylhydroxyd 1439.  
 Strychninbromäthylchlorid  
 $C_{21}H_{22}O_5N_2N(C_2H_4Br)(Cl)$  1439.  
 Strychninbromäthylbromid  
 $C_{21}H_{22}O_5N_2 - N(C_2H_4Br)_2(Br)$  1439.  
 Chlorid eines Monochlorstrychninvinyl-  
 chlorids  $C_{21}H_{21}O_5ClN_2 \cdot C_2H_4Cl_2 \cdot Cl$  1440.  
 Tetrachlorstrychnin  $C_{21}H_{18}O_5N_2Cl_4 \cdot H_2O$   
 1438.  
 Hexachlorstrychnin  $C_{21}H_{16}O_5N_2Cl_6$  1438.  
 Dibromstrychnin  $C_{21}H_{20}O_5N_2Br_2$  1438.  
 Tribromstrychnin  $C_{21}H_{19}O_5N_2Br_3$  1438.  
 Strychninsuperbromid 1439.  
 Bromwasserstoffsäures Strychninsuper-  
 bromid  $C_{21}H_{22}O_5N_2 \cdot HBr \cdot Br_2$  1439.  
 Bromwasserstoffsäures Monobrom-  
 strychninsuperbromid  $C_{21}H_{21}O_5N_2Br$   
 .  $HBr \cdot Br_2$  1439.  
 Bromwasserstoffsäures Dibromstrych-  
 ninsuperbromid  $C_{21}H_{20}O_5N_2Br_2 \cdot HBr$   
 .  $Br_2$  1439.  
 Brucin 1405, 1406, 1438, 1439.  
 Brucinsalz der Glucuronsäure  
 $C_{28}H_{36}O_{11}N$  713.  
 Bromwasserstoffsäure Superbromide des  
 Brucins 1439.  
**Veratrum- und Tabakalkaloide.**  
 Veratrin 1405, 1406.  
 Veratroidin 1405.  
 Nicotin 1405, 1406, 1434.  
 i-Nicotin 1434.  
 l-Nicotin 1434.  
 Perbromid eines Monobromdihydronicotyrins  
 1435.  
 Nicotyrin 1435.

## Furan- und Cumarongruppe.

**Furane.**  
 Furfural 1063, 1100, 1326, 1440, 1441.  
 Methylfurfural 1441, 1442.

**$\delta$ -Methylfurfuro 1442.**

Brommethylfurfuro 1442.

Phenylfurfurylamin  $C_{11}H_{11}ON$  1440.Furmethylketon  $C_6H_6O_2$  1442.Benzoylfurfuran  $C_{11}H_8O_2$  1440.Benzoylfurfuranoxim  $C_{11}H_8O_2N$  1440. $\alpha$ ,  $\beta$ -Oxyfurfuro 1441. $\alpha$ ,  $\delta$ -Oxyfurfuro 1441.

Brenzschleimsäure 625, 1441.

Methylbrenzschleimsäureamid  $C_6H_7O_2N$  1144.Furimidomethylester  $C_6H_7O_2N$  1144.

Isobrenzschleimsäure 1442.

 $\delta$ -Oxybrenzschleimsäure 1441.

Furfuracrylsäure 1158.

Allofurfuracrylsäure 1158.

Furoylessigsäure 1442.

Furoylessigsäureäthylester  $C_8H_{10}O_4$  1442.Furfur-p-chlorphenylacrylsäurenitril  $C_{15}H_9ONCl$  1226.

4-Furyl-2, 6-dicyan-dihydroazdithin

 $C_8H_7ON_2S_2$  909.Furalmalonsäurediäthylester  $C_{12}H_{16}O_5$  1442, 1443.

Furfurylbernsteinsäure 1442, 1443.

Furfurylbernsteinsäurediäthylester  $C_{12}H_{16}O_5$  1443.Furbernsteinsäuremonamid  $C_8H_9O_4N$  1443.

Furbernsteinsäurediamid 1443.

Dihydrat der Furbernsteinsäure  $C_8H_{12}O_4N_2$  1443. $\beta$ -Fur- $\beta$ -cyanpropionsäure  $C_8H_7O_5N$  1443. $\beta$ -Fur- $\beta$ -cyanpropionsäureester $C_{10}H_{11}O_5N$  1442.Furfuryläthenyltricarbonsäure  $C_{10}H_{10}O_7$  1443.Furfuryläthenyltricarbonsäuretriäthylester  $C_{16}H_{22}O_7$  1443.Tetrahydrofurfuran-2, 5-dicarbonsäure  $C_6H_6O_5$  716.

3, 4-Dihydratotetrahydrofurfuran-2, 5-dicarbonsäure 717.

**Cumarone.**

Cumaron 949, 950, 1443, 1447.

 $\alpha$ -Paracumaron  $C_{88}H_{84}O_4$  1444.Polymeres Cumaron  $C_{48}H_{36}O_4$  1444. $\beta$ -Paracumaron  $C_{44}H_{40}O_4$  1444.Monochlorcumaron  $C_9H_5OCl$  1446, 1448.

2-Chlorcumaron 1448.

4-Chlorcumaron  $C_8H_5OCl$  1446.6-Chlorcumaron  $C_8H_5OCl$  1446.Dichlorcumaron  $C_8H_4OCl_2$  1446, 1448.1, 2-Dichlorcumaron  $C_8H_4OCl_2$  1446.

4-Bromcumaron 1446.

1, 2-Trichlorhydrocumaron oder [1, 2, 4(?) Trichlorcumaron] ( $C_8H_3OCl_3$  oder  $C_8H_3OCl_3$ ) 1446. $\beta$ -Bromcumaron  $C_8H_5OBr$  1514. $\beta$ -Bromcumaron dibromid  $C_8H_5OBr_2$  1514.1, 2-Dibromcumaron  $C_8H_4OBr_2$  1446. $\alpha$ -Dibromcumaron 1513, 1514. $\alpha$ ,  $\beta$ -Dibromcumaron  $C_8H_4OBr_2$  1514.Dibromcumaron dibromid  $C_8H_4OBr_2$  1513, 1514. $\beta$ -Dibromcumaron dibromid 1514.

Tribromcumaron 1514.

1, 2, 4(?) Tribromcumaron  $C_8H_4OBr_3$  1446.

4-Methoxycumaron 1447.

5-Methoxycumaron  $C_9H_8O_2$  1447.

1-Äthoxycumaron 1447.

2-Äthoxycumaron  $C_{10}H_{10}O_2$  1447, 1448.

Ketonderivate des Cumarons 1447.

1-Acetyl-4-chlorcumaron  $C_{10}H_7O_2Cl$  1447.1-Acetyl-4-bromcumaron  $C_{10}H_7O_2Br$  1447.Dicumarylketon  $C_{17}H_{12}O_2$  1447.Cumaroylameisensäure  $C_{10}H_8O_4$  1447.Bromcumaroxysäure  $C_{11}H_8O_3Br$  1446.4, 1-Chlorcumarilsäure  $C_9H_5O_2Cl$  1446.Bromcumarilsäure  $C_9H_5O_2Br$  1446.Cumaranon (Ketocumaranan)  $C_8H_6O_2$  1444, 1447.Cumaranon dichlorid  $C_8H_6OCl_2$  1447.Oxybenzalcumaranon  $C_{11}H_8O_3$  1447.5-Methylcumaranon  $C_9H_8O_2$  1447.Oxybenzal-5-methylcumaranon  $C_{10}H_{10}O_3$  1447.6-Methylcumaranon  $C_9H_8O_2$  1446.Oxybenzal-6-methylcumaranon  $C_{10}H_{10}O_3$  1447.4-Methylcumaranon  $C_9H_8O_2$  1447.4, 6-Dimethylcumaranonoxim  $C_{10}H_{11}O_2N$  1447.

Trihydroxyphenylketocumaran (Genistein) 1365.

Methylgenisteindimethyläther 1365.

Genisteindimethyläther. Monoacetyl-derivat  $C_{18}H_{16}O_4$  1365.Genisteindimethyläther  $C_{18}H_{16}O_4$  1366.

Monobromcumarilsäure 1512, 1514.

Dibromcumarilsäure  $C_9H_4O_2Br_2$  1513, 1514. $\beta$ -Methylcumarilsäureäther  $C_{12}H_{12}O_3$  932.5-Methyl-1-cumarilsäure  $C_{10}H_8O_3$  1444.

1-Methylcumaron 1444.

2-Methylcumaron  $C_9H_8O$  1444.4-Methylcumaron  $C_9H_8O$  1444.5-Methylcumaron  $C_9H_8O$  1444.6-Methylcumaron  $C_9H_8O$  1445. $\alpha$ -2-Methylparacumaron  $C_{36}H_{32}O_4$  1444.2-Methylmetacumaron  $C_{34}H_{28}O_4$  1444.4-Methylmetacumaron  $C_{34}H_{28}O_4$  1444.5-Methylmetacumaron  $C_{34}H_{28}O_4$  1444.5-Methyl- $\beta$ -paracumaron  $C_{37}H_{34}O_4$  1444.6-Methylmetacumaron  $C_{34}H_{28}O_4$  1445.



1, 4-Dimethylcumaron  $C_{10}H_{10}O$  1445.  
 1, 5-Dimethylcumaron  $C_{10}H_{10}O$  1445.  
 1, 6-Dimethylcumaron  $C_{10}H_{10}O$  1445.  
 2, 4-Dimethylcumaron  $C_{10}H_{10}O$  1445.  
 2, 5-Dimethylcumaron  $C_{10}H_{10}O$  1445.  
 2, 6-Dimethylcumaron  $C_{10}H_{10}O$  1445.  
 3, 5-Dimethylcumaron  $C_{10}H_{10}O$  1445.  
 3, 6-Dimethylcumaron  $C_{10}H_{10}O$  1445.  
 4, 5-Dimethylcumaron  $C_{10}H_{10}O$  1445.  
 4, 6-Dimethylcumaron  $C_{10}H_{10}O$  1445.  
 5, 6-Dimethylcumaron  $C_{10}H_{10}O$  1445.  
 4-Äthylcumaron  $C_{10}H_{10}O$  1445.  
 6-Äthylcumaron  $C_{10}H_{10}O$  1445.  
 2, 3, 6-Trimethylcumaron  $C_{11}H_{12}O$  1445.  
 2, 4, 5-Trimethylcumaron  $C_{11}H_{12}O$  1445.  
 2, 4, 6-Trimethylcumaron  $C_{11}H_{12}O$  1445.  
 3, 4, 6-Trimethylcumaron  $C_{11}H_{12}O$  1445.  
 4-Isopropylcumaron  $C_{11}H_{12}O$  1445.  
 Cumarone  $C_{12}H_{14}O$  1445, 1446.  
 4-Tertiärbutylcumaron  $C_{12}H_{14}O$  1445.  
 3, 6-Isopropylmethylcumaron  $C_{12}H_{14}O$  1445.  
 3, 6-Methylisopropylcumaron  $C_{12}H_{14}O$  1445.  
 1, 3, 4, 6-Tetramethylcumaron  $C_{12}H_{14}O$  1445.  
 $\alpha$ -Naphtofuran  $C_{12}H_8O$  1446.  
 2-Methyl- $\alpha$ -naphtofuran  $C_{13}H_{10}O$  1446.  
 1 (bzw. 2)-Monobrom- $\alpha$ -naphtofuran  $C_{12}H_7OBr$  1446.  
 1 (2)-Dibrom- $\alpha$ -naphtofuran  $C_{12}H_6OBr_2$  1446.  
 Naphtofuran 1446, 1447.  
 $\beta$ -Naphto- $\alpha$ -furan  $C_{12}H_8O$  1445.  
 Chlor- $\beta$ -naphto- $\alpha$ -furan 1448.  
 Trichlor- $\beta$ -naphtofuran 1448.  
 Trichlornaphtofuran  $C_{12}H_5OCl_3$  1446.  
 Dibromnaphtofuran 1448.  
 4 (bzw. 5), 8-Dibrom- $\beta$ -naphto- $\alpha$ -furan  $C_{12}H_6OBr_2$  1446.  
 $\beta$ -Naphto- $\alpha$ -furan-8-carbonsäure  $C_{13}H_8O_4$  1446.  
 7-Methyl- $\beta$ -naphto- $\alpha$ -furan  $C_{13}H_{10}O$  1446.  
 7, 8-Dichlor- $\beta$ -naphtohydrofuran  $C_{12}H_8OCl_2$  1446.

## Thiophengruppe.

Tetrahydro- $\alpha$ -thiophensäure 620.  
 Tetrahydro- $\alpha$ -thiophensäuremethyl-  
 thetinverb. 620.  
 $\alpha$ -Jodthiophen 962.

## Pyrrrolgruppe.

Pyrrrole 520, 1448, 1450.  
 Jodol 1704.

Hydrazid der Pyrrol-carbonsäure  $C_5H_7ON_2$  1449.  
 $\alpha$ -Pyrrolylazid  $C_5H_7ON_4$  1449.  
 Pyrrolylhydrazon  $C_{17}H_{11}ON_5$  1449.  
 $\alpha$ -Pyrrolyurethan  $C_7H_{10}O_2N_2$  1449.  
 Pyrrolaldehyd 1450.  
 Pyrrolaldehyd-Natriumbisulfit  $C_5H_6O_4NSNa$  1450.  
 Pyrrolaldoxim  $C_5H_7ON_2$  1450.  
 $\alpha\alpha'$ -Dimethylpyrrrol 1448.  
 $\alpha\beta$ -Dimethylpyrrrol 1449.  
 2, 5-Dimethylpyrrrol-3, 4-dicarbonsäure-  
 ester 1450.  
 $\alpha\alpha$ -Dimethylpyrrrolessigsäure  $C_9H_{11}O_2N$  869.  
 Camphenpyrrrol 1456.  
 2-Methylcamphenpyrrrol  $C_{15}H_{19}N$  1457.  
 $\beta$ -Methylcamphenpyrrrolcarbonsäure  $C_{14}H_{19}O_2N$  1457.  
 2-Methylcamphenpyrrrol-3-carbonsäure-  
 ester ( $\alpha$ -Verb.)  $C_{15}H_{23}O_2N$  1457.  
 2-Methyl-3-acetylcamphepyrrrol  
 ( $\beta$ -Verb.)  $C_{15}H_{21}ON$  1457.  
 n-Acetylverb. des Methylacetylcamphe-  
 pyrrrols  $C_{17}H_{23}O_2N$  1457.  
 Hygrinsäure 1454, 1455.  
 Hygrinsäureesterjodmethylat 1455.  
 $\alpha$ -Methyl- $\alpha'$ -phenylpyrrrol 1449.  
 p-Phenylendis-[2, 5-Dimethylpyrrrol-3,  
 4-dicarbonsäure] 1057.  
 1-[2-Methyl-5-acetylamidophenyl]-2, 3-  
 dimethylpyrrroldicarbonsäureester  $C_{21}H_{26}O_5N_2$  1057.  
 1-[4-Methyl-3-acetylamidophenyl]-2, 5-  
 dimethylpyrrrol-3, 4-dicarbonsäure-  
 ester  $C_{21}H_{26}O_5N_2$  1057.  
 2-Methyl-3-benzoylcamphepyrrrol 1457.  
 Methylcinnamylcamphepyrrrol 1457.  
 1, 5-Diphenyl-3-phenacylpyrrrolon  $C_{24}H_{19}O_2$  1182.  
 1, 3, 3, 5-Tetraphenylpyrrrolon  $C_{28}H_{21}ON$  1182.  
 $\alpha$ -Tetramethylpyrrrolin- $\beta$ -carbonsäure-  
 amid 1452.  
 Tetramethylpyrrrolincarbonmethylamid  $C_{10}H_{16}ON_2$  1451.  
 Tetramethylpyrrrolincarbonmethyl-  
 amid  $C_{11}H_{20}ON_2$  1451.  
 $\alpha$ -Tetramethylpyrrrolin- $\beta$ -carbonsäure-  
 dimethylamid 1452.  
 Tetramethylpyrrrolincarbonbenzylamid  $C_{16}H_{22}ON_2$  1451.  
 Tetramethylpyrrrolincarbonpiperidid 1451.  
 n-Alkylderivate des  $\alpha$ -Tetramethyl-  
 pyrrrolin- $\beta$ -carbonsäureamids 1451.  
 n-Methyl- $\alpha$ -tetramethylpyrrrolin-  
 $\beta$ -carbonsäureamid 1452.

N-Methyltetramethylpyrrolincarbon-methylamid 1451.  
 2-Methylcamphenpyrrolin  $C_{13}H_{21}N(?)$  1457.  
 2-Methyl-3-acetylcamphenpyrrolin  $C_{15}H_{23}ON$  1457.  
 2-Methylcamphenpyrrolin-3-carbonsäureester  $C_{16}H_{25}O_2N$  1457.  
 $\alpha$ -Jodmethyl-dimethylpyrrolidinammoniumjodid  $C_7H_{13}N_2$  1458.  
 $\alpha$ -Brommethyl-N-dimethylpyrrolidinammoniumchlorid  $C_7H_{13}NClBr$  1454.  
 $\alpha$ -Brommethyl-N-dimethylpyrrolidinammoniumjodid  $C_7H_{13}NBrJ$  1454.  
 Salze des  $\alpha$ -Methylen-N-dimethylpyrrolidinammoniumhydroxyds 1454.  
 Dimethyl- $\alpha$ -methylpyrrolidinammoniumjodid  $C_7H_{13}NJ$  1454.  
 Dimethyl- $\alpha$ -methylpyrrolidinammoniumplatinchlorid  $C_{14}H_{22}N_2PtCl_4$  1454.  
 Dimethyl- $\alpha$ -methylpyrrolidinammoniumgoldchlorid  $C_7H_{13}NAuCl_4$  1454.  
 Trimethylpyrrolidinammoniumchlorplatinat  $C_{14}H_{22}N_2PtCl_6$  932.  
 N-Methyl- $\alpha$ -methylpyrrolidin 1454.  
 Pyrrolidincarbon-säure  $C_5H_9O_2N$  873, 1455.  
 Phenylcyanat-Pyrrolidincarbon-säure  $C_{12}H_{14}N_2O_2$  873.  
 Anhydrid der Phenylcyanatpyrrolidincarbon-säure  $C_{12}H_{12}N_2O_2$  873.  
 N-Methylpyrrolidincarbon-säure 1455.  
 Methylpyrrolidinmonocarbon-säureester 1455.  
 $\alpha$ -Tetramethylpyrrolidin- $\beta$ -carbonsäureamid 1453.  
 n-Alkylderivate der  $\alpha$ -Tetramethylpyrrolidin- $\beta$ -carbonsäureamide 1453.  
 Diamid der  $\alpha_1\alpha_1$ -Pyrrolidindicarbon-säure 1455.  
 N-Methylpyrrolidin- $\alpha_1\alpha_1$ -dicarbon-säureester 1455.  
 Pyrrolidone 869, 1455, 1456.  
 Quecksilberpyrrolidon  $C_5H_9O_2N_2Hg$  1456.  
 Brompyrrolidon  $C_4H_7ONBr$  1456.  
 Äthylpyrrolidon  $C_6H_{11}ON$  1456.  
 Isopropylpyrrolidon  $C_7H_{13}ON$  1456.  
 Acetylpyrrolidon  $C_6H_9O_2N$  1456.  
 2-Methyl-3-oxyäthylcamphenpyrrolidin. Base A  $C_{15}H_{27}ON$  1457.  
 2-Methylcamphenpyrrolidincarbon-säureester 1457.  
 p-Tolylpyrrolidon  $C_{11}H_{13}ON$  1456.

### Indolgruppe.

Dihydroisindol  $C_8H_7N$  1459.  
 Nitrodihydroisindol 1459.

Nitrosamin des 4-Nitrodihydroisindols  $C_8H_7O_2N_2$  1459.  
 4-Amidodihydroisindol  $C_8H_9N_2$  1459.  
 Benzoyldihydroisindol  $C_{15}H_{13}ON$  1459.  
 Dihydroisindylallylthioharnstoff  $C_{13}H_{14}N_2S$  1459.  
 Propylendihydroisindylpseudothioharnstoff  $C_{12}H_{14}N_2S$  1459.  
 Dihydroisindylphenylthioharnstoff  $C_{13}H_{14}N_2S$  1459.  
 N-Methyldihydroisindol  $C_8H_9N$  1460.  
 Dimethyldihydroisindylumchlorid 1460.  
 Dimethyldihydroisindylumjodid  $C_{10}H_{14}NJ$  1460.  
 Jodmethylat des N-Äthyldihydroisindols 533.  
 N- $\gamma$ -Methoxypropyldihydroisindol  $C_{13}H_{17}ON$  1460.  
 o- und p-Nitrobenzyldihydroisindol  $C_{15}H_{14}O_2N_2$  1460.  
 o-Amidobenzyldihydroisindol  $C_{13}H_{14}N_2$  1460.  
 N-m-Tolyläthyldihydroisindol  $C_{17}H_{19}N$  1003.  
 N- $\gamma$ -Phenoxypropyldihydroisindol  $C_{17}H_{19}ON$  1460.  
 $\beta$ -Äthyl- $\beta$ -N-dimethyl- $\alpha$ -methylenindolin 1462.  
 $\beta$ -Äthyl- $\beta$ -N-dimethylmethylenindolin-jodhydrat  $C_{15}H_{19}NJ$  1462.  
 $\beta$ - $\beta$ -N-Trimethylisopropylidenindolin 1462.  
 Jodhydrat des  $\beta$ - $\beta$ -N-Trimethyläthylidenindolins 1462.  
 Indolenin  $C_{12}H_{13}N$  1462.  
 $\alpha$ -Äthyl- $\beta$ - $\beta$ -dimethylindolenin 1462, 1463.  
 $\beta$ -Äthyl- $\beta$ - $\alpha$ -methylindolenin 1463.  
 $\beta$ -Äthyl- $\beta$ - $\alpha$ -dimethylindolenin  $C_{12}H_{13}N$  1462, 1463.  
 Nitroisindole 1458.  
 $\beta$ -Nitroisindole 1458.  
 $\alpha$ -Methylketol 1460.  
 Methylen-di- $\alpha$ -methylketol 1460.  
 Isopropyliden-di- $\alpha$ -methylketol 1460.  
 Acetessigester-di- $\alpha$ -methylketol 1461.  
 Isopropylbenzyliden-di- $\alpha$ -methylketol 1460.  
 o-Nitrobenzyliden-di- $\alpha$ -methylketol 1460.  
 p-Nitrobenzyliden-di- $\alpha$ -methylketol 1460.  
 p-Methoxybenzyliden-di- $\alpha$ -methylketol 1460.  
 o-Oxybenzyliden-di- $\alpha$ -methylketol 1460.  
 Anilidokohlensäurederivat des  $\alpha$ -Methylketols 1461.  
 Mononitro- $\alpha$ -methylketol 1461.  
 Methylen-di-mononitro- $\alpha$ -methylketol 1461.

Dinitro- $\alpha$ -methylketol 1461.  
 Amidomethylketol  $C_9H_{10}N$  1461.  
 Acetylamido- $\alpha$ -methylketol 1461.  
 $\alpha$ -Methylketylphenylharnstoff 1461.  
 $\alpha$ -Methylketylphenylthioharnstoff 1461.  
 $\beta$ -Nitromethylindol  $C_8H_8O_2N_2$  1458.  
 $\alpha\beta$ -Dimethylindol 1463.  
 $\alpha$ -Äthyl- $\beta$ -methylindol 1461, 1462, 1463.  
 $\beta$ -Äthyl- $\alpha$ -methylindol 1463.  
 $\alpha$ -Isopropyl- $\beta$ -methylindol 1462.  
 $\beta$ -Nitrosophenylindol 1458.  
 Nitrophenylindol  $C_{14}H_{10}O_2N_2$  1458.  
 Äthyläther des Mononitrophenylindols  
 $C_{16}H_{14}O_2N_2$  1458.  
 Dinitrophenylindol  $C_{14}H_8O_4N_2$  1458.  
 Äthyläther des Dinitrophenylindols  
 $C_{16}H_{10}O_4N_2$  1458, 1459.  
 Na-Salze des Oxindols 1140.  
 Indoxyl 1892.  
 Monacetylindoxyl 1463.  
 Diacetylindoxyl 1463, 1464.  
 Indoxylmethylketon 1463.  
 Indoxylsäureester 1463.  
 Indoxylsäureanilid der Phenylglycin-  
 o-carbonsäure  $C_{15}H_{12}O_4N_2$  1150.  
 Methylester der Indoxylesteressigsäure  
 $C_{15}H_{11}O_5N$  1148.  
 Diacetylindoxyl-p-carbonsäure 1464.  
 Dimethyldihydroxyoxindoldicarbon-  
 säuredimethylester  $C_{12}H_{11}O_7N$  1217.  
 Isatin 1464.  
 $\alpha$ -Isatinanilid 1464, 1465.  
 Isatosäure 1148.  
 Isatosäureanhydrid 1147, 1148.  
 Isoindileucin 559.  
 Indigo 933, 1391, 1464, 1465, 1466,  
 1467, 1468, 1469.  
 Indigoblau 1466.  
 Indigocarmin 601.  
 Indigorot 1469.  
 Indigoweiß 1467.  
 Indigosulfosäure 1465.  
 Indigotin 1466.  
 Diäthylester der Indigosulfosäure  
 1465.  
 Chlorindigo 1469, 1470.  
 Chlorindigoweiß 1470.  
 p-Dimethylindigo  $C_{18}H_{14}O_2N_2$  1252.  
 Carbazol 1083.  
 Carbazolkalium 954.  
 Additionsprod. von Pikrylchlorid an  
 Carbazol  $C_{24}H_{18}O_2N_7Cl_2$  1084.  
 Tetrahydrocarbazol 1470.  
 Äthylloxnaphtindolchinon  $C_{14}H_{11}O_2N$   
 1283.  
 Benzyloxy- $\alpha$ -naphtindolchinon  
 $C_{19}H_{13}O_2N$  1283.  
 Na-Salz des Äthyl- $\alpha$ -naphtindolinon-  
 chinoncarbonsäureäthylesters  
 $C_{17}H_{14}O_3NNa$  1282.

$C_{24}H_{22}O_{10}N_2Cu$  1282.  
 Äthylmethylnaphtindolchinoncarbon-  
 säureäthylamid  $C_{25}H_{18}O_3N_2$  1283.  
 Äthylaminsalz des Äthyl- $\alpha$ -naphtin-  
 dolinonchinoncarbonsäureäthylesters  
 $C_{19}H_{22}O_3N_2$  1282.  
 Benzyloxy- $\alpha$ -naphtindolchinoncarbon-  
 säureäthylester  $C_{22}H_{17}O_3N$  1283.

## Pyrazolgruppe.

Pyrazol 716.  
 Pyrazolindimethylenpikrylacetat 1473.  
 5-Methylpyrazolin-4, 5-dicarbonssäure  
 1475.  
 1-Phenyl-3-methylpyrazolin 1479.  
 4-Phenylpyrazolin-5-carbonsäure-  
 methylester  $C_{11}H_{10}O_4N_2$  1473.  
 3 (5)-Dipyrazyläthan  $C_9H_{10}N_4$  716.  
 3 (5)-Dipyrazyläthan-3 (5)-dicarbon-  
 säure  $C_{10}H_{10}O_4N_4$  716.  
 3 (5)-Dipyrazyläthan-3 (5)-dicarbon-  
 säureester  $C_{14}H_{18}N_4O_4$  716.  
 Pyrazoldimethylenindinitrophenol 1474.  
 4-Hydroxypyrazol 1471, 1472.  
 Dibenzoyl-4-hydroxypyrazol 1472.  
 1-Methyl-4-hydroxypyrazol 1472.  
 Jodmethylat des 1-Methyl-4-hydroxy-  
 pyrazols 1472.  
 1-Methyl-4-benzoylhydroxypyrazol  
 $C_{11}H_{10}O_3N_2$  1472.  
 3 (5)-Pyrazolcarbonsäure  $C_4H_4O_2N_2$   
 1473.  
 4-Hydroxypyrazol-3-carbonsäure 1472.  
 Monobenzoylhydroxypyrazolcarbon-  
 säure 1472.  
 Tribenzoylhydroxypyrazolcarbonsäure  
 1472.  
 Pyrazol-3-5-dicarbonssäure 716.  
 4-Methylpyrazol  $C_4H_6N_2$  1475.  
 4-Methylpyrazol-5-carbonsäuren 1474.  
 4-Methylpyrazol-3 (5)-carbonsäure  
 $C_5H_6O_2N_2$  1475.  
 4-Methylpyrazol-3 (5)-carbonsäure-  
 methylester  $C_6H_8O_3N_2$  1475.  
 3 (5)-Methylpyrazol-4-carbonsäure 1475.  
 4, 5-Pyrazoldicarbonssäure 1473.  
 Bis-3-methylpyrazolon 1450.  
 Pyrazolon aus Hydroxybrenzweinsäure  
 625.  
 1-Phenyl-5-methylpyrazolin  $C_{10}H_{12}N_2$   
 1640.  
 Phenylmethylpyrazolinchlorhydrat  
 $C_{10}H_{11}N_2Cl_2$  1640.  
 Methylphenylpyrazolindibromid  
 $C_{10}H_{12}N_2Br_2$  1640.  
 1-Phenyl-4-chlorpyrazol  $C_6H_7N_2Cl$   
 1473.  
 1-Phenyl-4-hydroxypyrazol 1473.

- 1-Phenyl-4-benzoylhydroxypyrazol  
 $C_{16}H_{12}O_2N_2$  1473.
- 1-Phenyl-4-hydroxypyrazol-3-carbon-  
 säure 1472.
- Anhydrid des Phenylhydroxypyrazols  
 und seiner Carbonsäure 1473.
- Indogenide der Pyrazolreihe 1483.
- 4-Phenylpyrazol 1473.
- 4-Phenylpyrazol-3 (5)-carbonsäure  
 $C_{10}H_8O_2N_2$  1473.
- 4-Phenylpyrazol-5-carbonsäuremethyl-  
 ester  $C_{11}H_{10}O_2N_2$  1473.
- p-Nitrophenylpyrazoloncarbonsäure  
 1626.
- 1-Amidophenylpyrazolon-3-carbonsäure  
 1628.
- 1-Carbamido-3-phenyl-5-pyrazolon 1180.
- Phenylmethylpyrazol  $C_{10}H_{10}N_2$  1477.
- Isopyrazolderivate 1480.
- 1-Phenyl-3-methylisopyrazol 1481.
- 1-Phenyl-5-methyl-5-chlorpyrazol 1475.
- Chlormethylat des 1-Phenyl-3-methyl-  
 5-chlorpyrazols (Antipyrinchlorid)  
 1475.
- 1-Phenyl-3-methyl-4-brompyrazol 1477.
- 1-Phenyl-3-methyl-5-brompyrazol 1477.
- Chlormethylat vom Phenylmethyl-  
 brompyrazol  $C_{11}H_{12}N_2BrCl$  1477.
- Brommethylat vom Phenylmethyl-  
 brompyrazol  $C_{11}H_{12}N_2Br_2$  1477.
- Jodmethylat vom Phenylmethylbrom-  
 pyrazol  $C_{11}H_{12}N_2BrJ$  1477.
- Bromid vom Phenylmethylbrompyrazol  
 $C_{11}H_{12}N_2Br_2$  1477.
- Mononitroderivat des Phenylmethyl-  
 brompyrazols 1477.
- 1-Phenyl-3-methyl-5-chlor-5-brom-  
 pyrazol 1475.
- 1-Phenyl-3-methyl-4, 5-dibrompyrazol  
 1477.
- 1-Phenyl-3-methyl-5-pyrazolon 1483.
- 4'-Oxy-1-phenyl-3-methyl-4-benzyliden-  
 5-pyrazolon 1484.
- Anisolphenylmethylpyrazolon 1483.
- 4'-Methoxy-1-phenyl-3-methyl-4-ben-  
 zyliden-5-pyrazolon  $C_{18}H_{16}O_2N_2$   
 1484.
- 2'-Äthoxy-1-phenyl-3-methyl-4-benzyl-  
 iden-5-pyrazolon 1483.
- 3'-Äthoxy-1-phenyl-3-methyl-4-benzyl-  
 iden-5-pyrazolon 1483.
- 4'-Äthoxy-1-phenyl-3-methyl-4-benzyl-  
 iden-5-pyrazolon 1483.
- (3', 4')-Dioxybenzal-1-phenyl-3-methyl-  
 5-pyrazolon-3'-methyläther  
 $C_{18}H_{16}O_3N_2$  1484.
- (3' 4')-Dioxybenzal-bis-1-phenyl-3-  
 methyl-5-pyrazolon-3'-methyläther  
 1484.
- (3' 4')-Dioxybenzal-1-phenyl-3-methyl-  
 5-pyrazolon-(3' 4')-methyläther  
 $C_{18}H_{14}O_3N_2$  1484.
- (3', 4')-Dioxybenzal-bis-1-phenyl-3-  
 methyl-5-pyrazolon-(3', 4')-methyl-  
 äther 1484.
- Furfuralphenylmethylpyrazolon 1484.
- Furfural-bis-phenylmethylpyrazolon  
 $C_{22}H_{20}O_4N_2$  1484.
- Pyrazolon  $C_{10}H_8O_2N_2$  1476.
- $\alpha$ -Naphtochinonbisphenylmethylpyra-  
 zolon  $C_{20}H_{18}O_4N_2$  1282.
- 1-Phenyl-5-pyrazolon-3-monocarbon-  
 säure  $C_{10}H_8O_3N_2$  692, 705.
- Phenylmethylpyrazoldicarbonsäure  
 1480.
- 1-Phenyl-5-methylpyrazol-3, 4-dicarbon-  
 säureester 1480.
- 1-Phenyl-4-methyl-3-pyrazolon 1483.
- 4-Benzyliden-bis-1-phenyl-4-methyl-  
 pyrazolon  $C_{27}H_{24}O_2N_4$  1483.
- 1-Phenyl-2-acetyl-4-methyl-3-pyrazolon  
 $C_{12}H_{12}O_2N_2$  1483.
- Nitro-1-phenyl-4-methyl-3-pyrazolon  
 $C_{10}H_8O_3N_2$  1483.
- 1-Phenyl-4-methyl-5-pyrazolon 1482,  
 1483.
- 1-Phenyl-4-methyl-4-brom-5-pyrazolon  
 $C_{10}H_8ON_2Br$  1483.
- 1-Phenyl-5-methylpyrazol 1481.
- Antipyrin 1484, 1485, 1486, 1488.
- Chlorquecksilberverb. des Antipyrins  
 1485.
- Diantipyrinmethan (Formopyrin) 1487.
- Formopyrinchlorhydrat 1488.
- Methyldiantipyrinchlorhydrat  
 $C_{22}H_{24}O_2N_4 \cdot 2HCl + 3H_2O$  1488.
- Tetrajodformopyrin 1487.
- Salipyrin 1486.
- Hypnal (Antipyrin + Chloralhydrat)  
 1486.
- Monobromantipyrin 1478.
- H Cl-Monobromantipyrin 1478.
- Ferrocyanwasserstoffsäures Monobrom-  
 antipyrin 1478.
- Jodantipyrin  $C_{11}H_{11}ON_2J$  1486.
- Amidoantipyrin 1485.
- Pyramidon (Dimethylamidoantipyrin)  
 1485.
- 4-Dimethylamidophenyldimethylpyr-  
 azolon 1488.
- Dimethylamidophenyldimethylpyr-  
 azolonmethyljodid 1488.
- Thioantipyrin 1487.
- Thiopyrin  $C_{10}H_{12}N_2S$  1487.
- 1-Phenyl-5-methylpyrazol-4-carbon-  
 säure 1481.
- Antipyrinchlorcarbonyl 1488.
- Antipyrin-Bz-p-carbonsäure 1479, 1480.
- 1-Phenyl-3-methyl-5-chlorpyrazol-Bz-p-  
 carbonsäure 1479.
- Phenylmethylchlorpyrazol-Bz-carbon-  
 säurechlorid  $C_{11}H_8ON_2Cl_2$  1480.
- Phenylmethylchlorpyrazol-Bz-carbon-  
 säureäthylester  $C_{13}H_{12}O_2N_2Cl$  1480.

1-Phenyl-3-methyl-4-brom-5-chlorpyrazol-Bz-carbonsäure 1480.  
 Phenylmethylisopyrazoldicarbonsäure 1481.  
 1-Phenyl-3-methyl-(isopyrazol)-4, 5-dicarbonssäureester 1480.  
 Phenylidimethylpyrazollessigsäureäthylester 795.  
 Phenylidäthylpyrazolon 1488.  
 1-Phenyl-3-furylpyrazolon  $C_{13}H_{10}O_2N_2$  1442.  
 1-Bromphenyl-3-methylpyrazol 1478.  
 Jodmethylat des 1-Bromphenyl-3-methylpyrazol 1478.  
 1-p-Bromphenyl-3-methyl-5-chlorpyrazol 1477, 1478.  
 Bromphenylmethyldichlorpyrazol 1478.  
 1-Bromphenyl-3-methyl-4-brompyrazol 1478.  
 1-p-Bromphenyl-3-methyl-5-brompyrazol 1478.  
 1-Bromphenyl-3-methyl-4-brom-5-chlorpyrazol 1478.  
 Bromphenylmethyldibrompyrazol 1478.  
 Mononitrobromphenylmethylchlorpyrazol 1478.  
 p-Bromphenylmethylpyrazolon  $C_{14}H_9N_3OBr$  1477.  
 1-o-Nitrophenyl-3-methyl-5-chlorpyrazol 1476.  
 1-m-Nitrophenyl-3-methyl-5-chlorpyrazol 1476.  
 1-p-Nitrophenyl-3-methyl-5-chlorpyrazol 1476.  
 1-Nitrophenyl-3-methyl-4-brom-5-chlorpyrazol 1478.  
 1-Dinitrophenyl-3-methyl-5-chlorpyrazol 1477.  
 1-p-Amidophenyl-3-methyl-5-chlorpyrazol 1477.  
 1-p-Acetylamidophenyl-3-methyl-5-chlorpyrazol 1477.  
 1-p-Oxyphenyl-3-methyl-5-chlorpyrazol 1477.  
 p-Tolylmethylpyrazol 1479.  
 p-Tolylmethylchlorpyrazol  $C_{11}H_{11}N_2Cl$  1479.  
 1-p-Tolyl-3-methyl-4-brom-5-chlorpyrazol 1479.  
 Tolpyrin 1479, 1485.  
 Pt-Cl<sub>4</sub>-Doppelsalz des Tolpyrins  $C_{22}H_{24}N_4Cl_4 + 2H_2O$  1479.  
 Pikrat des Tolpyrins  $C_{18}H_{16}O_7N_4Cl$  1479.  
 Chlormethylat des Tolpyrins  $C_{18}H_{14}N_4Cl_2 + H_2O$  1479.  
 Brommethylat des Tolpyrins  $C_{18}H_{14}N_4BrCl$  1479.  
 Jodmethylat des Tolpyrins  $C_{18}H_{14}N_4ClJ$  1479.

1-p-Tolyl-5-methyl-[pyrazol]-p  $C_{11}H_{12}N_2$  1481.  
 1-p-Tolyl-5-methyl-[pyrazol]-4-monocarbonsäure  $C_{12}H_{12}O_2N_2$  1481.  
 1-p-Tolyl-5-methyl-[pyrazol]-3, 4-dicarbonssäure  $C_{12}H_{10}O_4N_2$  1481.  
 1-p-Tolyl-5-methyl-[pyrazol]-3, 4-dicarbonssäureester 1481.  
 1-p-Methylbenzyl-3-methyl-5-pyrazolon 1644.  
 1-β-Naphtyl-5-methylpyrazol  $C_{14}H_{12}N_2$  1482.  
 1-β-Naphtyl-5-methyl-[pyrazol]-3, 4-dicarbonssäure  $C_{16}H_{12}O_4N_2$  1482.  
 1-β-Naphtyl-5-methyl-[pyrazol]-3, 4-dicarbonssäureester 1482.  
 Pyrazol des Dithiobenzoylacetons 1482.  
 Pyrazolderivate aus Azokombinationen des Diacetbernsteinsäureesters 1481.

## Imidazol oder Glyoxalin- gruppe.

Glyoxalinderivate 1489, 1490.  
 Glyoxalinrot 1575.  
 Diphenyliminotetrahydroglyoxalin  $C_{15}H_{15}N_2$  1034.  
 2-Phenyl-4:5-cis-diphenyl-4:5-dihydroimidazol (Amarin) 1491, 1492, 1496, 1498.  
 Chloroplatinat des Amarinhydrochlorats  $C_{25}H_{28}N_4PtCl_6 \cdot 2H_2O$  1493.  
 Benzoylamarin 1495.  
 Dimethylamaroniumjodid 1495.  
 Diäthylamaroniumjodid 1495.  
 Dibenzylamaroniumchlorid 1493.  
 Dibenzylamaroniumnitrat  $C_{25}H_{28}N_4O_6$  1493.  
 Dibenzylamaroniumchloriddichromat  $[C_{21}H_{17}(C_7H_7)_2N_2Cl]_2 \cdot H_2Cr_2O_7$  1493.  
 Isomarin 1491, 1493, 1495, 1497, 1498.  
 Lophin 1494.  
 Dibenzyllophoniumchlorid 1493.  
 Chlorplatinat des Dibenzyllophoniumchlorids  $[C_{21}H_{15}(C_7H_7)_2N_2Cl]_2PtCl_4$  1493.  
 Histidin 1667.  
 Histidindichlorid 883.  
 Benzoglyoxalinchlorid  $C_7H_5N_2Cl$  1042.  
 Äthylidenoxanilid 1490.  
 Vinylidenoxanilid 1489, 1490.  
 Bromvinylidenoxanilid 1490.  
 Methylvinylidenoxanilid 1490.  
 Dimethylvinylidenoxanilid 1490.  
 Äthyliden-p-oxaltoluid 1490.  
 Vinyliden-p-oxaltoluid 1490.  
 Bromvinyliden-β-oxaltoluid 1490.  
 Bromäthenyl-p-tolylamin  $C_{16}H_{17}N_2Br$  1490.

Diimidazol  $C_{17}H_{15}N_4 \cdot H_2O$  1000, 1001.  
 Dimethylimidazol  $C_{17}H_{15}N_4O$  1001.  
 Di-m-äthylimidazol  $C_{19}H_{19}N_4$  1001.  
 $\alpha$ -p-Amidophenylbenzimidazol 1500.  
 N- $\alpha$ -2-Trimethyl-1-acetyl-amidobenzimidazol  $C_{15}H_{15}ON_2 + H_2O$  1011.  
 N- $\alpha$ -2-Trimethyl-3-acetylamidobenzimidazol 1009, 1010.  
 p-Toluilin (Tritolylglyoxalin)  $C_{11}H_{11}N_2$  1155.  
 Amidonaphtimidazole 1499.  
 $\alpha$ , $\beta$ -Amido- $\mu$ -methyl- $\alpha$ ,  $\beta$ -naphtimidazol  $C_{15}H_{11}N_3$  1498, 1499.  
 Amidomethylnaphtimidazolsulfosäure 1498.

## Oxazol- und Thiazolgruppe.

Oxazoline 1500, 1511.  
 $\beta$ - $\gamma$ -Dimethyl- $\mu$ -phenyloxazolin  $C_{11}H_{15}NO$  885.  
 $\alpha$ -Naphtyloxalin  $C_{15}H_{11}ON$  1501.  
 $\alpha$ -Naphtyl- $\beta$ -methyloxalin 1501.  
 $\beta$ -Naphtyloxalin  $C_{15}H_{11}ON$  1501.  
 $\beta$ -Naphtyl- $\beta$ -Methyloxazolin  $C_{14}H_{13}ON$  1501.  
 Isoxazol  $C_6H_5ON$  578.  
 Phenylisoxazol  $C_6H_7O_2N$  531.  
 5-Phenyl-3-isoxazon 1161.  
 Benzazole 1499.  
 $\alpha$ -p-Amidophenylbenzoxazol 1500.  
 $\alpha$ -Methylbenz-4, 3-oxazolcarbonsäure-Äthylester  $C_{11}H_{11}O_3N$  1172.  
 $\alpha$ -Isopropylbenz-4, 5-oxazolcarbonsäure-Äthylester  $C_{15}H_{15}O_3N$  1172.  
 $\alpha$ -Phenylbenz-4, 3-oxazolcarbonsäure-Methylester  $C_{15}H_{11}O_3N$  1172.  
 Oxazol des Dithiobenzoylacetons 1482.  
 $\alpha$ - $\gamma$ -Methoxyphenylphenylisoxazol  $C_{16}H_{13}O_2N$  1267.  
 Isomeres Methoxyphenylphenylisoxazol  $C_{16}H_{13}O_2N$  1267.  
 $\alpha$ -Äthoxy- $\alpha$ -phenylimido- $\beta'$ -phenyloxibiazolin  $C_{15}H_{13}O_2N_2$  1039.  
 $\alpha$ -Benzylmercapto- $\alpha'$ -phenylimido- $\beta'$ -phenyloxibiazolin  $C_{21}H_{17}ON_2S$  1039.  
 Thiazoline 1500.  
 $\beta$ - $\gamma$ -Dimethyl- $\mu$ -mercaptothiazolin  $C_5H_7NS$  885.  
 $\alpha$ - $\mu$ -Diketotetrahydrothiazol 1660.  
 N-Methyl- $\alpha$ - $\mu$ -diketotetrahydrothiazol 1660.  
 $\beta$ -Methyl- $\alpha$ - $\mu$ -diketotetrahydrothiazol 1660.  
 $\beta$ -Dimethyl- $\alpha$ - $\mu$ -diketotetrahydrothiazol 1660.  
 $\beta$ -Äthyl- $\alpha$ - $\mu$ -diketotetrahydrothiazol 1660.  
 N-Phenyl- $\alpha$ - $\mu$ -diketotetrahydrothiazol 1660.

N-Phenyl- $\alpha$ - $\mu$ -diketo- $\beta$ -methyltetrahydrothiazol 1660.  
 Äthoxyphenylthiobiazolon  $C_{10}H_{10}O_2N_2S$  1657, 1658.  
 p-Bromphenylthiazolin  $C_6H_5NSBr$  1501.  
 p-Bromphenyl- $\beta$ -methylthiazolin  $C_{10}H_{10}NSBr$  1501.  
 $\beta$ - $\gamma$ -Dimethyl- $\mu$ -phenylthiazolin  $C_{11}H_{13}NS$  865.  
 $\mu$ -o-Xylylthiazolin  $C_{11}H_{13}SN$  1187.  
 $\alpha$ -Methyl- $\mu$ -o-xylylthiazolin  $C_{12}H_{13}SN$  1188.  
 $\alpha$ -Naphtylthiazolin  $C_{15}H_{11}NS$  1500.  
 $\alpha$ -Naphtyl- $\beta$ -methylthiazolin  $C_{14}H_{13}NS$  1500.  
 $\beta$ -Naphtylthiazolin  $C_{15}H_{11}NS$  1500.  
 $\alpha$ -Naphtylpenthiazolin  $C_{14}H_{13}NS$  1501.  
 $\beta$ -Naphtylpenthiazolin  $C_{14}H_{13}NS$  1500.  
 Methylamidothiazolcarbonsäureester 872.  
 Thiazylverb.  $C_{11}H_{14}O_3N_2S$  712.  
 $\alpha$ -p-Amidophenylbenzthiazol 1500.

## Triazolgruppe.

Imidotriazol 1508.  
 1, 5-Diphenyl-3-imidotriazol 1509.  
 1-Phenyl-3-imidotriazolinchlorhydrat 1508.  
 1-Phenyl-3-imido-5-methyltriazolin 1508.  
 1-Phenyl-3-imido-5-methyltriazolin-chloroplatinat  $C_{15}H_{12}N_4Cl_2Pt$  1508.  
 1-p-Tolyl-3-imidotriazol 1508.  
 Triazole 1627.  
 Pyrro-(a, b)-diazolmonocarbonsäure  $C_6H_5O_2N_2$  1276.  
 Pyrro-(a, b)-diazoldicarbonsäure (Azimidoäthylendicarbonsäure)  $C_4H_4O_4N_2$  1276, 1502.  
 $\alpha$ - $\beta$ -Dichloräthylenpyrro-(a, b)-diazolcarbonsäure  $C_4H_2O_2N_2Cl_2$  1277.  
 Trichloracetylpyrro-(a, b)-diazol  $C_4H_2ON_2Cl_3$  1276.  
 Trichloracetylpyrro-(a, b)-diazolcarbonsäure  $C_4H_2O_3N_2Cl_3$  1275.  
 Trichloracetylpyrro-(a, b)-diazolcarbonsäure (Trichloracetylazimidoäthylen-carbonsäure)  $C_6H_2O_3N_2Cl_3 + 3H_2O$  1276.  
 Phenylazimidoäthylendicarbonsäure  $C_{10}H_7O_4N_2$  1503.  
 n-Phenylimino-1, 2-diazol-3-dichlor-methyl-4-dichloräthylen  $C_{11}H_7N_2Cl_4$  1503.  
 $\alpha$ - $\delta$ -Diketomonocarbonsäure  $C_{12}H_7O_4N_2Cl_2$  1503.  
 Methylphenyl-n-phenylosotriazol  $C_{13}H_{12}N_2$  1507.

Methylphenyl-p-jod-n-phenylosotriazol  
 $C_{15}H_{12}N_2J$  1507.  
 Dinitromethylphenylosotriazol  
 $C_{15}H_{11}O_4N_5$  1507.  
 Tetranitromethylphenylosotriazol  
 $C_{15}H_8O_6N_7$  1507.  
 2-Methyl-3-phenyl-n-phenyl-1, 2-oxy-  
 pyrro-1, 4-diazol  $C_{18}H_{15}ON_3$  1506.  
 Dinitromethylphenyl-1, 2-oxy-pyrro-  
 1, 4-diazol  $C_{15}H_{11}O_4N_5$  1507.  
 Triphenylosotriazol  $C_{30}H_{15}N_3$  1507.  
 Hexanitrotriphenylosotriazol  $C_{30}H_6O_{12}N_6$   
 1507.  
 Triphenyl-1, 2-oxy-pyrro-1, 4-diazol  
 $C_{30}H_{15}ON_3$  1507.  
 Azimidole 1501.  
 Azimidobenzol 1274.  
 Benzazimidol 1502.  
 n-Phenylimino-1, 2-diazol 1503.  
 Toluolazimidol 1502.  
 Azimidonitrobenzol 1274.  
 Azimidoamidobenzol  $C_8H_6N_4$  1274.  
 Chlorhydrat des Azimidoamidobenzols  
 $C_8H_6N_4 \cdot 2HCl$  1274.  
 Monoacetylazimidoamidobenzol 1274.  
 Diacetylazimidoamidobenzol  $C_{10}H_{10}O_2N_4$   
 1274.  
 Azimidodichlorphenol  $C_6H_3N_2Cl_2O$   
 $+ H_2O$  1275.  
 Azimidotrichlorphenol  $C_6H_2ON_3Cl_3$   
 $+ H_2O$  1274, 1276.  
 Azimidodichlor-o-chinon  $C_6H_2O_2N_2Cl_2$   
 1275, 1276.  
 Dichlorketocarbonsäure  $C_6H_3O_2N_2Cl_2$   
 $+ H_2O$  1276.  
 Azimidotetrachlorketodihydrobenzol  
 (Azimidotrichloroxyketodihydro-  
 benzol)  $C_6H_4O_2N_2Cl_4$  1274, 1276.  
 Tetrachlorketosäure  $C_6H_3O_2N_2Cl_4$   
 $+ H_2O$  1277.  
 Azimidodichlorbrenzkatechin  
 $C_8H_5O_2N_2Cl_2$  1274, 1275.  
 Azimido-monochloroxy-p-chinon  
 $C_8H_5O_2N_2Cl$  1275, 1276.  
 Azimidoanilidomonochloroxy-p-chinon  
 $C_{12}H_7O_2N_4Cl$  1275.  
 Azimidodioxy-p-chinon  $C_8H_5O_4N_2 + H_2O$   
 1276.  
 Azimidotetraketotetrahydrobenzol  
 $C_6H_4O_4N_4 + 2H_2O$  1275, 1276.  
 Phenylazimidobenzol 1502.  
 Phenylazimidonitrobenzol  $C_{12}H_8O_2N_4$   
 1503.  
 Phenylazimidoamidobenzol  $C_{12}H_{10}N_4$   
 1503.  
 Phenylazimidodichlorphenol  
 $C_{12}H_7ON_2Cl_2$  1502, 1503.  
 Phenylazimidotrichlorphenol  
 $C_{12}H_6ON_3Cl_3$  1502, 1503.

Phenylazimidotetrachlorketodihydro-  
 benzol  $C_{12}H_5ON_2Cl_4$  1503.  
 Phenylazimidopentachlorketotetra-  
 hydrobenzol  $C_{12}H_2ON_2Cl_5$  1502, 1503.  
 Phenylazimidodichlor-o-chinon  
 $C_{12}H_5O_2N_2Cl_2$  1502, 1503.  
 Azin des Phenylazimidodichlor-o-  
 chinons  $C_{12}H_5N_2Cl_2$  1503.  
 Phenylazimidoanilidodichloroxychinon  
 $C_{24}H_{15}O_2N_5Cl$  1503.  
 Phenylazimidomonochlorbrenzkatechin  
 $C_{12}H_5O_2N_2Cl$  1503.  
 Phenylazimidodichlorbrenzkatechin  
 $C_{12}H_5O_2N_2Cl_2$  1503.  
 Phenylazimidomonochloroxy-p-chinon  
 $C_{12}H_5O_2N_2Cl$  1502, 1503.  
 Phenylazimidodioxy-p-chinon  
 $C_{12}H_7O_4N_2 \cdot H_2O$  1503.  
 Phenylazimidotetraketotetrahydro-  
 benzol  $C_{12}H_5O_4N_4 \cdot 2H_2O$  1502, 1503.  
 Phenylazimidodichlortriketotetra-  
 hydrobenzol  $C_{12}H_4O_4N_2Cl_3$  1502,  
 1503.  
 Triazole 1595, 1596.  
 Freies 1, 2, 4-Triazol  $C_2H_3N_3$  914.  
 Triazolkupfer  $C_4H_4N_6Cu$  914.  
 Triazolchlorhydrat 914.  
 1, 2, 4-Triazolnitrat  $C_2H_3O_2N_4$  913.  
 Triazolnatriumnitrat  $C_2H_3O_2N_4Na$  913.  
 Triazolkupfernitrat  $C_2H_3O_2N_4Cu$  914.  
 Triazolsilbernitrat  $C_2H_3O_2N_4Ag$  913.  
 Triazolnitratsilbernitrat  $3C_2H_3N_3$   
 $\cdot HNO_3 \cdot 4AgNO_3$  913.  
 Triazolnitratsilberchlorid  $C_2H_3N_3$   
 $\cdot HNO_3 \cdot 2HgCl_2$  913.  
 Hydroxytriazol 1504.  
 Urazol 1047.  
 3, 5-Dimethyl-1, 2, 4-triazol  $C_7H_7N_3$   
 1596.  
 Dimethyltriazolnitrat  $C_4H_5O_2N_4$  1596.  
 3-Oxy-5-alkyltriazol-1-propionsäure  
 1505.  
 3-Oxy-5-methyltriazol-1-propionsäure  
 $C_8H_9O_3N_3$  1506.  
 3-Oxy-5-methyltriazol-1-propionsäure-  
 amid  $C_8H_{10}O_3N_4$  1506.  
 3-Oxy-5-methyltriazol-1-propionsäure-  
 äthylester  $C_8H_{13}O_3N_3$  1506.  
 3-Oxy-5-äthyltriazol-1-propionsäure  
 $C_7H_{11}O_3N_3$  1506.  
 3-Oxy-5-n-propyltriazol-1-propionsäure  
 $C_8H_{15}O_3N_3$  1506.  
 3-Oxy-5-i-propyltriazol-1-propionsäure  
 $C_8H_{15}O_3N_3$  1506.  
 3-Oxy-5-i-butyltriazol-1-propionsäure  
 $C_9H_{17}O_3N_3$  1506.  
 Phenylloxytriazole 1504.  
 c-Phenylhydroxytriazol  $C_8H_7ON_3$   
 1504.  
 1-Phenyl-5-oxytriazol  $C_8H_7ON_3$  1505.



Acetyl-1-phenyl-5-oxytriazol  $C_{11}H_9O_2N_3$  1505.  
 1-Phenyl-3,5-dioxytriazol (Phenylurazol)  $C_8H_7O_2N_3$  1505, 1597.  
 Monomethylphenylurazol  $C_9H_9O_2N_3$  1597.  
 Phenyl-3-äthoxy-5-triazolon 1048.  
 1-Phenyl-3-äthoxy-4-acetyl-5-sulfotriazol  $C_{15}H_{15}O_4N_3S$  1038.  
 1-Phenyl-3-äthoxy-4-benzoyl-5-sulfotriazol  $C_{17}H_{15}O_3N_3S$  1038.  
 4-Phenyl-5-anilidotriazol  $C_{14}H_{13}N_4$  1049.  
 c-m-Nitrophenylhydroxytriazol  $C_8H_6O_3N_4$  1504.  
 1-Phenyl-5-acitriazol-4-carbonsäureamid  $C_9H_9O_3N_4$  1505.  
 3-Methyl-4-phenyl-5-anilidotriazol  $C_{13}H_{14}N_4$  1049.  
 3-Methyl-4-o-tolyl-5-o-toluidotriazol  $C_{17}H_{18}N_4$  1050.  
 1-Phenyl-5-methyl-3-äthoxytriazol  $C_{11}H_{13}ON_3$  1142.  
 1-Phenyl-3-methyl-5-oxytriazol  $C_8H_9ON_3$  1505.  
 1-Phenyl-3-methyl-5-acitriazol-4-carbonsäureamid  $C_{10}H_{10}O_3N_4$  1505.  
 1-Phenyl-3-äthyl-5-oxytriazol  $C_{10}H_{11}ON_3$  1505.  
 Acetyl-1-phenyl-3-äthyl-5-oxytriazol  $C_{12}H_{13}O_3N_3$  1505.  
 1-Phenyl-3-äthyl-4-methyl-5-acitriazol  $C_{11}H_{13}ON_3$  1505.  
 1-Phenyl-3-äthyl-5-acitriazol-4-carbonsäureamid  $C_{11}H_{12}O_3N_4$  1505.  
 3-Oxy-5-phenyltriazol-1-propionsäure  $C_{11}H_{11}O_3N_3$  1505.  
 3-Oxy-5-phenyltriazol-1-propionsäureamid  $C_{11}H_{12}O_3N_4$  1506.  
 3-Oxy-5-phenyltriazol-1-propionsäure-äthylester  $C_{13}H_{15}O_3N_3$  1506.  
 3-Oxy-5-phenyltriazol-1-propionsäuremethylester (Enolform) 1506.  
 5-Phenyl-3-triazolon-1-propionsäuremethylester (Ketoform)  $C_{13}H_{15}O_3N_3$  1506.  
 3-Methoxy-5-phenyltriazol-1-propionsäureäthylester  $C_{14}H_{17}O_3N_3$  1506.  
 2-Oxymethyl-5-phenyl-3-triazolon-1-propionsäure  $C_{13}H_{15}O_4N_3 + H_2O$  1506.  
 4-p-Tolyl-5-p-toluidotriazol  $C_{16}H_{16}N_4$  1050.  
 c-Styrenylhydroxytriazol  $C_{10}H_9ON_3$  1504.  
 β-Oxy-5-styryl-triazol-1-propionsäure  $C_{13}H_{13}O_3N_3$  1506.  
 3-Methoxy-5-styryl-triazol-1-propionsäuremethylester  $C_{15}H_{17}O_3N_3$  1506.  
 3,5-Diphenyl-1,2,4-triazol  $C_{14}H_{11}N_3$   $H_2O$  1596.  
 3,4-Diphenyl-5-anilidotriazol  $C_{20}H_{16}N_4$  1050.

1,5-Diphenyl-3-triazolon 1142.  
 1,5-Diphenyl-3-äthoxytriazol  $C_{15}H_{15}ON_3$  1142.  
 1,4-Diphenyltriazolon-3-methylmercaptan 1039.  
 1-Phenyl-3-benzyl-5-oxytriazol  $C_{15}H_{15}ON_3$  1505.  
 Nitrat des Naphtriazols 1650.  
 Wasserhaltiges Naphtriazol 1650.  
 Naphtriazolylmercaptan 1650.  
 Methylnaphtriazolylmercaptan 1651.

## Biazolone, Thiodiazole, Tetrazolone.

3-Amino-5-biazolon-1-propionsäure-äthylester  $C_7H_{11}O_4N_3$  1508.  
 Thiobiazolone 1508.  
 3-Amino-5-thiobiazolon-1-propionsäure-äthylester  $C_7H_{11}O_3N_3S$  1506.  
 Oxybiazolone 1505.  
 1-Phenyl-3-methyloxybiazolon  $C_8H_9O_2N_3$  1505.  
 1-Phenyl-3-benzyloxybiazolon  $C_{13}H_{12}O_3N_3$  1505.  
 Phenylthiobiazolonmethylsulfid  $C_8H_9OS_2N_3$  1508.  
 p-Tolylthiobiazolonmethylsulfid  $C_{10}H_{10}OS_2N_3$  1508.  
 Diphenyldiazoxol  $C_{14}H_{10}ON_2$  1596.  
 Amidophenylthiodiazol  $C_8H_7N_3S$  1508.  
 Methylamidophenylthiodiazol  $C_9H_8N_3S$  1508.  
 Phenylamidophenylthiodiazol  $C_{14}H_{11}N_3S$  1508.  
 Phenyliminophenyltetrazolon  $C_{13}H_{11}N_4$  1050.  
 Acetylphenyliminophenyltetrazolon  $C_{15}H_{13}ON_4$  1050.  
 o-Tolylimino-o-tolyltetrazolon  $C_{13}H_{13}N_4$  1050.  
 p-Tolylimino-p-tolyltetrazolon  $C_{13}H_{13}N_4$  1050.  
 Naphtetrazol 1651.  
 Methylnaphtetrazol 1651.

## Pyrongruppe.

γ-Pyron 1515.  
 α-Pyron-α'-carbonsäure  $C_8H_4O_4$  697.  
 Dimethylpyron 1509, 1510, 1511.  
 Baryumsalz des Dimethylpyrons  $C_7H_6O_4BaO, 4H_2O$  1510.  
 Dimethylpyronperjodid  $C_{14}H_{17}O_4J_2$  1510.  
 Trimethylpyron  $C_9H_{10}O_2$  1510.  
 Tetramethylpyron  $C_8H_8O_2 \cdot H_2O$  1510.  
 Tetramethylpyronperjodid  $C_{18}H_{23}O_4J_2$  1510.  
 Dehydracetsäure 1241, 1509.

Comensäuremonothylester 1511.  
 Äthylcomensäure  $C_8H_8O_3$  1511.  
 Diäthylcomenat  $C_{10}H_{12}O_3 + H_2O$  1511.  
 Diphenyltetrahydropyronoxim 1512.  
 o-Dimethoxydiphenyltetrahydropyronoxim 1512.  
 o-Diäthoxydiphenyltetrahydropyronoxim 1512.  
 Bisphenyläthylentetrahydropyroncarbonsäure  $C_{22}H_{20}O_4$  1511.  
 Benzo- $\gamma$ -pyron 1069, 1070.  
 Chromon 1515.  
 $\beta$ -Methylchromon  $C_{10}H_8O_3$  1514.  
 $\beta$ -Methyl-2-oxychromon  $C_{10}H_8O_3$  1514, 1515.  
 $\beta$ -Methyl-3-oxypheno- $\gamma$ -pyron [ $\beta$ -Methyl-3-oxychromon]  $C_{10}H_8O_3$  1515.  
 $\beta$ -Methyl-2-acetoxychromon  $C_{12}H_{10}O_4$  1515.  
 $\beta$ -Methyl-3-äthoxychromon  $C_{12}H_{12}O_3$  1515.  
 Benzo- $\gamma$ -pyroncarbonsäure 1070.  
 Flavanone 1519.  
 Oxim des 2-Äthoxyflavanons  $C_{17}H_{17}O_5N$  1519.  
 2, 2'-Diäthoxyflavanon  $C_{19}H_{20}O_4$  1516.  
 2, 2'-Diäthoxybromflavanon  $C_{19}H_{19}O_4Br$  1516.  
 2, 3'-Diäthoxyflavanon  $C_{19}H_{20}O_4$  1516.  
 2, 3'-Diäthoxybromflavanon  $C_{19}H_{19}O_4Br$  1516.  
 Oxim des 2-Äthoxy-4'-methoxyflavanons  $C_{19}H_{19}O_4N$  1519.  
 2, 4'-Diäthoxy-3'-methoxyflavanon  $C_{20}H_{22}O_5$  1519.  
 2, 4'-Diäthoxy-3'-methoxybromflavanon  $C_{20}H_{21}O_5Br$  1519.  
 2-Äthoxy-3', 4'-methylendioxyflavanon  $C_{18}H_{16}O_5$  1519.  
 Flavon  $C_{15}H_{10}O_2$  1515, 1516.  
 2-Oxyflavon 1515.  
 4'-Oxyflavon  $C_{15}H_{10}O_3$  1516.  
 4'-Acetoxyflavon  $C_{17}H_{12}O_4$  1516.  
 4'-Äthoxyflavon  $C_{17}H_{14}O_3$  1516.  
 2, 2'-Dioxyflavon  $C_{15}H_{10}O_4$  1516.  
 2, 2'-Diacetoxyflavon  $C_{19}H_{14}O_6$  1516.  
 2, 2'-Diäthoxyflavon  $C_{19}H_{18}O_4$  1516.  
 2, 3'-Dioxyflavon  $C_{15}H_{10}O_4$  1516, 1517.  
 2, 3'-Diacetoxyflavon  $C_{19}H_{14}O_6$  1517.  
 2, 3'-Diäthoxyflavon  $C_{19}H_{18}O_4$  1516.  
 3, 3'-Dioxyflavon  $C_{15}H_{10}O_4 + H_2O$  1517.  
 3-Äthoxy-3'-oxyflavon  $C_{17}H_{14}O_4$  1517.  
 3, 3'-Diäthoxyflavon  $C_{19}H_{18}O_4$  1517.  
 1, 3, 4'-Trioxyflavon [Apigenin]  $C_{15}H_{10}O_3$  1365, 1387, 1517, 1518.  
 Mononitroapigenin  $C_{15}H_8O_7N$  1387.  
 Trinitroapigenin  $C_{15}H_7O_{11}N_3$  1388.  
 Tetranitroapigenin  $C_{15}H_5O_{13}N_4$  1387.  
 1, 3, 4'-Triacetoxyflavon  $C_{21}H_{16}O_8$  1518.

Apigenindimethyläther  $C_{17}H_{14}O_3$  1387, 1518.  
 3, 4'-Dimethoxy-1-oxyflavon  $C_{17}H_{14}O_3$  1518.  
 3, 4-Dimethoxy-1-acetoxyflavon  $C_{19}H_{16}O_6$  1518.  
 1, 3, 4'-Trimethoxyflavon  $C_{18}H_{16}O_5$  1518.  
 3, 4'-Diäthoxy-1-oxyflavon  $C_{19}H_{18}O_3$  1518.  
 3, 4'-Diäthoxy-1-acetoxyflavon  $C_{21}H_{20}O_6$  1518.  
 Apigetrin 1388.  
 Mononitroapigetrin  $C_{15}H_8O_7N$  1388.  
 2, 3', 4'-Trioxyflavon 1518.  
 2-Äthoxy-3', 4'-methylendioxyflavon  $C_{18}H_{14}O_5$  1519.  
 2, 3, 4'-Trioxyflavon  $C_{18}H_{16}O_5$  1519.  
 2, 4'-Diäthoxy-3-methoxyflavon  $C_{20}H_{20}O_5$  1519.  
 Luteolin (1, 3, 3', 4'-Tetraoxyflavon)  $C_{15}H_{10}O_6$  1364, 1365, 1388.  
 Na-Salz des Luteolins  $C_{15}H_9O_6Na$  1365.  
 K-Salz des Luteolins  $C_{15}H_9O_6K$  1365.  
 Tetraacetyluteolin  $C_{23}H_{18}O_{10}$  1364.  
 Luteolinmethyläther  $C_{16}H_{12}O_6$  1388.  
 Acetylmethyluteolin 1365.  
 Luteolindimethyläther  $C_{17}H_{14}O_6$  1365.  
 Luteolintrimethyläther  $C_{18}H_{16}O_6$  1365, 1388.  
 Acetyltrimethyluteolin 1388.  
 Methyluteolintrimethyläther  $C_{19}H_{18}O_6$  1365.  
 Acetylmethyluteolintrimethyläther  $C_{21}H_{20}O_7$  1365.  
 1, 3-Dimethoxy-3', 4'-methylendioxyflavon  $C_{18}H_{14}O_6$  1364.  
 Digitoflavon 1364.  
 Rhamnetin (Quercetinmonomethyläther) 1393.  
 Rhamnazin (Quercetindimethyläther) 1393.  
 Quercetintetramethyläther 1393.  
 Rhamnocitrin  $C_{15}H_{10}O_5$  1393, 1394.  
 $\beta$ -Rhamnocitrin  $C_{15}H_{10}O_5$  1393.  
 Rhamnolutin,  $C_{15}H_{10}O_5$  1393.  
 Rhamnochrysin  $C_{15}H_{12}O_7$  1393.  
 Emodin 1393.  
 Rhamnoemodin  $C_{15}H_{10}O_5$  1394.  
 Rhamnonigrin 1394.  
 Diäthyläsetol 1361.  
 Vitexin 1387.  
 Lotoflavin 1392.  
 Xanthon 1515.  
 Euxanthon 1520.  
 Euxanthinsäure 1519.  
 Xanthion  $C_{18}H_8SO$  1216.  
 Dithioxanthion (Thioxanthion)  $C_{18}H_8S_2$  1216.  
 Dithiodiphenylphthalid  $C_{20}H_{14}S_2$  1520.  
 Dithiofluoran  $C_{20}H_{12}OS_2$  1520.

## Pyridingruppe.

- Pyridin 482, 520, 521, 523, 992, 993, 1434, 1520, 1521, 1522, 1525, 1532, 1676.
- Isopyridine 1522.
- Pseudopyridine 1522.
- Isopseudopyridine 1522.
- Pyridintrithionat  $C_{10}H_{12}O_6N_2S_3$  1521.
- Pyridintetrathionat  $C_{10}H_{12}O_8N_2S_4$  1521.
- Verb. des Diacetyldioxims mit Pyridin  $C_8H_8O_2N_2 + 2 C_2H_5N$  1266.
- Verb. von  $\beta$ -Benzildioxim mit Pyridin  $C_{14}H_{12}O_2N_2 + 2 C_2H_5N$  1241.
- Pentachlorchromsaures Pyridinium (CrCl<sub>5</sub>) (HPy)<sub>2</sub> · 3 H<sub>2</sub>O 445.
- Pentabromchromsaures Pyridinium (OBr<sub>5</sub>) (HPy)<sub>2</sub> · 3 H<sub>2</sub>O 445.
- Trichlorpyridinchrom CrCl<sub>3</sub>Py<sub>2</sub> 445.
- Pyridinchlortellurat (C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>NH), TeCl<sub>4</sub> 227.
- Pyridinbromtellurat (C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>NH)<sub>2</sub> TeBr<sub>2</sub> 227.
- Thalliumchloridmonopyridinchlorid TlCl<sub>3</sub> · C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>N · HCl 382.
- Thalliumchloridtripyridin TlCl<sub>3</sub> · 3 C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>N 382.
- Thalliumchloridtripyridinchlorid TlCl<sub>3</sub> · 3 C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>N · HCl 382.
- Wismutpyridinchlorid BiCl<sub>3</sub> · 2 C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>N · HCl 991.
- Platosemidipyridinchlorid 517.
- Chloroplatinsemidipyridinchlorid Cl<sub>2</sub>Pt · Pyr · Cl<sub>2</sub> 517.
- Chloroplatinidipyridinchloridchloroplatinsemipyridinchlorid 516.
- Platopyridintriamminchlorid Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Py · Cl<sub>2</sub> + H<sub>2</sub>O 516.
- Platinpyridinchlorürdoppelsalz 516.
- Chloroplatinidipyridinchloridplatinchlorid 516.
- 2, 6-Dichlorpyridin C<sub>5</sub>H<sub>3</sub>NCl<sub>2</sub> 1523.
- 2, 3, 4, 5-Tetrachlorpyridin 1523, 1524.
- Aminotrichlorpyridin C<sub>5</sub>H<sub>3</sub>N<sub>2</sub>Cl<sub>3</sub> 1524.
- 3, 4, 5-Trichlor-2-aminopyridin 1524.
- 3, 5, 6-Trichlor-2-aminopyridin 1524.
- Aminotetrachlorpyridin C<sub>5</sub>H<sub>3</sub>N<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub> 1523, 1524.
- Tetrachlor-2-aminopyridin 1523, 1524.
- $\alpha$ - $\beta$ -Diaminopyridin 1529.
- 3, 4, 5-Trichlor-2-hydrooxypyridin C<sub>5</sub>H<sub>3</sub>OCl<sub>3</sub> 1524.
- Pyridone 1525.
- $\alpha$ -Pyridylmercaptan ( $\alpha$ -Thiopyridon) C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>NS 1525.
- Kupferoxydulsalz des  $\alpha$ -Pyridylmercaptans C<sub>10</sub>H<sub>8</sub>N<sub>2</sub>S<sub>2</sub>Cu<sub>2</sub> 1526.
- $\alpha$ -Pyridyldisulfid C<sub>10</sub>H<sub>8</sub>N<sub>2</sub>S<sub>2</sub> 1526.
- $\alpha$ -Pyridinsulfosäure C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>O<sub>2</sub>NS 1526.
- $\alpha$ -Methylpyridylsulfid C<sub>6</sub>H<sub>7</sub>NS 1526.
- $\alpha$ -Methylpyridylsulfon C<sub>6</sub>H<sub>7</sub>O<sub>2</sub>NS 1526.
- Thio-N-methylpyridon 1527.
- N-Methylthiopyridon C<sub>6</sub>H<sub>7</sub>NS 1527.
- $\alpha$ -Pyridylthioglycolsäure C<sub>7</sub>H<sub>7</sub>O<sub>2</sub>NS 1526.
- $\alpha$ -Picolin 482, 993, 1521, 1528.
- $\alpha\alpha'$ -Oxypicolin C<sub>8</sub>H<sub>7</sub>ON 1530.
- $\beta\beta'$ -Dibrom- $\alpha\alpha'$ -oxypicolin C<sub>8</sub>H<sub>5</sub>ONBr<sub>2</sub> 1530.
- $\beta$ -Picolin 1524.
- Pikrat des  $\beta$ -Brompicolins C<sub>12</sub>H<sub>7</sub>O<sub>2</sub>N<sub>4</sub>Br 1524.
- Pikrat des  $\beta$ -Picolyalkins C<sub>12</sub>H<sub>11</sub>O<sub>2</sub>N 1524.
- $\gamma$ -Picolin 1528.
- Dimethylpyridin 1528.
- $\alpha$ -Lutidin 993.
- $\alpha\alpha'$ -Lutidin 1449, 1528.
- $\beta$ -Chlor- $\alpha\alpha'$ -dimethylpyridin C<sub>7</sub>H<sub>5</sub>NCl 1448.
- $\beta$ -Brom- $\alpha\alpha'$ -dimethylpyridin 1448.
- Chlorhydrat des  $\beta$ -Brom- $\alpha\alpha'$ -dimethylpyridins 1448.
- $\alpha\alpha'$ -Dimethylbromlutidin 1449.
- Diamidolutidin C<sub>7</sub>H<sub>11</sub>N<sub>2</sub> 1531.
- Diamidolutidinchlorhydrat C<sub>7</sub>H<sub>11</sub>N<sub>2</sub> · 2 HCl + H<sub>2</sub>O 1531.
- Diurethyllutidin C<sub>12</sub>H<sub>15</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub> 1531.
- Lutidon 1509.
- $\alpha\alpha'$ -Lutidylmercaptan ( $\gamma$ -Thio- $\alpha\alpha'$ -lutidon) C<sub>7</sub>H<sub>5</sub>NS 1526.
- $\alpha, \alpha'$ -Lutidyl- $\gamma$ -disulfid C<sub>14</sub>H<sub>12</sub>N<sub>2</sub>S<sub>2</sub> 1526.
- $\alpha\alpha'$ -Lutidyl- $\gamma$ -sulfosäure C<sub>7</sub>H<sub>5</sub>O<sub>2</sub>NS 1526.
- $\alpha\alpha'$ -Lutidyl- $\gamma$ -sulfid C<sub>14</sub>H<sub>12</sub>N<sub>2</sub>S 1526.
- Di- $\alpha\alpha'$ -lutidyl- $\gamma$ -sulfon C<sub>14</sub>H<sub>12</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>S 1526.
- $\alpha\alpha'$ -Lutidyl- $\gamma$ -methylsulfid C<sub>8</sub>H<sub>11</sub>NS 1526.
- $\alpha\alpha'$ -Lutidyl- $\gamma$ -methylsulfon C<sub>8</sub>H<sub>11</sub>O<sub>2</sub>NS 1526.
- Lutidylacetylonsulfid C<sub>16</sub>H<sub>14</sub>ONS 1526.
- $\alpha\gamma$ -Lutidylalkin C<sub>8</sub>H<sub>11</sub>ON 1528.
- Lutidine ( $\alpha\beta$ - und  $\alpha\beta'$ -Dimethylpyridine) 1521.
- $\alpha\gamma$ -Lutidin 1527.
- Collidin ( $\alpha, \gamma, \alpha'$ -Trimethylpyridin) 1521.
- 3, 4, 5-Trimethylpyridin C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>N 1530.
- 3, 4, 5-Trimethyl- $\alpha$ -oxypyridin C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>ON 1530.
- Pyridincarbonsäuren 1528.
- Basisches Jodhydrat des Pyridin-betaïns 670.
- Pyridoylessigester 1528.
- $\gamma$ -Pyridinmonocarbonsäure C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>O<sub>2</sub>N 1527.
- Isonicotinsäure 1528.
- Isonicotinsäureamid C<sub>6</sub>H<sub>7</sub>ON<sub>2</sub> 1527.
- Isonicotinsäuremethylbetaïn C<sub>7</sub>H<sub>7</sub>O<sub>2</sub>N + H<sub>2</sub>O 1527.
- Isonicotinsäuremethylester ( $\gamma$ -Pyridincarbonsäuremethylester) C<sub>7</sub>H<sub>7</sub>O<sub>2</sub>N 1527.

2, 6-Dijodisonicotinsäure  $C_6H_3O_2N_2$  1529.  
 $\alpha$ -Aminonicotinsäureamid  $C_6H_7ON_2$  1529.  
 $\alpha$ -Aminonicotinsäuremethylester  $C_7H_9O_2N_2$  1529.  
 Nicotinsäure 1528.  
 6-Chlor-2-hydroxyisonicotinsäure 1528.  
 6-Amino-2-hydroxyisonicotinsäure  $C_6H_6O_2N_2$  1528.  
 Citrazinsäure 1523.  
 $\alpha$ -Picolin- $\alpha$ -carbonsäure 1528.  
 $\alpha\alpha'$ -Methylpyridincarbonsäure  $C_7H_7O_2N$  1528, 1529.  
 Lutidoncarbonäure 1509.  
 $\alpha\alpha'$ -Pyridindicarbonsäure 1528.  
 Chinolinsäure 1529.  
 Chinolinsäure- $\alpha$ -methylester 1529.  
 Chinolinsäure- $\beta$ -methylester 1529.  
 Chinolin- $\alpha$ -ameisensäure 1529.  
 Cinchomeronsäure 1527, 1529.  
 Methylester der Cinchomeronsäure  $C_9H_7O_4N$  1527, 1529.  
 Cinchomeronaminsäure  $C_9H_9O_4N_2 + H_2O$  1529.  
 Cinchomeronsäureimid 1529.  
 $\alpha$ -Carbocinchomeronsäure  $C_8H_8O_4N$  1531.  
 Lutidindicarbonsäureester 1531.  
 Lutidindicarbonsäurehydrazid  $C_9H_{11}O_4N_2$  1531.  
 Lutidindicarbonsäureazid  $C_9H_7O_4N_3$  1531.  
 Dibenzallutidindicarbonsäurehydrazid  $C_{22}H_{21}O_4N_2$  1531.  
 $\beta$ -Cyan- $\gamma\beta\alpha_1$ -trimethyl- $\alpha$ -oxypyridin 1530.  
 $\alpha$ -Oxy- $\alpha$ -picolin- $\beta\beta'$ -dicarbonsäure  $C_8H_7O_5N + H_2O$  1530.  
 $\alpha'$ -Oxy- $\beta'$ -carbonamid- $\alpha$ -picolin- $\beta$ -carbonäure  $C_8H_8O_4N_2$  1530.  
 $\alpha'$ -Oxy- $\beta'$ -cyan- $\alpha$ -picolin- $\beta$ -carbonäure-ester  $C_{10}H_{10}O_5N_2$  1530.  
 Monoamid der  $\alpha\alpha'$ -Dioxy- $\beta\beta'$ -pyridindicarbonsäure  $C_7H_5O_4N_2$  1530.  
 $NH_4$ -Salz des  $\alpha\alpha'$ -Dioxy- $\beta\beta'$ -cyan-carbonamidpyridins 1530.  
 $NH_4$ -Salz des  $\alpha\alpha'$ -Dioxy- $\beta\beta'$ -dicyanpyridins 1529.  
 2, 6-Dihydroxypyridin-3, 4-dicarbon-säure-Äthylester  $C_{11}H_{13}O_6N$  1161.  
 $\alpha$ -Phenyl- $\alpha$ -methylpyridin 1533.  
 Phenyl- $\alpha$ -picolylalkin  $C_{13}H_{13}ON$  1533.  
 o-Nitrophenyl- $\alpha$ -picolylalkin  $C_{13}H_{11}O_2N_2$  1533.  
 o-Amidophenyl- $\alpha$ -picolylalkin  $C_{13}H_{14}ON_2$  1533.  
 Pyridinacetophenonbromid (Pyridin-phenacylbromid)  $C_{12}H_{11}ONBr$  1532.

Oxim des Pyridinacetophenonchlorids  $C_{10}H_{11}ON_2Cl$  1532.  
 $\beta$ -Phenylpyridylketon-p-carbonsäure  $C_{10}H_9O_3N$  1532.  
 $\beta$ -Benzoylpicolinsäure-p-carbonsäure  $C_{14}H_9O_5N + H_2O$  1531.  
 p-Toluylpicolinsäure  $C_{14}H_{11}O_3N$  1531.  
 $\alpha'$ -Phenyl- $\alpha$ -stilbazol  $C_{16}H_{13}N$  1533.  
 $\alpha'$ -Phenyl- $\alpha$ -stilbazoldibromid  $C_{10}H_{13}NBr_2$  1533.  
 $\alpha'$ -Phenyl- $\alpha$ -stilbazolin 1533.  
 $\alpha'$ -Phenyl- $\alpha$ -o-oxystilbazol  $C_{16}H_{11}ON$  1533, 1534.

## Hydropyridine.

Piperidin 483, 521, 1083, 1535.  
 Piperidinsalze 973.  
 Weinsaures Piperidin 1534.  
 Pikrylpiperidin  $C_{11}H_{13}O_6N_4$  1083.  
 Piperidid der Benzoylamidoximsäure  $C_{21}H_{23}O_2N_2$  1160.  
 Piperidid des Brenzkatechinacetamids  $C_{18}H_{17}O_3N$  1190.  
 Piperylenchlorstickstoff 1411.  
 Dipiperidylcarbamid 1538.  
 Piperidylcyklopenten  $C_{10}H_{17}N$  1011.  
 Äthenyldiphenylpiperidylamidin  $C_{10}H_{22}N_2$  1538.  
 p-Kresylpiperidid 1535.  
 Thymotinpiperidid  $C_{16}H_{22}ON$  1535.  
 Carvacrylpiperidid 1535.  
 $\alpha$ -Naphtylpiperidid 1535.  
 $\beta$ -Naphtylpiperidid 1535.  
 $\alpha$ -Piperidon (Pentanonisoxim) 782, 783.  
 Piperin 1538.  
 Piperylalkin 1534.  
 $\gamma$ -Oxypiperidine 1534, 1535.  
 Sidonal 1534.  
 N-Methylpiperidin 1411.  
 Methylamido-N-methyl- $\alpha$ -piperidon 1455.  
 Pt-Salz des Dimethylpiperidinium-chlorids  $[C_5H_{10}N(CH_3)_2Cl]_2PtCl_4$  1536.  
 Dimethylpiperidiniumbromid  $C_7H_{16}NBr$  1536.  
 Methyl- $\beta$ - $\gamma$ -dioxypropylpiperidinium-chlorid  $C_8H_{20}O_2NCl$  587.  
 Methylpiperidin 1536.  
 Methyl- $\alpha$ -piperidon  $C_8H_{11}ON$  783.  
 Pipecolylalkin 1534.  
 Methylpipecolylalkin 1534.  
 Dimethylpiperidin 1453.  
 Bromid des Dimethylpiperidins 1453.  
 $\alpha\gamma$ -Lupetidin 1527, 1528.  
 $\alpha$ -Äthylpiperidin  $C_7H_{13}N$  1536.  
 Benzolsulfon- $\alpha$ -äthylpiperidin  $C_{13}H_{15}O_2NS$  1536.

Links- $\alpha$ -äthylpiperidin 1537.  
 N-Methyl- $\alpha$ -äthylpiperidin  $C_8H_{17}N$  1536.  
 Cyanpiperidin 1536.  
 Piperidin-3-methylsäure-4-äthylsäure  
 (Cincholoiponsäure) 1415.  
 Dimethylcincholoiponsäure  $C_{10}H_{17}O_4N$   
 1416.  
 Dimethylcincholoiponsäure-Diäthyl-  
 ester  $C_{14}H_{25}O_4N$  1415.  
 Trimethylcincholoiponsäureesterjodid  
 1416.  
 $\alpha$ -Phenyl- $\alpha'$ -methylpiperidin 1537.  
 Chlorhydrat des  $\alpha$ -Phenyl- $\alpha'$ -methyl-  
 piperidins  $C_{12}H_{19}NCl$  1537.  
 Iso- $\alpha$ -phenyl- $\alpha'$ -methylpiperidin 1537.  
 o-Acetylamidophenylpiperidin  
 $C_{13}H_{19}ON_2$  1538.  
 o-Acetylamidobenzylpiperidin  
 $C_{14}H_{20}ON_2$  1538.  
 m-Acetylamidobenzylpiperidin  
 $C_{14}H_{20}ON_2$  1538.  
 p-Amidobenzylpiperidin 1538.  
 p-Acetylamidobenzylpiperidin  
 $C_{14}H_{20}ON_2$  1538.  
 p-Acetylamidobenzylpiperidinacetat  
 $C_{16}H_{24}O_4N_2$  1538.  
 Hydrobromid von Piperidoacetophenon  
 $C_{13}H_{19}ONBr$  1535.  
 Piperidoacetophenonmethyljodid  
 $C_{14}H_{20}ONJ$  1535.  
 Piperidoacetophenonmethylhydroxyd  
 1535.  
 Piperidodiacetophenonbromid  
 $C_{21}H_{24}O_2NBr$  1538.

### Chinolingruppe.

Chinolin 520, 616, 1512, 1539.  
 Chinolinrhodanat 1539.  
 Crurin 1539.  
 Chinolinbromtellurat  $(C_8H_7NH)_2TeBr_2$   
 227.  
 Chinolinchlortellurat  $(C_8H_7NH)_2TeCl_2$   
 227.  
 Wismutchinolinchlorid  $BiCl_3 \cdot 2C_8H_7N$   
 $\cdot HCl$  991.  
 Chinolinjodmethylat  $C_{10}H_{10}N$  1539.  
 Monohydrat des Chinolinjodmethylats  
 $C_{10}H_{10}NJ + H_2O$  1539.  
 Chinoliniumverbb. 616.  
 $\beta$ - $\gamma$ -Dioxypropylchinoliniumchlorid  
 $C_{13}H_{14}O_2N \cdot Cl$  587.  
 Chinolinalkylumsalze 1539.  
 Chinolinäthylumnitrat 1539.  
 Jodiertes Chinolin 1539.  
 Trijodchinolin  $C_8H_4J_3N$  1540.  
 Nitrochinolinäthylumnitrat 1539.  
 Nitrobromchinolin 939.  
 Dijodnitrochinolin  $C_8H_4O_2N_2J_2$  1540.  
 Trijodnitrochinolin  $C_8H_2O_2N_2J_3$  1540.  
 $\alpha$ -Amidochinolin 1651.

Oxychinoline 1540.  
 Chinolone 1525.  
 N-Äthyl- $\alpha$ -chinolon 1541.  
 ana-Nitroäthylchinolon 1539.  
 Carbostyrylglycuronsäure  $C_{15}H_{17}O_8N$   
 1540.  
 o-Toluchinolin 1539.  
 Dijod-o-toluchinolin  $C_{10}H_7NJ_2$  1540.  
 Dijodtoluchinolinisulfosäure  
 $C_{10}H_7O_3NSJ_2$  1540.  
 Dihydro-p-methylchinaldin  $C_{11}H_{13}N$   
 1542.  
 Benzoyltetrahydrochinaldin 49.  
 o-Toluchinaldin 1002.  
 Tetrahydro-o-toluchinaldin 1002.  
 Collidin 993.  
 Dihydrocollidindicarbonsäureester 697.  
 Dihydrocollidindicarbonsäureäther  
 $C_{14}H_{21}O_4N$  932.  
 Trijodid des jodwasserstoffsäuren Colli-  
 dindicarbonsäureäthers  $C_{14}H_{20}O_4NJ_4$   
 932.  
 Lepidon 1032.  
 Bz-Amidolepidon  $C_{10}H_{16}ON_2$  1541.  
 Bz-Oxylepidon 1541.  
 Acetyltrimethyldihydrochinolin  
 $C_{14}H_{17}ON$  932.  
 Cinnamylidihydrotrimethylechinolin  
 $C_{21}H_{29}ON$  932.  
 o-p-ana-Trimethylchinolin 1541.  
 o-p-ana-Trimethylchinolinchlor-  
 methylat  $C_{13}H_{16}NCl + 1\frac{1}{2}H_2O$  1541.  
 o-p-ana-Trimethylchinolinjodmethylat  
 $C_{13}H_{16}NJ$  1541.  
 o-p-ana-Trimethylchinolinbichromat-  
 methylat  $[C_8H_4(CH_3)_2N \cdot CH_3]_2Cr_2O_7$   
 1541.  
 o-p-ana-Trimethyltetrahydrochinolin  
 $C_{12}H_{17}N$  1541.  
 $\alpha$ -Chinolylpropylalkohol 1542.  
 Nitro-o-oxychinolincarbonsäuremethyl-  
 ester  $C_{11}H_9O_3N$  1172.  
 Amido-o-oxychinolincarbonsäure-  
 methylester  $C_{11}H_{10}O_3N_2$  1172.  
 o-Oxychinolincarbonsäuremethylester  
 $C_{11}H_9O_3N$  1172.  
 Chinolin- $\gamma$ -essigsäure  $C_{11}H_9O_3N$  1032.  
 Chinolin- $\gamma$ -essigsäureäthylester  
 $C_{13}H_{13}O_3N$  1032.  
 Bz-Amidochinolon- $\gamma$ -essigsäureester  
 $C_{13}H_{14}O_4N_2$  1541.  
 Bz-Amidochinolin- $\gamma$ -essigsäure  
 $C_{11}H_{10}O_4N_2$  1541.  
 Bz-Oxychinolon- $\gamma$ -essigsäure  $C_{11}H_9O_4N$   
 1541.  
 $\alpha$ -Chinolylpropionsäure  $C_{12}H_{11}O_2N$  1542.  
 Tetrahydro- $\alpha$ -chinolylpropionsäure  
 $C_{12}H_{13}O_2N$  1541, 1542.  
 Anhydrid der Tetrahydro- $\alpha$ -chinolyl-  
 propionsäure 1542.  
 Tetrahydro- $\alpha$ -chinolylpropionsäure 1541.  
 $\gamma$ -Phenylchinolin 1416.

Phenolchinolin C<sub>15</sub>H<sub>11</sub>ON 1418.  
 Chinolinphenetol C<sub>17</sub>H<sub>15</sub>ON 1416.  
 β-Phenyl-γ-oxychinolin 1180.  
 Methyl-β-phenyl-γ-oxychinolin 1180.  
 Dimethyl-β-phenyl-γ-oxychinolin 1180.  
 Phenylchinolincarbonsäure C<sub>16</sub>H<sub>11</sub>O<sub>2</sub>N 1542.  
 Chinolinphenetoldicarbonsäure C<sub>19</sub>H<sub>15</sub>O<sub>3</sub>N 1416, 1417.  
 Phenylcarbostyrylderivat C<sub>17</sub>H<sub>13</sub>NO<sub>4</sub> 1121.  
 2-Phenyl-5, 6-dimethoxy-1-carbostyryl C<sub>17</sub>H<sub>15</sub>O<sub>3</sub>N 1114.  
 3-Phenyl-7-oxy-8-methoxy-2-carbostyryl C<sub>16</sub>H<sub>13</sub>O<sub>3</sub>N 1113.  
 p-Methylglauconinsäure C<sub>27</sub>H<sub>35</sub>O<sub>6</sub>N<sub>3</sub> 1542.  
 Hydro-p-methylglauconinsäure C<sub>27</sub>H<sub>37</sub>O<sub>6</sub>N<sub>3</sub> 1542.  
 p-Methoxyglauconinsäure C<sub>27</sub>H<sub>35</sub>O<sub>7</sub>N<sub>3</sub> 1543.  
 p-Methoxyhydroglauconinsäure C<sub>27</sub>H<sub>37</sub>O<sub>8</sub>N<sub>3</sub> 1543.  
 Dioxy-α-naphtochinolin 1543.  
 Chinopyridine 1522.  
 Normalform der Chinopyridine 1522.  
 Pseudoform der Chinopyridine 1522.  
 Phenanthroline 1522.  
 Chinochinoline 1522.  
 Chino-p-α-methylchinolin C<sub>18</sub>H<sub>10</sub>N<sub>2</sub> 1544.  
 Chino-p-α-methylchinolin-γ-carbonsäure C<sub>14</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub> 1544.  
 Chino-α-p-α-methylchinolin-γ-carbonsäure C<sub>14</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub> 1545.  
 Chino-p-α-phenylchinolin C<sub>18</sub>H<sub>12</sub>N<sub>2</sub> 1544.  
 o-Jodchino-p-α-phenylchinolin-γ-carbonsäure C<sub>19</sub>H<sub>11</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>J 1544.  
 o-Nitrochino-p-α-phenylchinolin C<sub>18</sub>H<sub>11</sub>O<sub>2</sub>N<sub>3</sub> 1544.  
 o-Amidochino-p-α-phenylchinolin C<sub>18</sub>H<sub>12</sub>N<sub>2</sub> 1544.  
 o-Oxychino-p-α-phenylchinolin C<sub>18</sub>H<sub>12</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub> 1544.  
 Chino-p-α-phenylchinolin-γ-carbonsäure C<sub>18</sub>H<sub>12</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub> 1543.  
 o-Chlorchino-p-α-phenylchinolin-γ-carbonsäure C<sub>19</sub>H<sub>11</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>Cl 1544.  
 o-Bromchino-p-α-phenylchinolin-γ-carbonsäure C<sub>19</sub>H<sub>11</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>Br 1544.  
 o-Nitrochino-p-α-phenylchinolin-γ-carbonsäure C<sub>19</sub>H<sub>11</sub>O<sub>2</sub>N<sub>3</sub> 1544.  
 o-Amidochino-p-α-phenylchinolin-γ-carbonsäure C<sub>19</sub>H<sub>12</sub>O<sub>2</sub>N<sub>3</sub> 1544.  
 o-Oxychino-p-α-phenylchinolin-γ-carbonsäure C<sub>19</sub>H<sub>12</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub> 1544.  
 Chino-p-α-chinolin-α-γ-dicarbonsäure C<sub>14</sub>H<sub>8</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub> 1544.

Jahresber. f. Chemie für 1900.

1545.  
 o-Nitrochino-α-p-phenylchinolin C<sub>18</sub>H<sub>11</sub>O<sub>2</sub>N<sub>3</sub> 1545.  
 o-Amidochino-α-p-phenylchinolin C<sub>18</sub>H<sub>12</sub>N<sub>2</sub> 1545.  
 Chino-o-sulfosäure-α-p-phenylchinolin C<sub>18</sub>H<sub>12</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub>S 1545.  
 Chino-α-p-phenylchinolin-γ-carbonsäure C<sub>19</sub>H<sub>12</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub> 1545.  
 o-Chlorchino-α-p-phenylchinolin-γ-carbonsäure C<sub>19</sub>H<sub>11</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>Cl 1545.  
 o-Bromchino-α-p-phenylchinolin-γ-carbonsäure C<sub>19</sub>H<sub>11</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>Br 1545.  
 o-Nitrochino-α-p-phenylchinolin-γ-carbonsäure C<sub>19</sub>H<sub>11</sub>O<sub>2</sub>N<sub>3</sub> 1545.  
 o-Amidochino-α-p-phenylchinolin-γ-carbonsäure 1545.  
 Chino-α-p-phenylchinolin-γ-carbonsulfosäure C<sub>19</sub>H<sub>12</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub>S 1545.  
 o-Oxychino-α-p-phenylchinolin-γ-carbonsäure C<sub>19</sub>H<sub>12</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub> 1545.

## Isochinolingrouppe.

Tetrahydroisochinolin 1547.  
 Tetrahydro-3-methylisochinolin C<sub>10</sub>H<sub>12</sub>N 1547.  
 Isochinolin 1539.  
 1-Chlorisochinolin C<sub>9</sub>H<sub>7</sub>NCl 1546.  
 1, 4-Dichlorisochinolin C<sub>9</sub>H<sub>7</sub>NCl<sub>2</sub> 1546.  
 Dijodisochinolin C<sub>9</sub>H<sub>7</sub>J<sub>2</sub>N 1540.  
 Trijodisochinolin C<sub>9</sub>H<sub>7</sub>J<sub>3</sub>N 1540.  
 Dijodnitroisochinolin C<sub>9</sub>H<sub>7</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>J<sub>2</sub> 1540.  
 Isocarbstyryl C<sub>9</sub>H<sub>7</sub>ON 1546.  
 4, 1-Oxychlorisochinolin C<sub>9</sub>H<sub>7</sub>ONCl 1547.  
 4, 1-Methoxychlorisochinolin C<sub>10</sub>H<sub>9</sub>ONCl 1547.  
 4-Oxyisocarbstyryl C<sub>9</sub>H<sub>7</sub>O<sub>2</sub>N 1546.  
 Phtalonimid C<sub>9</sub>H<sub>5</sub>O<sub>2</sub>N 1545.  
 3, 4-Methylmethoxyisocarbstyryl C<sub>11</sub>H<sub>11</sub>O<sub>2</sub>N 1547.  
 Carbindigo C<sub>18</sub>H<sub>10</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub> 1546.  
 3-Methylisochinolin 1547.  
 3, 1, 4-Methyldichlorisochinolin C<sub>10</sub>H<sub>7</sub>NCl<sub>2</sub> 1547.  
 3-Methylisocarbstyryl C<sub>10</sub>H<sub>9</sub>ON 1547.  
 3, 4, 1-Methyloxychlorisochinolin C<sub>10</sub>H<sub>9</sub>ONCl 1547.  
 3, 4, 1-Methylmethoxychlorisochinolin C<sub>11</sub>H<sub>10</sub>ONCl 1547.  
 3, 1, 4-Methylmethoxychlorisochinolin C<sub>11</sub>H<sub>10</sub>ONCl 1547.  
 3, 4-Methyloxyisocarbstyryl C<sub>10</sub>H<sub>9</sub>O<sub>2</sub>N + H<sub>2</sub>O 1547.  
 3-Äthylisocarbstyryl C<sub>11</sub>H<sub>11</sub>ON 1547.  
 3, 4-Äthylisocarbstyryl C<sub>11</sub>H<sub>11</sub>O<sub>2</sub>N + H<sub>2</sub>O 1547.

Acetyl-4-oxyisocarbostyryl  $C_{11}H_9O_2N$  1548.  
 4-Oxy-3-acetylisocarbostyryl  $C_{11}H_9O_2N$  1547.  
 Phenylhydrazon des 4-Oxy-3-acetylisocarbostyryls  $C_{17}H_{15}O_2N_2$  1547.  
 4-Oxyisocarbostyryl-3-carbonsäuremethylester  $C_{11}H_9O_4N$  1546.  
 4-Oxyisocarbostyryl-3-carbonsäureäthylester  $C_{13}H_{11}O_4N$  1546.  
 $\alpha$ -Chlor- $\beta$ -o-tolylisochinolin 533.  
 Py-Benzylisochinoline 1548.  
 $\beta$ -Benzylisochinolin 1548.  
 $\mu$ -Benzylisochinolin 1548.  
 4-Oxy-3-benzoylisocarbostyryl  $C_{16}H_{11}O_2N$  1548.

### Acridingruppe.

Acridin 1548, 1549, 1550.  
 Mesobromacridin 1548.  
 Mesojodacridin 1548.  
 Amidoacridin 1549.  
 Mesothioacridin 1548.  
 Thiochinanthren  $C_{15}H_{10}N_2S_2$  1548.  
 Methylphenylacridiniumhydroxyd 938.  
 Naphtaacridin 1552.  
 Aminonaphtacridine 616.  
 2'-Methyl-1, 2-naphtacridin 1551.  
 Methylhydronaphtacridin 1551.  
 2'-Methyl-3'-amido-1, 2-naphtacridin  $C_{18}H_{14}N_2$  1551, 1552.  
 Methylaminohydronaphtacridin  $C_{18}H_{16}N_2$  1552.  
 2', 10-Dimethyl-3'-amido-1, 2-naphtacridiniumnitrat  $C_{19}H_{17}O_2N_3$  1552.  
 Methylschwefelsaures Salz des 2', 10-Dimethyl-3'-acetamido-1, 2-naphtacridiniums  $C_{22}H_{23}O_2N_2S$  1552.  
 2'-Methyl-10-äthyl-3'-amido-1, 2-naphtacridiniumbromid  $C_{20}H_{19}N_2Br$  1552.  
 2'-Methyl-10-äthyl-3'-acetamido-1, 2-naphtacridiniumbromid  $C_{22}H_{21}O_2N_2Br$  1552.  
 Methylnaphtacridinsulfosäure  $C_{18}H_{16}O_2NS$  1551.

### Oxazin- und Thiazin- gruppe.

Oxazin 1553.  
 Methylphenmorpholon  $C_8H_7O_2N$  1080.  
 $\alpha$ -Methylphen- $\beta$ -morpholon  $C_8H_7O_2N$  1073.  
 Phendimethylmorpholon  $C_{10}H_{11}O_2N$  1074.  
 Chlorphenäthylmorpholon  $C_{10}H_{10}O_2ClN$  1080.  
 2-Ketophenmorpholin-4-carbonsäuremethylester  $C_{10}H_9O_4N$  1174.  
 2-Ketophenmorpholin-5-carbonsäure  $C_9H_7O_4N$  1174.

2-Ketophenmorpholin-5-carbonsäuremethylester  $C_{10}H_9O_4N$  1174.  
 2-Ketophenmorpholin-6-carbonsäure  $C_9H_7O_4N$ . Methylester  $C_{10}H_9O_4N$  1174.  
 Oximanhydrid (Phenylpyrid-o-oxazinon-p-carbonsäure)  $C_{14}H_9O_3N_2$  1532.  
 5-Aminophenonaphtoxazon 1553.  
 5-Acetaminophenonaphtoxazon  $C_{18}H_{15}O_3N_2$  1553.  
 2-Nitro-5-aminophenonaphtoxazon  $C_{16}H_9O_4N_3$  1553.  
 2-Nitro-5-acetaminophenonaphtoxazon  $C_{18}H_{11}O_5N_3$  1553.  
 2, 5-Diaminophenonaphtoxazon  $C_{16}H_{11}O_3N_4$  1553.  
 Thiazin 1554, 1558.  
 Thionine 1558, 1556.  
 Thiodiphenylamin 1555.  
 Amidothiodiphenylamin 1555.  
 Imidothiodiphenylamin 1555.  
 Imidothiodiphenylimid 1556.  
 Mononitrothiodiphenylaminsulfoxyd 1555.  
 p-Oxyamidothiodiphenylamin 1569.  
 p-Dioxytetraphenitrithiodiphenylamin (p-Dioxytetraphenitrithiazin) 1569.  
 p-Oxyamidotetraphenitrithiazin 1569.  
 p-Diamidotetraphenitrithiazin 1569.  
 3-Aminophenazthionium 1557.  
 3-Amino-6-anilinophenazthionium (Phenylthionin) 1556, 1557.  
 o-Tolylthionin 1556.  
 o-Tolylthioninchlorid 1557.  
 o-Tolylthioninnitrat  $C_9H_9O_2N_4S$  +  $\frac{1}{2}H_2O$  1557.  
 Phenylaminopyrithiazinon  $C_8H_7ON_2S$  1558.  
 Phenyldiazopyrithiazinon  $C_8H_7O_2N_4S$  1558.  
 Thionol 1556.  
 Dimethylthionolin 1556.  
 as-Dimethylanilin 1556.  
 Schwefelfarbstoffe 1558, 1559, 1560, 1561, 1571.  
 Blauer Baumwollfarbstoff 1566.  
 Schwefelhaltiger, blauer Farbstoff 1563, 1564.  
 Blauschwarzer Baumwollfarbstoff 1568.  
 Brauner Baumwollfarbstoff 1562.  
 Grauer Baumwollfarbstoff 1567.  
 Grünschwarzer Baumwollfarbstoff 1566.  
 Olivgrüner Baumwollfarbstoff 1566.  
 Violettbrauner Schwefelfarbstoff 1563.  
 Schwarzer Schwefelfarbstoff 1567, 1568, 1569, 1570, 1571, 1572, 1573, 1574.  
 Blauschwarzer, substantiver Farbstoff 1569.  
 Violetschwarzer, substantiver Baumwollfarbstoff 1572.  
 Claytonscharz 1359.  
 Gallanilindigo 1132.



Gentianin 1557.  
 Gentianinblau 1556.  
 Immedialschwarz 1359.  
 Lauths Violett 1133.  
 Leukomethylenblau 1557.  
 Acetylleukomethylenblau 1557.  
 Propionyleukomethylenblau  
 $C_{19}H_{22}ON_2S$  1557.  
 Butyrylleukomethylenblau 1557.  
 Valerylleukomethylenblau 1557.  
 Benzoylleukomethylenblau  $C_{22}H_{22}ON_2S$   
 1557.  
 Anisylleukomethylenblau 1557.  
 Eosinmethylenblau 1557.  
 Methylenazur 1557.  
 Methylenorange 1558.  
 Methylenviolett 1557.  
 Thiazolgelb, Primulin 1132.  
 Thioflavin 1132.  
 Oxynaphtin 1132.  
 Vidalschwarz 1568.

### Pyridazingruppe.

Tolylpyridazinon 1181.  
 3, 6-Diphenylpyridazin  $C_{16}H_{12}N_2$  1212,  
 1266.  
 Diphenylpyridazindicarbonsäure  
 $C_{18}H_{12}O_2N_2$  1211.  
 3, 6-Diphenylpyridazin-4,5-dicarbon-  
 säureester  $C_{22}H_{20}O_4N_2$  1211.  
 Monokaliumsalz der Pyridazintetra-  
 carbonsäure  $C_6H_4O_6N_2K + H_2O$  931.

### Pyrimidingruppe.

Pyrimidin 882, 1574.  
 2, 4, 6-Trichlorpyrimidin 1574.  
 Trichlorotripyrimidinchrom 907, 908.  
 4, 5-Diamino-2, 6-pyrimidin 900.  
 2, 4-Diamino-6-oxypyrimidin  $C_4H_4ON_4$   
 $+ H_2O$  882, 907.  
 2, 4, 5-Triamino-6-oxypyrimidin 907.  
 2, 6-Dioxy-4-amino-pyrimidin  $C_4H_4O_2N_4$   
 907.  
 3-Methyl-4-amino-2, 6-dioxypyrimidin  
 $C_5H_7O_2N_4$ . Isonitrosoderivat  $C_5H_7O_2N_4$   
 901.  
 4, 5-Diamino-2, 6-dioxypyrimidin  
 $C_4H_4O_2N_4$  907.  
 3-Methyl-4, 5-diamino-2, 6-dioxypyri-  
 midin  $C_5H_7O_2N_4$ . Formylderivat  
 $C_5H_7O_2N_4$  901.  
 Hydroxyaminopyrimidincarbonsäure  
 $C_5H_5O_3N_3$  1575.  
 Hydroxyaminopyrimidincarbonsäure-  
 äthylester  $C_7H_7O_3N_3$  1575.  
 Diphenylpyrimidon  $C_{16}H_{12}ON_2$  1161.  
 Phenylmethyluracil 872.

Dibromoxyphenylmethyluracil  
 $C_{11}H_{10}N_2Br_2O_3 + 1\frac{1}{2}H_2O$  872.  
 Thiophenylmethyluracil  $C_{11}H_{10}N_2OS$  872.

### Chinazolingruppe.

Chinazolin 1575.  
 2-Methyl-4-ketodihydrochinazolin 1576.  
 2-Äthyl-4-ketodihydrochinazolin 1576.  
 Phenylldihydrochinazolin (Orexin) 1576.  
 Oxycarbonsäure des Phenylldihydro-  
 chinazolins 1576, 1577.  
 2-Phenyl-4-ketodihydrochinazolin 1576.  
 2-p-Tolyl-4-ketodihydrochinazolin 1576.  
 2-Benzyl-4-ketodihydrochinazolin 1576.  
 Phenylhydrazonanhydrid (1-n-Phenyl-  
 3-phenylchinazolon-p-carbonsäure)  
 $C_{20}H_{12}O_3N_2$  1532.

### Phenazin- und Chinoxalin- gruppe.

Piperazinderivat 1490.  
 Di-p-toluolsulfomethylpiperazid  
 $C_{19}H_{24}O_4N_2S_2$  860.  
 Methylpiperazin, Thiocarbamat  
 $C_6H_{12}N_2S_2$  860.  
 3, 6-Diäthyl-2, 5-Diacipiperazin  
 $C_8H_{16}O_2N_2(C_2H_5)_2$  869.  
 3, 6-Dibutyl-2, 5-Diacipiperazin  
 $C_{18}H_{32}O_2N_2$  870.  
 Leucinimid (3, 6-Diisobutyl-2,5-Diaci-  
 piperazin)  $C_{18}H_{32}O_2N_2$  870.  
 Piperazinderivat aus Phenylalaninäthyl-  
 ester 870.  
 Diphenyldiketopiperazin  $C_{16}H_{14}O_2N_2$   
 1465, 1466.  
 Dihydropyrazindiäthansäureäthylester  
 $C_{12}H_{16}O_4N_2$  1577.  
 Indanonderivat  $C_9H_8O_2N_2Cl$  1577.  
 2, 5-Dimethylpyrazin  $C_6H_8N_2$  926.  
 2, 3-Dimethylpyrazinplatinchlorid  
 $(C_6H_8N_2 \cdot HCl)_2 \cdot PtCl_4 + 2H_2O$  931.  
 Phenylpyrazin  $C_{10}H_8N_2$  932.  
 2-Phenylpyrazin-3-carbonsäure  
 $C_{11}H_8O_2N_2 + H_2O$  931.  
 Chinoxalidoneisigsäureäthylester  
 $C_{15}H_{12}O_4N_2$  1161.  
 Methylisopropylchinoxalin  $C_{12}H_{14}N_2$  790.  
 Luteol (Oxychlordiphenylchinoxalin)  
 147.  
 Tetraphenyldichinoxalin  $C_{41}H_{28}N_2$  1001.  
 1, 2-Naphtochinoxalindiäthansäure-  
 äthylester  $C_{20}H_{20}O_4N_2$  1577.  
 1, 2-Naphtochinoxalindiäthansäure-4-  
 sulfosäure  $C_{16}H_{11}O_7S_2N_2$  1578.  
 4-Sulfosäure des 1, 2-Naphtochinoxalin-  
 diäthansäureäthylesters  $C_{20}H_{16}O_7N_2S$   
 1578.

- 1, 2-Naphto- $\beta$ -ketopentamethylenazin-carbonsäure  $C_{16}H_{10}O_5N_2$  1577.
- 1, 2-Naphto- $\beta$ -ketopentamethylenazin-methansäureäthylester  $C_{18}H_{14}O_5N_2$  1577.
- 1, 2-Naphtoketopentamethylenazin 1577.
- $\alpha$ -Brom-1, 2-naphto- $\beta$ -ketomethylenazin  $C_{15}H_9ON_2Br$  1577.
- 1, 2-Naphto- $\beta$ -ketopentamethylenazin-4-sulfonsäure 1578.
- 2, 3-Naphtochinoxalindiäthansäure-äthylester 1578.
- Sulfat des 2, 3-Naphto- $\beta$ -ketopentamethylenazincarbonensäureäthylesters  $C_{16}H_{10}O_7N_2S$  1578.
- o-Diphenyl-2, 3-naphtochinoxalin  $C_{24}H_{16}N_2$  1578.
- Aminophenazine 616.
- Kondensationsprod. aus Di-o-diamidodiphenyl und Benzil  $C_{28}H_{18}N_2$  931.
- Phenazon  $C_{12}H_8N_2$  931.
- Dimethyldiaminochlorphenazin 1053.
- Azin  $C_{12}H_8N_3Cl$  1275, 1553.
- Imidazolderivat  $C_{20}H_{21}N_4Cl$  1554.
- Diazin des Tetraketons  $C_{18}H_8N_7$  1276.
- Safranin 1133, 1358, 1583, 1584, 1585, 1587.
- Safranin B 1588.
- Safranin G extra 1588.
- Phenosafranin 1588.
- Dinitrophenyldihydrophenazin 1587.
- Anilidophenylphenosafranin 1590.
- Isophenosafranin 1587.
- Isosafraninchlorid 1587.
- Monoacetylisophenosafranin 1587.
- Leukoisosafranin 1587.
- Acetylleukoisosafranin 1587.
- Blauer, basischer Farbstoff 1588.
- B<sub>1</sub>-4-Amino-B<sub>2</sub>-4-amino-B<sub>3</sub>-3-methylbenzosafranin 1586.
- B<sub>1</sub>-4-Amino-B<sub>2</sub>-4-amino-B<sub>3</sub>-3-methylbenzosafraninnitrat  $C_{19}H_{19}O_5N_5$  1585.
- B<sub>1</sub>-4-Amino-B<sub>2</sub>-4-amino-6-methyl-B<sub>3</sub>-3-methylbenzosafranin 1586.
- B<sub>1</sub>-4-Amino-B<sub>2</sub>-4-amino-6-methyl-B<sub>3</sub>-methylbenzosafraninnitrat  $C_{20}H_{21}O_5N_5$  1585.
- B<sub>1</sub>-4-Dimethylamino-B<sub>2</sub>-4-amino-6-methyl-B<sub>3</sub>-3-methylbenzosafranin 1586.
- B<sub>1</sub>-4-Dimethylamino-B<sub>2</sub>-4-amino-6-methyl-B<sub>3</sub>-3-methylbenzosafraninnitrat  $C_{22}H_{23}O_5N_5$  1585.
- B<sub>1</sub>-4-Dimethylamino-B<sub>2</sub>-4-amino-3, 6-dimethyl-B<sub>3</sub>-2, 5-dimethylbenzosafranin 1586.
- B<sub>1</sub>-4-Dimethylamino-B<sub>2</sub>-4-amino-3, 6-dimethyl-B<sub>3</sub>-2, 5-dimethylbenzosafraninnitrat  $C_{24}H_{27}O_5N_5$  1585.
- Anilidophenosafranin  $C_{24}H_{16}N_2$  1590.
- Aposafranin 1587.
- Aposafraninbromhydrat  $C_{18}H_{14}N_2Br$  1583.
- Phenylaposafranin 1584.
- p-Tolylaposafranin  $C_{22}H_{16}N_2$  1584.
- Anilidoaposafranin  $C_{24}H_{16}N_2$  1590.
- Anilidophenylaposafranin  $C_{30}H_{22}N_2$  1590.
- Aposafranon 1583.
- Aposafranonchlorid 1583.
- Aposafranonoxim  $C_{18}H_{16}ON_2$  1584.
- Dioxyaposafranon 1590.
- Monoxysafranin 1590.
- Anilidomauvein 1590.
- B<sub>2</sub>-4-Anilidoindulin 1589.
- Indulinfarbstoff 1588, 1589.
- Azophenin 1589.
- Indulin 6 B 1589.
- Rosindulin 1132, 1579, 1582, 1583.
12. Isomere des Rosindulins 1580.
13. Isomere des Rosindulins 1580.
- Acetylisorosindulin 1579.
- Isorosindulinchloridleukauramin  $C_{29}H_{27}N_3Cl$  1583.
- Isorosindulin 1579, 1580, 1581, 1582.
- Isorosindulin 12 1582.
- Isorosindulin 9 1582.
- Phenylisorosindulin 1584.
- Salzsaures Phenylisorosindulin 1583.
- p-Tolylisorosindulin  $C_{29}H_{21}N_3$  1584.
- Chlorphenylphenazoniumbromid  $C_{19}H_{15}N_3ClBr$  1583.
- Chlorphenylrosindulin  $C_{28}H_{18}N_3Cl$  1583, 1584.
- Chlor-m-s-o-tolylnaphtophenazoniumchlorid  $C_{22}H_{16}N_3Cl_2$  1584.
- Chlor-p-tolylrosindulin  $C_{29}H_{23}N_3Cl$  1584.
- 2-Nitrorosindulin 1593.
- 2-Nitrophenylnaphtophenazoniumchlorid 1593.
- 5-Amino-6-oxynaphtophenazin  $C_{16}H_{11}ON_2$  1554.
- 5-Acetamino-6-oxynaphtophenazin  $C_{18}H_{19}O_2N_2$  1554.
- Chlorür des 5-Acetaminophenylrosindulins 1554.
- 6-Chlor-5-acetaminophenylnaphtophenazoniumchlorid 1554.
- 6-Aminophenylisonaphtophenazoniumbromür  $C_{22}H_{16}N_3Br$  1579.
- 6-Acetaminophenylisonaphtophenazoniumbromür  $C_{24}N_{18}ON_2Br$  1579.
- 7-Acetaminophenylnaphtophenazoniumchlorür 1582.
- 8-Aminophenylrosindulin 1580.
- 8-Acetaminorosindulinbromid 1581.
- 8-Acetaminophenylnaphtophenazoniumchlorid 1581.
- 8-Aminophenylnaphtophenazoniumbromür 1581.
- 8-Acetaminophenylisonaphtophenazoniumchlorür 1582.
- Methylsulfat des 8-Acetamino-6-methoxy-phenylnaphtophenazoniums 1581.
- 9-Aminonaphtophenazin  $C_{16}H_{11}N_2$  1284.

1282.  
 Chlorid des 9-Aminorosindulins 1103.  
 Monoacetylprod. des 9-Aminorosindulins  
 $C_{24}H_{19}ON_4Cl$  1103.  
 Bichromat des 9-Aminorosindulins  
 $C_{48}H_{38}O_2N_8$  1103.  
 9-Aminophenylnaphtophenazonium-  
 bromür  $C_{28}H_{16}N_8Br$  1580.  
 9-Acetaminophenylnaphtophenazonium-  
 bromür 1580.  
 2-Amino-3-dimethylaminophenyl-  
 naphtophenazoniumsalze 1593.  
 2-Amino-3-anilinophenylnaphtophen-  
 azoniumbromür  $C_{28}H_{21}N_4Cl$  1593.  
 Azocarmin 1132.  
 Quecksilberchloriddoppelsalz des Äthyl-  
 thiophenylnaphtophenazonium-  
 chlorids  $C_{24}H_{19}N_4SHgCl_2$  1584.  
 Rosindonchlorid 1584.  
 i-Rosindonchlorid 1584.  
 Chlorrosindon  $C_{28}H_{18}ON_2Cl$  1584.  
 5-Aminorosindon  $C_{22}H_{13}ON_2$  1554.  
 5-Acetylaminorosindon  $C_{24}H_{17}O_2N_2$  1554.  
 7-Aminorosindon 1582.  
 8-Acetaminorosindon  $C_{24}H_{17}O_2N_2$  1581.  
 9-Aminorosindon 1103.  
 Acetaminorosindon  $C_{24}H_{17}O_2N_2$  1103.  
 Thiorosindon  $C_{22}H_{11}N_2S$  1583, 1584.  
 Isorosindonchlorid 1584.  
 Isorosindonoxim  $C_{22}H_{11}ON_2$  1584.  
 ms-Äthylisosorosindonoxim 1584.  
 ms-o-Tolylisosorosindon  $C_{22}H_{11}ON_2$  1584.  
 ms-o-Tolylisosorosindonoxim 1584.  
 Naphtindon (Dinaphtoposafraon)  
 1584.  
 Naphtindonchlorid (Chlorphenylnapht-  
 azoniumchlorid)  $C_{24}H_{16}N_4Cl_2$  1584.  
 Methylnaphtophenazoniumchlorid 1578.  
 Naphtazin 1613.  
 Naphtazindisulfonsäure 1613.  
 Phenylphenanthrophenofluorindin 1593.  
 Nitroflavinduline 1590, 1592.  
 Mononitroflavindulin  $C_{20}H_{16}O_2N_2Cl$  1592.  
 2-Nitroflavindulin 1593.  
 Aminoflavinduline 1590, 1592.  
 2-Aminoflavindulin 1593.  
 Dinitroflavindulin 1591.  
 2,3-Diaminoflavindulin 1593.  
 2-Amino-3-methylaminoflavindulin-  
 chlorid  $C_{27}H_{21}N_4Cl$  1593.  
 2-Amino-3-dimethylaminoflavindulin-  
 chlorid  $C_{28}H_{23}N_4Cl$  1593.  
 2-Amino-3-anilinoflavindulinchlorid  
 $C_{27}H_{23}N_4Cl$  1593.  
 Phenanthrophenazin  $C_{22}H_{14}O_2N_2$  1432.  
 Triazin- und Tetrazingruppe.  
 Derivate des Tricyanwasserstoffs  $C_3H_3N_3$   
 1594.  
 Kyanidine 1594.

p-Kyanidin 1594.  
 Kyan-o-xylin (Tri-o-xylylkyanidin)  
 1594.  
 Kyan-m-xylin (Tri-m-xylylkyanidin)  
 1595.  
 Naphtophenyltriazin 1639.  
 Hydrotetrazine 1595.  
 Bisdiazomethan-C-dihydrotetrazin  
 $C_2H_4N_4$  910, 913.  
 Symmetrisches N-Dihydrotetrazin (Iso-  
 bis-diazomethan)  $C_2H_4N_4$  910, 913.  
 Dihydrotetrazin (Osetetrazin) 1595.  
 Chlorhydrat des Hydrotetrazins  $C_2H_4N_4$   
 $\cdot HCl$  913.  
 Pt-Salz des Hydrotetrazins  $C_2H_4N_4 \cdot PtCl_4$   
 913.  
 Hydrobromid des Hydrotetrazins  $C_2H_4N_4$   
 $\cdot HBr$  913.  
 Hydrojodid des Hydrotetrazins  $C_2H_4N_4$   
 $\cdot HJ$  913.  
 Hydrotetrazinoxalat  $C_2H_4N_4 \cdot H_2C_2O_4$   
 913.  
 Monoacetylhydrotetrazin  $C_4H_4ON_4$  913.  
 4-Methylidibenzal-4-methylidibenzyl-  
 hydrotetrazon 1644.  
 2,4-Dimethyldibenzal-2,4-dimethyl-  
 dibenzylhydrotetrazon 1645.  
 Di-o-nitrobenzaltetrazon 1648.  
 Di-m-nitrobenzaltetrazon  $C_{14}H_{10}O_4N_6$   
 1648.  
 Di-p-nitrobenzaltetrazon 1648.  
 Osetetrazon 1595.  
 3,6-Dimethyldihydrotetrazin  $C_4H_8N_4$   
 1595.  
 Dimethylbenzoylosotetrazin 1595.  
 Dimethyldibenzoylosotetrazin 1595.  
 Dimethylsotetrazin  $C_4H_8N_4$  1595.  
 Hydrotetrazincarbonsäure  $C_4H_4O_4N_4$   
 912.  
 Tetrazin 1596.  
 Symm.-3,6-Diphenyldihydrotetrazin  
 $C_{14}H_{12}N_4$  1596.  
 Methyl-di-p-äthoxydiphenylosotetrazin  
 1595.  
 Monophenylurazin 1596.  
 Methoxyderivat des Phenylurazins  
 $C_9H_{10}O_2N_4$  1597.  
 Triacetylphenylurazin  $C_{14}H_{14}O_6N_4$  1597.

## Diazoverbindungen.

Diazoverbb. 1598, 1610.  
 Diazoniumhydrate 1600.  
 Diazosalz 1599.  
 Diazoniumsalze 1607, 1608.  
 Diazoniumhaloide 1601, 1607.  
 Diazoniumcyanide 1603.  
 Syndiazotate 1600, 1604.  
 Syndiazocyanide 1603.  
 Isodiazohydrate 1600.

- Isodiazotate 1015, 1016.  
 Diazobenzol 1608, 1609, 1614, 1618.  
 Diazobenzolchlorid 1078, 1609.  
 Diazobenzolnitrat 1603.  
 Diazoniumnitratquecksilbernitrit  
 $2\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N}_3 \cdot \text{NO}_3, \text{Hg}(\text{NO}_3)_2$  1608.  
 Diazoniumsulfatquecksilbernitrit 1608.  
 Arylsulfinsäure Diazosalze 1604.  
 Arylthiosulfonsäure Diazosalze 1604.  
 Benzolthiosulfondiazobenzol  
 $\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{O}_2\text{N}_2\text{S}_2$  1605.  
 p-Toluolthiosulfondiazobenzol 1605.  
 $\alpha$ -Naphtalinthiosulfondiazobenzol 1605.  
 $\beta$ -Naphtalinthiosulfondiazobenzol 1605.  
 Nitramine (Diazosäuren) 994.  
 Diazobenzolsäure 994.  
 Benzolthiosulfon-o-diazochlorbenzol  
 1606.  
 p-Toluolthiosulfon-o-diazochlorbenzol  
 1606.  
 Benzolthiosulfon-m-diazochlorbenzol  
 1606.  
 p-Chlorbenzoldiazocyanid 1603.  
 Benzolthiosulfon-p-diazochlorbenzol  
 $\text{C}_{12}\text{H}_9\text{O}_2\text{N}_2\text{S}_2\text{Cl}$  1606.  
 p-Toluolthiosulfon-p-diazochlorbenzol  
 1606.  
 $\alpha$ -Naphtalinthiosulfon-p-diazochlorbenzol 1606.  
 $\beta$ -Naphtalinthiosulfon-p-diazochlorbenzol 1606.  
 Benzolthiosulfon-m-diazobrombenzol  
 1606.  
 p-Toluolthiosulfon-m-diazobrombenzol  
 1606.  
 $\beta$ -Naphtalinthiosulfon-m-diazobrombenzol 1606.  
 p-Bromdiazobenzolsäure 994.  
 p-Brombenzoldiazocyanid 1603.  
 Benzolthiosulfon-p-diazobrombenzol  
 1606.  
 p-Toluolthiosulfon-p-diazobrombenzol  
 1606.  
 $\alpha$ -Naphtalinthiosulfon-p-diazobrombenzol 1606.  
 $\beta$ -Naphtalinthiosulfon-p-diazobrombenzol 1606.  
 2, 4-Dibrombenzoldiazocyanid 1603.  
 Tribromdiazobenzolsyncyanid 1603.  
 o-Nitrodiazobenzolsäure 995.  
 $\alpha$ -Naphtalinthiosulfon-o-diazonitrobenzol 1606.  
 p-Chlor-o-nitrodiazobenzolsäure 995.  
 m-Nitrodiazobenzolsäure 995.  
 Bromdiazoniumchloride 1602.  
 Benzolthiosulfon-m-diazonitrobenzol  
 1606.  
 p-Toluolthiosulfon-m-diazonitrobenzol  
 1606.  
 $\alpha$ -Naphtalinthiosulfon-m-diazonitrobenzol 1606.  
 $\beta$ -Naphtalinthiosulfon-m-diazonitrobenzol 1606.  
 p-Nitrodiazobenzolsäure 994.  
 Benzolthiosulfon-p-diazonitrobenzol  
 $\text{C}_{12}\text{H}_9\text{O}_2\text{N}_2\text{S}_2$  1606.  
 p-Toluolthiosulfon-p-diazonitrobenzol  
 1606.  
 $\alpha$ -Naphtalinthiosulfon-p-diazonitrobenzol 1606.  
 $\beta$ -Naphtalinthiosulfon-p-diazonitrobenzol 1606.  
 p-Nitrodiazobenzolbenzylamin 1665.  
 1, 4-Nitrodiazobenzolbenzylidenmethylhydrazid 1665.  
 1, 4-Nitrodiazobenzolmethylhydrazid  
 1665.  
 Diazoamidobenzol 1610.  
 Cuproverb. des Diazoamidobenzols  
 $\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{N}_4\text{Cu}_2$  1610.  
 Cupriverb. des Diazoamidobenzols 1611.  
 p-p-Dinitrodiazoamidobenzol 994.  
 Diazosulfanilsäure 1626.  
 p-Diazobenzolsulfonsaures Natrium 876.  
 p-Bromdiazobenzol-o-sulfonsäure 1604.  
 Syn.-p-bromdiazobenzol-o-sulfonsaures  
 Natrium 1604.  
 Anti-p-bromdiazobenzol-o-sulfonsaures  
 Natrium 1604.  
 Syn.-p-bromdiazobenzol-o-sulfonsaures  
 Kalium 1604.  
 Anti-p-bromdiazobenzol-o-sulfonsaures  
 Kalium 1604.  
 Diazoamidobenzol-p-disulfosäure 1611.  
 Benzolthiosulfon-o-diazotoluol 1605.  
 p-Toluolthiosulfon-o-diazotoluol 1605.  
 $\alpha$ -Naphtalinthiosulfon-o-diazotoluol  
 1605.  
 $\beta$ -Naphtalinthiosulfon-o-diazotoluol  
 1605.  
 o-Diazotoluolsäure  $\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_2\text{N}_2$  993, 994.  
 m-Nitro-o-diazotoluolsäure 995.  
 m-Nitro-o-diazotoluolimid  $\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_2\text{N}_4$   
 968.  
 m-Dinitro-o-diazotoluolimid  $\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_4\text{N}_5$   
 968.  
 o-Diazoamidotoluol 993.  
 p-Diazotoluolsäure  $\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_2\text{N}_2$  993, 994.  
 Benzolthiosulfon-p-diazotoluol  
 $\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{O}_2\text{N}_2\text{S}_2$  1605.  
 p-Toluolthiosulfon-p-diazotoluol 1605.  
 $\alpha$ -Naphtalinthiosulfon-p-diazotoluol  
 1605.  
 $\beta$ -Naphtalinthiosulfon-p-diazotoluol  
 1605.  
 1, 3, 4-Nitro-p-diazotoluolimid 968.  
 Dinitro-p-diazotoluolimid  $\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_4\text{N}_5$  968.  
 Acetylderivat des Dinitro-p-diazotoluol-  
 imids  $\text{C}_9\text{H}_7\text{O}_4\text{N}_5$  968.  
 m-Nitro-p-diazotoluolsäure 995.  
 p-Diazoamidotoluol 993.  
 Dinitrodimethyldiamidodiazoamido-  
 toluol 3 ( $\text{C}_{12}\text{H}_{11}\text{N}_7\text{O}_4$ ) 2 ( $\text{C}_8\text{H}_7\text{N}$ ) 1010.

$C_{12}H_{10}O_2N_4S_2$  1605.  
 $\beta$ -Naphthalinthiosulfon-m-diazoxylyl 1605.  
 1, 3, 4, 5-Nitrodiazo-m-xylylimid 988.  
 Mesitylendiazodid 1602.  
 Syndiazopseudocumolkalium  $C_9H_{11}ON_2K$  1601.  
 Pseudocumoldiazodid 1602.  
 Pseudocumoldiazocyanide 1603.  
 Diazopseudocumolsäure 994.  
 Benzolthiosulfondiazo- $\psi$ -cumol  $C_{15}H_{10}O_2N_2S_2$  1605.  
 p-Toluolthiosulfondiazo- $\psi$ -cumol 1605.  
 $\alpha$ -Naphthalinthiosulfondiazo- $\psi$ -cumol 1605.  
 $\beta$ -Naphthalinthiosulfondiazo- $\psi$ -cumol 1605.  
 Diazoamidopseudocumol 994.  
 Dinitrobutylxylylazimid 1003.  
 Antidiazonaphthalinsalze 1601.  
 Antidiazonaphthalinnatrium 1601.  
 Benzolthiosulfon- $\alpha$ -diazonaphthalin  $C_{18}H_{12}O_2N_2S_2$  1605.  
 p-Toluolthiosulfon- $\alpha$ -diazonaphthalin 1605.  
 $\alpha$ -Naphthalinthiosulfon- $\alpha$ -diazonaphthalin 1605.  
 $\beta$ -Naphthalinthiosulfon- $\alpha$ -diazonaphthalin 1605.  
 Benzolthiosulfon- $\beta$ -diazonaphthalin 1605.  
 p-Toluolthiosulfon- $\beta$ -diazonaphthalin 1605.  
 $\alpha$ -Naphthalinthiosulfon- $\beta$ -diazonaphthalin 1605.  
 $\beta$ -Naphthalinthiosulfon- $\beta$ -diazonaphthalin 1605.  
 Tetrazodiphenylchlorid 1604, 1609.  
 Diphenylsulfonbisdiazodiphenyl  $C_{24}H_{18}O_4N_4S_2$  1604.  
 Dithiophenylsulfonbisdiazodiphenyl  $C_{24}H_{18}O_4N_4S_4$  1604.  
 Dibromphenylsulfonbisdiazodiphenyl 1605.  
 Di-o-tolylsulfonbisdiazodiphenyl 1605.  
 Dithio-o-tolylsulfonbisdiazodiphenyl 1604.  
 Di-p-tolylsulfonbisdiazodiphenyl 1604.  
 Dithio-p-tolylsulfonbisdiazodiphenyl 1604.  
 Di- $\alpha$ -naphthylsulfonbisdiazodiphenyl 1605.  
 Dithio- $\alpha$ -naphthylsulfonbisdiazodiphenyl 1604.  
 Di- $\beta$ -naphthylsulfonbisdiazodiphenyl 1605.  
 Dithio- $\beta$ -naphthylsulfonbisdiazodiphenyl 1604.  
 Bisdiazoditolychlorid 1604, 1605.  
 Diphenylsulfonbisdiazoditoly  $C_{26}H_{22}O_4N_4S_2$  1605.

$C_{26}H_{22}O_4N_4S_2$  1604.  
 Dibromphenylsulfonbisdiazoditoly 1605.  
 Di-o-tolylsulfonbisdiazoditoly 1605.  
 Dithio-o-tolylsulfonbisdiazoditoly 1604.  
 Di-p-tolylsulfonbisdiazoditoly 1605.  
 Dithio-p-tolylsulfonbisdiazoditoly 1604.  
 Di- $\alpha$ -naphthylsulfonbisdiazoditoly 1605.  
 Dithio- $\alpha$ -naphthylsulfonbisdiazoditoly 1604.  
 Di- $\beta$ -naphthylsulfonbisdiazoditoly 1605.  
 Dithio- $\beta$ -naphthylsulfonbisdiazoditoly 1604.  
 Syndiazoisolkalium  $C_7H_7ON$  1600.  
 Anisoldiazodid 1602.  
 Anisoldiazoniumcyanid 1603.  
 Anisolsyndiazocyanid 1603.  
 Anisolantidiazocyanid 1603.  
 Benzolthiosulfon-o-diazoanisol 1606.  
 p-Toluolthiosulfon-o-diazoanisol 1606.  
 $\alpha$ -Naphthalinthiosulfon-o-diazoanisol 1606.  
 $\beta$ -Naphthalinthiosulfon-o-diazoanisol 1606.  
 Benzolthiosulfon-p-diazoanisol  $C_{18}H_{12}O_2N_2S_2$  1606.  
 p-Toluolthiosulfon-p-diazoanisol 1606.  
 $\alpha$ -Naphthalinthiosulfon-p-diazoanisol 1606.  
 $\beta$ -Naphthalinthiosulfon-p-diazoanisol 1606.  
 Benzolthiosulfon-p-diazophenetol  $C_{14}H_{14}O_2N_2S_2$  1606.  
 p-Toluolthiosulfon-p-diazophenetol 1606.  
 $\alpha$ -Naphthalinthiosulfon-p-diazophenetol 1607.  
 $\beta$ -Naphthalinthiosulfon-p-diazophenetol 1607.  
 $\beta_1$ - $\beta_2$ -Diazonaphtholsulfosäure 1632.  
 $\alpha_1$ - $\alpha_2$ -Diazonaphtholdisulfosäure 1627.  
 $\beta_1$ -Diazo- $\alpha_2$ -naphthol- $\beta_2$ -disulfosäure 1634.  
 m-Diazobenzoësäures Na 1610.  
 o-Diazosalicylsäure  $C_7H_4O_2N_2$  1167, 1635.  
 Phenylidiimid 1611.  
 Triazan 1612.  
 Phenyläthyloxycklotriazansilber 1612.  
 Phenylmethylecklomethylentriazanbioxalat 1612.  
 Phenyläthyloxycklotriazanmethyläther 1612.  
 Carbanilphenyläthylidenoxycklotriazan 1612.  
 Acetylphenyläthylidenoxycklotriazan 1612.  
 Pikrylphenyläthylidenoxycklotriazan 1612.

## Azokörper.

Fettaromatische Azokombinationen 1613.

Fettaromatische Diazokombinationen 1613.

$\beta$ -Benzolazocyanessigsäureäthylester 1609.

(Inakt. b-Acet-p-phenylendiaminazo)-acetessigester 1613.

(Inakt. b-Acet-p-phenylendiaminazo)-acetessigsäureamid 1613.

(Inakt. b-Acet-p-phenylendiaminazo)-acetessigsäuremethyramid 1614.

Azobenzol 119, 999, 1058.

Di-p-dibromazobenzol  $C_{12}H_8N_2Br_2$  1056.

o-Dinitroazobenzol 1613.

m-Dinitroazobenzol 1613.

p-Dinitroazobenzol 1613.

4,4'-Dinitroazobenzol 1025.

Azoderivate des Orthochlor-p-nitrani-lins 1625, 1626.

Dimethyl-m-diamidoazobenzol  $C_{14}H_{16}N_4$  990.

Tetramethyl-m-diamidoazobenzol  $C_{18}H_{20}N_4$  990.

Dibenzolazotrimethylenäthylendiamin  $C_{17}H_{20}N_6$  860.

Benzolthiosulfondiazoazobenzol

$C_{18}H_{14}O_2N_2S_2$  1607.

p-Toluolthiosulfondiazoazobenzol 1607.

$\alpha$ -Naphthalinthiosulfondiazoazobenzol 1607.

$\beta$ -Naphthalinthiosulfondiazoazobenzol 1607.

Benzolazo-4-chlor-m-phenylendiamin  $C_{12}H_{11}N_4Cl$  1053.

o-Oxyazobenzol  $C_{12}H_{10}ON_2$  [1, 2] 967, 1617.

Benzolazophenol 1619.

Benzolazo-o-dibromphenol 1619.

p-Brombenzolazodibromphenol 1619.

Tribrombenzolazophenol 1620.

Benzolazo-o-nitrophenol 1620.

Methylester des o-Oxyazobenzols 1618.

Phenylazo-o-kresoläthyläther  $C_{11}H_{14}ON_2$  931.

Paraoxyazokörper 1622.

p-Oxybenzol 1615.

Diazobenzolmethylphloroglucinmono-methyläther 1365.

Anilinazodiacetbernsteinsäureester 1480.

Azobenzoltrisulfosaures Kalium 1616.

Amidoazobenzoltrisulfosäure 1615, 1616.

Diazobenzoltrisulfosaures Kalium

$C_{12}H_6O_9N_4S_3K$  1616.

m-Dinitro-p-azotoluol 1613.

p-Toluolazo-4-chlor-m-phenylendiamin

$C_{13}H_{15}N_4Cl$  1053.

Dimethyl-m-toluidinazobenzol  $C_{13}H_{17}N_5$  1616.

Dimethyl-m-toluidinazo-p-toluol 1616.

Dimethylamidoazo-m-toluol  $C_{10}H_{11}N_2$  1616.

p-Diazobenzol-o-sulfosäureazo-m-toluylendiamin 1628.

o-Oxyphenylazo-p-toluol 1618.

Dimethyl-m-toluidinazo-p-anisol  $C_{14}H_{16}ON_2$  1616.

Dimethyl-m-toluidinazo-p-phenetol  $C_{17}H_{21}ON_2$  1616.

Tetramethyl-m-diamido-p-azotoluol  $C_{18}H_{24}N_4$  990.

Dimethyl-m-toluidinazobenzolsulfo-säure 1616.

[p-Toluidinazo]-diacetbernsteinsäure-ester 1481.

Toluylenfuran 968.

Nitrotoluylenfuran  $C_7H_5O_3N_2$  968.

as-m-Xylolazo-4-chlor-m-phenylendi-amin  $C_{14}H_{13}N_4Cl$  1053.

[2-Naphtylaminazo]-diacetbernstein-säureester 1482.

p-Nitrobenzolazoäthyl- $\beta$ -naphtylamin  $C_{18}H_{18}O_2N_4$  1224.

Amidoazonaphtalin 1008.

Diphenyldisazo- $\alpha$ -naphtol 1623.

Dianisylidisazo- $\alpha$ -naphtol 1623.

Benzolazo- $\beta$ -naphtol 1621, 1622.

Paranitranilinrot 1638.

o-Toluolazo- $\beta$ -naphtol 1622.

p-Toluolazo- $\beta$ -naphtol 1622.

Nitroanisolazo- $\beta$ -naphtol  $C_{17}H_{18}O_4N_2$  1599.

Phenylazodiphenylnitromethan 1609.

Dibenzolazo- $\beta$ -dinaphtolmethan 1622.

Benzoyl-p-azodiphenylamin  $C_{20}H_{20}O_2N_4$  990.

Benzolazosalicylsäure 1621.

p-Nitrobenzolazosalicylsäure 1621.

o-Salicylsäureazoresorcin 1167.

Benzolazo-o-nitrosalicylsäure 1621.

Benzolazosalicylaldehyd 1621.

3-Benzolazo-6-oxybenzaldehyd 1621.

Benzolazosalicylidenanilin 1621.

3-Benzolazo-6-oxybenzalacetophenon 1621.

Coffeinazo-2,4-diamidobenzol

$C_{14}H_{16}O_2N_6$  918.

Coffein-p-azodimethylanilin  $C_{14}H_{16}O_2N_7$  918.

Coffein-p-azophenol  $C_{14}H_{14}O_2N_6$  918.

Coffeinazo- $\beta$ -naphtol  $C_{18}H_{16}O_2N_6$  918.

(Akt. b-p-Phenylendiaminazo)-1-phenyl-3-methyl-5-pyrazolon 1614.

(Inakt. b-Acet-p-phenylendiaminazo)-1-phenyl-3-methyl-5-pyrazolon 1614.

1-Phenyl-3-methyl-5-pyrazolon-(4-azo-p-phenylendiamin-azo-4)-1-phenyl-3-methyl-5-pyrazolon 1614.

1-Phenyl-3-methyl-5-pyrazolon-(4-azo-p-phenylendiaminazo-4)-acetessigester 1614.

Azofarbstoffe 1618, 1629.  
 Monoazofarbstoffe 1626.  
 Schwarzer Monoazofarbstoff 1635.  
 Monoazofarbstoffe für Wolle 1631.  
 Chrompatentgrün A 1635.  
 Helianthin A 531.  
 Blauer Azofarbstoff 1627.  
 Gelber Wollfarbstoff 1626.  
 Azofarbstoffe aus  $\beta$ -Naphthol 1623, 1625.  
 Sulfonierte Azofarbstoffe 1132.  
 Sulfurierte Azofarbstoffe des  $\beta$ -Naphthylamins 1626.  
 Azofarbstoffe aus Monosulfosäuren des  $\alpha$ -Naphthylamins 1623, 1625.  
 Farbstoff aus 1, 2- $\alpha$ -Naphthylaminsulfosäure 1624.  
 Farbstoff aus 1, 3-Naphthylaminsulfosäure 1624.  
 Farbstoff aus 1, 4-Naphthylaminsulfosäure 1624.  
 Farbstoff aus 1, 5-Naphthylaminsulfosäure 1624.  
 Farbstoff aus 1, 6-Naphthylaminsulfosäure 1624.  
 Farbstoff aus 1, 7-Naphthylaminsulfosäure 1624.  
 Farbstoff aus 1, 8-Naphthylaminsulfosäure 1625.  
 Disazofarbstoff 1628.  
 Chlorchrysoidinchlorhydrat 1053.  
 Bromchrysoidinchlorhydrat 1053.  
 Bromchrysoidinsulfosäure 1053.  
 Bismarckbraun 1616.  
 Kongorot 1630.  
 Brillantechtrot 1627.  
 Azofarbstoffe aus p-Diazobenzol-o-sulfosäureazo-m-phenylendiamin (m-Toluyldiamin) 1628.  
 Schwarze Disazofarbstoffe 1630.  
 Disazofarbstoffe aus  $\alpha_1 \alpha_2$ -Naphtylendiamin- $\beta_1$ -sulfosäure 1629.  
 Beizen färbende schwarze Disazofarbstoffe aus  $\alpha_1 \alpha_2$ -Amidonaphthol- $\alpha_2$ -sulfosäure 1633.  
 Azofarbstoffe aus Nitro- $\beta_1$ -diao- $\beta_2$ -naphthol- $\beta_2$ -sulfosäure 1633.  
 Disazofarbstoffe aus  $\alpha_1 \alpha_2$ -Amidonaphthol- $\alpha_2$ -sulfosäure 1632.  
 Disazofarbstoffe aus  $\alpha_1 \alpha_2$ -Amidonaphthol- $\beta_2 \alpha_2$ -disulfosäure 1633.  
 Azofarbstoff aus  $\alpha_1 \alpha_2$ -Alkylamidonaphthol- $\beta_2 \alpha_2$ -disulfosäure 1636.  
 Azofarbstoffe aus  $\beta_1 \beta_1 \alpha_2$ -Trioxynaphthalin 1636.  
 Chlorechte Baumwollfarbstoffe aus  $\alpha_1 \alpha_2$ -Naphthacetol- $\beta_2 \beta_2$ -disulfosäure 1637.  
 Diazofarbstoffe aus Amidammoniumbasen 1626.  
 Trisazofarbstoffe 1634.  
 Trisazofarbstoffe aus  $\alpha_1 \alpha_2$ -Amidonaphthol- $\alpha_2$ -sulfosäure 1632.

Schwärze Beizenfarbstoffe 1631.  
 Schwarze, substantive Baumwollfarbstoffe 1629.  
 Polyazofarbstoffe 1627.  
 Polyazofarbstoffe aus Toluyldiaminsulfosäure 1629.  
 Polyazofarbstoffe aus Resorcin 1626.  
 Brauner Polyazofarbstoff 1634.  
 Polyazofarbstoffe mit Amidonaphthol-sulfosäuren 1632.

## Azoxyverbindungen.

Azoxybenzol 119, 967, 985, 999, 1058, 1614, 1615.  
 pp-Dichlorazoxybenzol 985.  
 o-Oxyazoxybenzol  $C_{12}H_{10}O_2N_2$  [1, 2] 967.  
 Iso-o-oxyazoxybenzol  $C_{12}H_{10}O_2N_2$  [1, 2] 967.  
 p-Oxyazoxybenzol  $C_{12}H_{10}O_2N_2$  [1, 4] 967.  
 p-Azoxyanisol 16, 1615.  
 p-Diamidoazoxybenzol 1001.  
 Diacetyl-p-diamidoazoxybenzol  $C_{16}H_{16}O_4N_4$  1001.  
 o-Azoxytoluol 1058.  
 Azoxyxytol  $C_{10}H_{10}ON_2$  988.  
 Azoxybenzylidenanilin 1615.  
 p-Azoxybenzoyldiphenylamin  $C_{26}H_{26}O_2N_2$  990.  
 $\alpha$ -Azoxy- $\beta$ -naphthyläthyläther  $C_{24}H_{24}O_2N_2$  991.

## Hydrazoverbindungen.

Hydrazokörper 1614.  
 Hydrazobenzol 934, 1615.  
 Tetramethyl-m-diamidohydrazobenzol 990.  
 Tetramethyl-m-diamido-p-hydrazotoluol  $C_{18}H_{20}N_4$  990.  
 Hydrazotriazol 934.  
 Hydrazomethyltriazol 934.  
 Benzochinonphenylhydrazontetramethyldiamidodiphenylmethan 1623.  
 $\alpha$ -Naphtochinonphenylhydrazontetramethyldiamidodiphenylmethan 1622.  
 $\alpha$ -Naphtochinonphenylhydrazondiphenylmethan 1623.  
 Di- $\alpha$ -naphtochinondiphenyldihydrazontetramethyldiamidodiphenylmethan 1623.  
 Phenylhydrazon des Monobromlaphachonons  $C_{15}H_{15}O_2Br$  1287.  
 Furfuraldehydphenylhydrazon  $C_{12}H_{12}ON_2$  1442.  
 Phenylhydrazon des Furfuraldehyds 1441.



Oxyfurfurolphenylhydrazon  $C_{11}H_{10}O_2N_2$  1441.  
 Pyrrolaldehydphenylhydrazon  $C_{11}H_{11}N_2$  1450.  
 Phenylhydrazinoinndonphenylhydrazon  $C_{21}H_{19}N_4$  1254.  
 Phenylhydrazon des Chlorindonmalonesters  $C_{22}H_{21}O_4N_2Cl$  1254.  
 Phenylhydrazon des  $\alpha$ -Benzylidenhydridon 1263.  
 Phenylhydrazon des Oxymethylketoisoxazolons  $C_{10}H_9O_3N_2$  1664.  
 Diazohydrazide 1665.  
 Diazobenzolphenylhydrazid  $C_{12}H_{11}N_4$  1665.  
 Chlordiazobenzolphenylhydrazid 1665.  
 1, 4-Bromdiazobenzolphenylhydrazid 1665.  
 1, 4-Nitrodiazobenzolphenylhydrazid 1665.  
 1, 4-Diazotoluolphenylhydrazid 1665.  
 1, 3-Diazobenzoësäurephenylhydrazid 1665.  
 1, 4-Diazobenzoësäurephenylhydrazid 1665.  
 Tetrazone 1664.  
 Bisdiazotetrazone (Octazone) 1665.  
 Bisdiazobenzoldiphenyltetrazon 1665.  
 Bis-1, 4-diazotoluoldiphenyltetrazon 1665.  
 Bis-1, 4-bromdiazobenzoldiphenyltetrazon 1665.

### Aromatische Hydrazine.

Phenylhydrazin 1022, 1482, 1558, 1639, 1640, 1641.  
 Phenylhydrazinsalz des Trinitrothymols  $C_{16}H_{15}O_7N_5$  1091.  
 Phenylhydrazinpentachlorphenolat  $C_{12}H_5ON_2Cl_5$  1078.  
 Phenylcarbazinsäureäthylester 1597.  
 $\alpha$ -Carbonylchlorid des Phenylcarbazinsäureäthylesters 1596, 1597.  
 Phenylcarbazidcarbonsäureäthylester 1596.  
 $\beta$ -Acetylphenylhydrazin- $\alpha$ -carbonsäurediphenylamid  $C_{21}H_{19}O_2N_3$  1652.  
 Diphenylcarbaziddicarbonsäureäthylester  $C_{19}H_{22}O_4N_4$  1597.  
 Phenylhydrazin- $\alpha$ - $\beta$ -dicarbonsäureester  $C_{18}H_{14}O_4N_2$  1597.  
 Diphenyl- $\beta$ -phenylsemicarbazid 1652.  
 Acetyldiphenyl- $\beta$ -phenylsemicarbazid 1652.  
 Diphenylcarbazid  $C_{12}H_9ON_4$  356, 1653, 1654, 1656.  
 Carbodiazid  $C_{13}H_{10}ON_4$  1654.  
 Diphenylcarbazon  $C_{18}H_{15}ON_4$  1654, 1656.  
 Diphenylcarbazonnatrium 1654.  
 Diphenylcarbazonkalium 1654.  
 Diphenylcarbazonzink 1654.

Cuprodiphenylcarbazon 1655.  
 Mercuridiphenylcarbazon 1655.  
 Phenylhydrazocarbondiimide 1660.  
 Phenylhydrazodicarbondiimide 1660.  
 Phenylhydrazocarbo-di-p-tolylamin  $C_{21}H_{23}N_4$  1661.  
 Phenylhydrazodicarbo-di-p-tolylamin 1661.  
 Monoacetylphenylhydrazon-di-p-tolylguanidin  $C_{22}H_{24}ON_4$  1661.  
 Phenylthioncarbazinsäureester 1657.  
 Phenylthiolcarbazinsäureester 1657.  
 Phenylthiolcarbazinsäuremethylester  $C_9H_{10}ON_2S$  1658.  
 Phenylthioncarbazinsäuremethylester  $C_9H_{10}ON_2S$  1658.  
 Phenylthioncarbazinsäureäthylester  $C_9H_{12}ON_2S$  1658.  
 Phenylthiolcarbazinsäureäthylester 1658.  
 Phenylthiolcarbazinsäurebenzylester 1658.  
 $\alpha$ -Benzoylphenylthiolcarbazinsäureäthylester  $C_{15}H_{15}O_4N_2S$  1659.  
 $\alpha$ -Benzoylphenylthioncarbazinsäureäthylester 1659.  
 Phenylhydrazinsalz der Dithiophenylcarbazinsäure 1039.  
 Phenylthioncarbazinsäuremethylester- $\alpha$ -carbonsäuremethylester  $C_{10}H_{13}O_2N_2S_2$  1508.  
 Benzoylphenylthioncarbazinsäuremethylester  $C_{13}H_{14}ON_2S_2$  1662.  
 Phenylthioncarbazinsäuremethylester- $\alpha$ -carbonsäureäthylester  $C_{11}H_{14}O_2N_2S_2$  1508.  
 Acetylphenylthioncarbazinsäurebenzylester 1662.  
 Phenyl-p-tolylthiosemicarbazid 1045.  
 Benzal-4-phenylthiosemicarbazon 1508.  
 Diphenylthiosemicarbazid 1045.  
 Benzoylphenylhydrazon des Dithiokohlensäuredimethylesters  $C_{15}H_{15}ON_2S_2$  1622.  
 Phenylhydrazon des Diäthylthiokohlensäureesters  $C_{11}H_{14}ON_2S$  1659.  
 Phenylhydrazon des Dithiokohlensäureäthylenesters 1662.  
 Phenylhydrazon des Dithiokohlensäuremethylläthylenesters  $C_{16}H_{22}N_2S_2$  1662.  
 Phenylhydrazon des Dithiokohlensäuremethyl-o-nitrobenzylesters  $C_{13}H_{13}O_2N_2S_2$  1661.  
 Anilimidocarbaminthioglycolsäure  $C_8H_{11}O_2N_2S$  1558.  
 Methylanilimidocarbaminthioglycolsäure  $C_{10}H_{13}O_2N_2S$  1558.  
 Formylphenylhydrazin 629, 630.  
 Nitrosoformylphenylhydrazin  $C_7H_7O_2N_2$  1652.  
 Acetylphenylhydrazin 629.  
 $\beta$ -Acetylphenylhydrazin 1505, 1652.

1639.  
 Glucosäurephenylhydrazid  
 $C_{18}H_{18}O_5N_2$  836.  
 $\alpha$ -Benzoylphenylhydrazin 1141, 1278.  
 $\alpha$ -Benzoylphenylhydrazinotrichlor-  
 chinon  $C_{19}H_{11}O_5N_2Cl_3$  1278.  
 Symm. Benzoylphenylhydrazin  
 $C_{18}H_{18}O_5N_2$  1022.  
 Phenylhydrazid der o-Chlorphenyl-  
 essigsäure  $C_{14}H_{13}ON_2Cl$  1156.  
 Salicylphenylhydrazin 1168, 1169.  
 Phenylhydrazid des Brenzkatechin-  
 acetamids  $C_{14}H_{14}O_4N_2$  1190.  
 Phenylhydrazon 1639.  
 Nitroformaldehydhydraton 1609.  
 Phenylnitroformaldehydhydraton 1608.  
 Nitril des Propylidenphenylhydrazons  
 1663.  
 Phenylsazon des Glycolaldehyds  
 $C_{14}H_{14}N_4$  780.  
 Diphenylsazon des Glycolaldehyds  
 $C_{26}H_{22}N$  780.  
 Glyoxalosazon 984.  
 Glycerinaldehyddiphenylhydrazon  
 $C_{15}H_{16}O_5N_2$  780.  
 Phenylhydrazon vom Methyläthylaceton  
 (3-Methylpentan-2-on) 1462.  
 Osazon des Acetylisobutyryls  
 $C_{18}H_{22}N_4$  790.  
 Hydrazone des Brenztraubensäureäthyl-  
 esters 1663.  
 Phenylhydrazon der Brenztrauben-  
 glycolsäure  $C_{11}H_{12}O_4N_2$  1664.  
 $\alpha$ -Phenylhydrazon aus  $\gamma$ -Bromacetessig-  
 ester 1472.  
 Osazon des Diketobutyrolactons 1664.  
 Phenylhydrazoxim des Diketobutyro-  
 lactons  $C_{16}H_{16}O_5N_2$  1663.  
 Äthylidenbisacetessigestermonophenyl-  
 hydrazon 697.  
 Phenylhydrazinsalz der Nitrotetron-  
 säure  $C_{10}H_{11}O_5N_2$  673.  
 Phenylhydrazon der Nitrotetronsäure  
 $C_{10}H_9O_5N_2$  673.  
 Phenylhydrazon der Glyoxylsäure  
 $C_8H_8O_5N_2$  625.  
 Brenzweinsäurephenylhydrazon 625.  
 Phenylhydrazon der Dihydroxymalein-  
 säure 626.  
 Phenylerythrosulosazon  $C_{16}H_{16}O_5N_4$  804.  
 Diphenylhydrazon der racem. Arabi-  
 nose  $C_{17}H_{20}O_4N_4$  806.  
 Osazon der i-racem. Arabinose  
 $C_{17}H_{20}O_5N_4$  806.  
 l-Arabinosediphenylhydrazon  
 $C_{17}H_{20}O_4N_4$  806.  
 $\alpha$ -Acrosazon 808.  
 Phenyl- $\beta$ -acrosazon  $C_{18}H_{22}O_4N_4$  780, 808.  
 Tetrosazon der Acrosen 808.

Osazon der Galactosarabinose  
 $C_{22}H_{20}O_5N_4$  813.  
 Phenylhydrazon des Glucurons  
 $C_{18}H_{14}O_5N_2$  713.  
 Glucurondiphenylhydrazon  $C_{18}H_{18}O_5N_4$   
 713.  
 Diphenylhydrazon der Rhodeose  
 $C_{18}H_{22}O_4N_2$  805.  
 Phenylsazon der Rhodeose 805.  
 Sorbosazon 813.  
 Phenylhydrazon des  $\alpha$ -Methylketohe-  
 methylens 1471.  
 Benzalbenzoylhydrazin  $C_{18}H_{22}O_4N_2$   
 1220.  
 Benzylidenformylphenyltriazan  
 $C_{14}H_{18}ON_3$  1652.  
 Dibrom-p-oxylbenzaldehydphenylhydr-  
 azon 191.  
 p-Benzophenylhydrazon  $C_{15}H_{17}N_2$  1258.  
 Phenylhydrazon vom Oxymesitylen-  
 aldehyd  $C_{15}H_{16}ON_2$  1088.  
 Phenylhydrazon des Benzoats vom Oxy-  
 mesitylenaldehyd  $C_{22}H_{20}O_5N_2$  1088.  
 Vanillindiphenyldihydrazon  
 $C_{26}H_{20}O_4N_4$  1222.  
 $\beta$ - $\alpha$ -Acetylbenzoylphenylhydrazoxim  
 $C_{15}H_{16}ON_2$  1507.  
 Acetylderivat des  $\beta$ -Acetylbenzoyl-  
 phenylhydrazoxims  $C_{17}H_{17}O_2N_2$  1507.  
 p-Bromphenylhydrazon des Oxychlor-  
 propionaldehyds  $C_9H_{10}ON_2Br$  780.  
 Glycerinaldehydbromphenylsazon  
 $C_{15}H_{14}N_4Br_2O$  780.  
 p-Bromphenylhydrazon der i-racem.  
 Arabinose  $C_{11}H_{15}O_4N_2Br$  806.  
 p-Bromphenylsazon der i-racem. Ara-  
 binose  $C_{17}H_{18}O_5N_2Br_2$  806.  
 p-Bromphenylerythrosulosazon  
 $C_{16}H_{16}O_5N_4Br_2$  804.  
 p-Bromphenyl- $\beta$ -acrosazon  
 $C_{18}H_{20}O_4N_4Br_2$  780.  
 Glucuron-p-bromphenylhydrazon  
 $C_{18}H_{18}O_5N_2Br$  713.  
 p-Bromphenylhydrazon des  $\alpha$ -Jonons  
 1251.  
 p-Bromphenylhydrazon des  $\beta$ -Jonons  
 1250, 1251.  
 p-Bromphenylhydrazon des Vanillins  
 $C_{14}H_{18}O_2N_2Br$  1222.  
 Acetylbenzoyl-p-bromphenylhydraz-  
 oxim  $C_{15}H_{14}ON_2Br$  1507.  
 p-Bromphenylhydrazon der Camphonon-  
 säure 1311.  
 Bromphenylhydrazon des Äthylenesters  
 $C_9H_9N_2S_2Br$  1662.  
 p-Bromphenylhydrazon d. Dithiokohlen-  
 säuredimethylesters  $C_9H_{11}N_2S_2Br$  1662.  
 1,4-Bromdiazobenzol-1,4-bromphenyl-  
 hydrazid 1665.  
 Bis-1,4-bromdiazobenzoldi-1,4-brom-  
 phenyltetrazon 1665.

- Nitrosophenylhydrazin 1608.  
 p-Nitrophenylhydrazon des Diacetyls 1450.  
 Glycolaldehyd-p-nitrophenylosazon  $C_{14}H_{17}O_4N_6$  780.  
 Lävulinsäure-p-nitrophenylhydrazon 1663.  
 p-Nitrophenylrhamnosazon 1663.  
 Furfurol-p-nitrophenylhydrazon  $C_{11}H_9O_5N_3$  1663.  
 $\alpha$ -Methylfurfurol-p-nitrophenylhydrazon 1663.  
 Pyrrolaldehyd-p-nitrophenylhydrazon  $C_{11}H_{10}O_5N_3$  1450.  
 Diazobenzol-1, 4-bromphenylhydrazid 1665.  
 Benzoylphenylhydrazinsulfosäure 1638.  
 Methylphenylhydrazon des Äthylmethylacetons 1462.  
 Methylphenylhydrazon des Äthylisopropylketons 1462.  
 Glycerinaldehydmethylphenylhydrazon  $C_{16}H_{19}O_5N_3$  780.  
 Methylphenylhydrazon der i-racem. Arabinose 806.  
 Methylphenylhydrazon der Rhodose 805.  
 Methylphenylhydrazon des Oxyfurfurols  $C_{12}H_{12}O_5N_3$  1441.  
 Diphenylhydrazon des Vanillins 1222.  
 Cyklopentenylphenylhydrazin  $C_{11}H_{11}N_2$  1011.  
 Diazobenzol-1, 4-tolylhydrazid 1665.  
 Bisdiazobenzoldi-1, 4-tolyltetrazon 1665.  
 p-Tolyldithiocarbazinsäuremethylester- $\alpha$ -carbonsäureäthylester  $C_{12}H_{16}O_4N_2S_2$  1508.  
 1, 3, 4-Nitrotolylhydrazin 1502.  
 o-Xylylenhydrazin  $C_8H_{10}N_2$  1459.  
 Benzol-o-xylylenhydrazin  $C_{11}H_{14}N_2$  1459.  
 o-Oxybenzal-o-xylylenhydrazin  $C_{18}H_{14}ON_2$  1459.  
 Benzylhydrazin 1641, 1642, 1643, 1646, 1647.  
 Salzsaures Benzylhydrazin 1647.  
 Nitrosobenzylhydrazin  $C_7H_7ON_2$  1647.  
 Benzylsemicarbazid  $C_8H_{11}ON_3$  1643.  
 Benzylphenylthiosemicarbazid  $C_{14}H_{15}N_3S$  1643.  
 Dibenzoylbenzylhydrazin  $C_{21}H_{18}O_2N_2$  1643.  
 Brenztraubensäurebenzylhydrazon 1643.  
 Benzalbenzylhydrazon  $C_{14}H_{14}N_2$  1642, 1643, 1647.  
 Chlorhydrat des Benzalbenzylhydrazons 1642.  
 Nitrosobenzalbenzylhydrazon 1643.  
 Orthooxybenzalbenzylhydrazon 1643.  
 Acetylbenzalbenzylhydrazin 1647.  
 Benzylazimid 1648.  
 Diazobenzolbenzylhydrazid 1665.  
 1, 4-Nitrodiazobenzolbenzylhydrazid 1665.  
 1, 4-Nitrodiazobenzolbenzylidenbenzylhydrazid 1665.  
 4-Methylbenzylhydrazin  $C_8H_{11}N_2$  1644.  
 4-Methylbenzylhydrazinchlorhydrat 1644.  
 Nitroso-p-methylbenzylhydrazin 1647.  
 Dibenzoyl-4-methylbenzylhydrazin 1644.  
 4-Methylbenzylsemicarbazid 1644.  
 4-Methylbenzylphenylthiosemicarbazid 1644.  
 Chloral-4-methylbenzylhydrazon 1644.  
 Brenztraubensäure-4-methylbenzylhydrazon 1644.  
 o-Oxybenzal-4-methylbenzylhydrazon 1644.  
 p-Methoxybenzal-4-methylbenzylhydrazon 1644.  
 4-Methylbenzal-4-methylbenzylhydrazon 1643.  
 2, 4-Dimethylbenzylhydrazin 1646.  
 Benzal-2, 4-dimethylbenzylhydrazon 1646.  
 2, 4-Dimethylbenzal-2, 4-dimethylbenzylhydrazon 1645.  
 Trimethylbenzylsemicarbazid 1646.  
 Trimethylbenzylphenylthiosemicarbazid 1646.  
 Brenztraubensäuretrimethylbenzylhydrazon 1646.  
 2, 4, 5-Trimethylbenzal-2, 4, 5-trimethylbenzylhydrazon 1646.  
 Glyoxalbenzylphenylosazon  $C_{28}H_{28}N_4$  813.  
 Benzylphenylhydrazon der i-racem. Arabinose  $C_{18}H_{22}O_4N_2$  806.  
 $\alpha$ -Lyxosebenzylphenylhydrazon  $C_{18}H_{22}O_4 \cdot H_2O$  813.  
 l-Gulosebenzylphenylhydrazon 799.  
 Benzylphenylhydrazon der Galactarabinose  $C_{24}H_{28}O_5N_2$  813.  
 Benzylphenylhydrazon des Glucurons  $C_{18}H_{22}O_5N_2$  713.  
 Benzylphenylhydrazon des Vanillins 1222.  
 Dibenzylhydrazin  $C_{14}H_{16}N_2$  1642.  
 as-Dibenzylhydrazine  $C_{14}H_{16}N_2$  1649.  
 Dibenzylhydrazindichlorhydrat 1649.  
 Benzylidendibenzylhydrazon  $C_{21}H_{20}N_2$  1649.  
 as-o-Dinitrodibenzylhydrazin 1649.  
 Formyl-di-o-nitrodibenzylhydrazin 1649.  
 Diacetyldinitrodibenzylhydrazin 1649.  
 o-Dinitrodibenzylsemicarbazid  $C_{15}H_{15}O_2N_3$  1649.  
 Benzylidendi-o-nitrodibenzylhydrazon 1649.  
 p-Dinitrodibenzylhydrazin 1649.  
 Benzylidendinitrodibenzylhydrazon 1649.

Acetyl- $\alpha$ -diaminodibenzylhydrazin 1649.  
 Triacetyldiaminodibenzylhydrazin 1649.  
 4-Methyldibenzylhydrazin 1644.  
 2, 4-Dimethyldibenzylhydrazin 1645.  
 2, 4, 5-Trimethyldibenzylhydrazin 1646.  
 $\alpha$ -Naphthylhydrazon des Vanillins  
 $C_{18}H_{16}O_2N_2$  1222.  
 $\beta$ -Naphthylhydrazon des Vanillins  
 $C_{18}H_{16}O_2N_2$  1222.  
 p-Dioxydiphenylosazon des Diacetyls  
 1595.  
 Di- $\alpha$ -naphtochinondianisylidihydrazon-  
 tetramethyldiamidodiphenylmethan  
 1623.  
 as-o-Oxybenzylphenylhydrazin  
 $C_{18}H_{14}ON_2$  m-Nitrobenzylidenverb.  
 1016.  
 Diazobenzol-1, 3-hydrazinobenzoësäure  
 1665.  
 Hydrazonsalicylbrenztraubensäure 1167.  
 Methylglyoxalsalicylsäureosazon 1595.  
 Acetylpropionylsalicylsäureosazon 1595.  
 $\alpha$ -Chinolyldiazin 1650.  
 Oxal- $\alpha$ -chinolyldiazidsäureäthylester  
 $C_{18}H_{18}O_2N_2$  1650.  
 Oxal-di- $\alpha$ -chinolyldiazid  $C_{20}H_{18}O_2N_2$   
 1650.  
 $\alpha$ -Chinolysemicarbazid  $C_{16}H_{10}ON_2$  1650.  
 1- $\alpha$ -Chinolyld-4-phenylthiosemicarbazid  
 $C_{16}H_{12}N_4S_2$  1650.  
 Benzal- $\alpha$ -chinolyldiazin  $C_{16}H_{12}N_2$  1650.  
 $\alpha$ -Hydrazochinolin  $C_{10}H_{14}N_2$  1651.  
 $\alpha$ -Lepidylhydrazin 1651.  
 Brenztraubensäure- $\alpha$ -lepidylhydrazon  
 1651.  
 $\alpha$ -Lepidylsemicarbazid 1651.  
 Benzyliden- $\alpha$ -lepidylhydrazon  $C_{17}H_{15}N_2$   
 1651.  
 1- $\alpha$ -Lepidyl-4-phenylthiosemicarbazid  
 1651.  
 $\alpha$ -Hydrazolepidin 1651.  
 $\gamma$ -Chinaldylhydrazin 1652.  
 Brenztraubensäure- $\gamma$ -chinaldylhydr-  
 azon 1652.  
 Benzyliden- $\gamma$ -chinaldylhydrazon 1652.  
 1- $\gamma$ -Chinaldyl-4-phenylthiosemicarbazid  
 1652.

## Formazylreihe.

Nitroformazyl 1608, 1609.  
 Formazylameisensäureester  $C_{14}H_{12}O_2N_4$   
 918.  
 Acetylformazyl  $C_{15}H_{14}ON_4$  918.  
 Phenylformazyl 1608.  
 Phenylazoformazyl 1608.  
 Formazylbenzol-I-m-sulfonsaures Na-  
 trium 1639.  
 Formazylbenzol-II-p-sulfonsaures Na-  
 trium  $C_{19}H_{18}O_2N_4NaS$  1638.

II- $\alpha$ -Naphthyl-III-phenylformazylbenzol  
 1639.  
 II-Phenyl-III- $\alpha$ -naphthylformazylbenzol  
 $C_{23}H_{18}N_4$  1639.  
 Tetrazoliumhydroxydsulfosäuren 1639.

## Phosphor-, Arsen- und Siliciumverbindungen.

o-Xylylenditriäthylphosphoniumbromid  
 $C_8H_4[CH_2-P(C_2H_5)_2Br]_2$  1666.  
 Kakodylzimtsäure 1666.  
 Guajacolkakodylat 1666.  
 Siliciumphenylamid  $C_{24}H_{24}N_4Si$  1666.  
 Siliciumtriphenylguanidin 1666.  
 Siliciumdiphenyldiimid  $C_{12}H_{10}N_4Si$  1666.  
 Siliciumtriphenylguanidin  $C_{18}H_{17}N_3Si$   
 1666.

## Eiweißstoffe.

Eiweiß 816, 1667, 1669, 1670, 1671,  
 1672, 1673, 1674, 1675, 1676, 1677,  
 1678, 1679, 1680, 1681, 1682, 1683,  
 1687, 1702, 1703, 1704, 1705.  
 Protein 1666, 1670, 1674, 1678, 1679,  
 1681, 1687.  
 Harneiweiß 818, 896, 897.  
 Pflanzeneiweiß 1681.  
 Sameneiweiß 817.  
 Hefeneiweiß 1704.

## Albumine, Globuline, Fibrine, Nucleoalbumine.

Albumin 1673, 1687.  
 Albumin aus Ochsen Serum 1685.  
 Serumalbumine 1685.  
 Eiereiweiß 1685, 1686, 1706.  
 Lecithinnucleovittellin 1687.  
 Albuminin 1687.  
 Columbinin 1673.  
 Globuline 1682, 1691.  
 Serumglobuline 1685.  
 Serine 1685.  
 Leukosin 1691.  
 Fibrin 1680, 1681, 1688.  
 Casein 1681, 1688, 1689, 1703, 1706.  
 Käse 735, 745, 746, 1729.  
 Milchcasein 1689.  
 Frauencasein 1688.  
 Caseinsäure 1689.  
 Caseinat 1704.  
 Quecksilbercaseinat 1704.  
 Nucleohiston 1689.  
 Chitin 1671.  
 Legumin 1706.

## Umwandlungsprodukte.

Albumosen 1673, 1681, 1682, 1689.  
 Peptone 1673, 1679, 1706.

Fleischpepton 1882, 1883.  
 $\alpha$ -Antipepton  $C_{10}H_{17}O_5N_3$  1884.  
 $\beta$ -Antipepton  $C_{11}H_{19}O_5N_3$  1884.  
 Amphopepton 1884.  
 Glutipepton 1884, 1885.  
 Glutipeptonbromhydrat 1884.  
 Glutipeptonjodhydrat 1884, 1885.  
 Carnosin  $C_9H_{14}O_5N_4$  1883.  
 Proteose 1892.  
 Jodoleiweiß 1704.

#### Nucleoproteide. Hämoglobin. Blut.

Nuclein 1892, 1893.  
 Hefennuclein 1893, 1894.  
 Paranuclein 1887.  
 Fersan 1702.  
 Nucleinsäure 1891, 1893.  
 Thyminsäure 1893.  
 Hämoglobin 1897, 1899, 1700, 1706.  
 Pferdehämoglobin 1896.  
 Blut 759.  
 Oxyhämoglobin 1899, 1700, 1727.  
 Häm in 1897, 1898, 1702.  
 Acethämin 1897.  
 Äthyläther des Acethämins 1898.  
 Diäthyläther des Acethämins 1898.  
 Monoamyläther des Acethämins 1898.  
 Hämatin 1700, 1701, 1727, 1728.  
 Hämatinsäure 1701.  
 Hämochromogen 1899, 1727.  
 Hämatoporphyrin 1863, 1898.  
 Dimethylhämatoporphyrin 1898.

#### Glukoproteide.

Mucin 1705.  
 Paramucosin 1705.  
 Ovomucin 1886.  
 Ovomucoid 1886.  
 Ovarialmucoide 1705.  
 Chondroitinschwefelsäure 1705.

#### Albuminoide.

Leim 1889, 1706, 1707.  
 Gelatine 36, 1889, 1706, 1707.  
 Gliadin 1404, 1720.  
 Keratin 1707.  
 Conchiolin 1707.  
 Platin 1706.  
 Edestin 1890.  
 Glutenin 1720.

#### Toxine.

Toxine 1893.  
 Tuberkulose toxin 1890.  
 Tuberkulinsäures Tuberkulosamin 1890.  
 Tuberkulinsäure 1890, 1891.  
 Spermatoxin 1894.  
 Blutagglutinine 1899.  
 Agglutinin 1899.

Abrin 1899.  
 Crotin 1899.  
 Ricin 756, 1899.  
 Nebennierensubstanz 1733.  
 Suprarenin 1733.  
 Epinephrin 1733.

#### Fermente.

Enzyme 746, 1708, 1709, 1729, 1730.

#### Enzyme, welche Kohlenhydrate spalten.

Zymase 1710, 1711, 1713, 1714.  
 Hefe 1708, 1710, 1711, 1712, 1713, 1714,  
 1715, 1716.  
 Invertin 1716, 1717.  
 Invertase 1716.  
 Ptyalin 1719.  
 Diastatische Enzyme 1717, 1718, 1719.  
 Diastase 1718.  
 Seminase 1719.

#### Enzyme, welche Glukoside, Fette und Tannin spalten.

Lipolytisches Ferment 1709.  
 Lipase 1723.  
 Tannase 1722.  
 Myrosin 1723.  
 Lotase 1392.  
 Indimulsin 1392.

#### Oxydierende Fermente.

Oxydasen 1724.  
 Aldehydase 1724.  
 Schinoxydase 1724, 1725.  
 Tyrosinase 1191, 1725.

#### Proteolytische Enzyme.

Proteolytisches Enzym 1719.  
 Pepsin 1726, 1727, 1728.  
 Papsin 1728.  
 Pancreatin 1728.  
 Pankreaspulver 798.  
 Darmpulver 798.  
 Milzpulver 798.  
 Galactase 1728, 1729.  
 Proteolytisches Enzym des Malzes 1731,  
 1732.  
 Proteolytisches Ferment der keimenden  
 Samen 1732.  
 Hefeendotrypsin 1732.  
 Protease des *Aspergillus niger* 1733.

#### Gerinnungsenzyme.

Labenzyme 1726.  
 Parachymosin 1726.  
 Antilab 1726.  
 Cynarase 1726.  
 Anticynarase 1726.

# Abkürzungen in den Literaturangaben

zum

## „Jahresbericht über die Fortschritte der Chemie“.

---

Accad. dei Lincei Rend.	bedeutet:	Atti della reale accademia dei Lincei Rendiconti. — Roma.
Amer. Chem. J.	bedeutet:	American Chemical Journal; edited by Ira Remsen. — Baltimore (Selbstverlag).
Amer. Chem. Soc. J.	„	The Journal of the American Chemical Society. William A. Noyes, Editor, Edward Hart, W. F. Hillebrand, J. H. Long, Wm. Mc Murtrie, Arthur A. Noyes, H. N. Stokes, H. P. Talbot, H. W. Wiley, committee on papers and publications. — Easton (PA. The Chemical Publishing Company).
Analyst	„	The Analyst. — London.
Ann. Chem.	„	Justus Liebig's Annalen der Chemie, herausgegeben von E. Erlenmeyer, R. Fittig, A. v. Baeyer, O. Wallach und J. Volhard. — Leipzig (C. F. Winter).
Ann. chim. farm.	„	Annali di chimica e di farmacologia. Direttori P. Albertoni e J. Guareschi. — Milano (Dottore Francesco Vallardi).
Ann. chim. phys.	„	Annales de chimie et de physique, par Berthelot, Mascart, Moissan. — Paris (Masson et Cie.).
Ann. Phys.	„	Annalen der Physik und Chemie. Neue Folge unter Mitwirkung der Physikalischen Gesellschaft zu Berlin und insbesondere von M. Planck herausgegeben von Paul Drude. — Leipzig (Johann Ambrosius Barth).
Ann. Phys. Beibl.	„	Beiblätter zu den Annalen der Physik und Chemie. Herausgegeben von Paul Drude. — Leipzig (Johann Ambrosius Barth).
Apoth.-Zeitg.	„	Apotheker-Zeitung. Herausgegeben vom Deutschen Apotheker-Verein; Redakteur W. Wobbe. — Berlin (Selbstverlag).
Arch. Pharm.	„	Archiv der Pharmazie, herausgegeben vom Deutschen Apotheker-Verein unter Redaktion von E. Schmidt und H. Beckurts. — Berlin (Selbstverlag).
Arch. ph. nat.	„	Archives des sciences physiques et naturelles. — Genève (Georg et Cie., Basel).

- Beitr. chem. Phys. u. Path. bedeutet: Beiträge zur chemischen Physiologie und Pathologie. Herausgegeben von Franz Hofmeister. — Braunschweig (Friedr. Vieweg & Sohn).
- Belg. Acad. Bull. bedeutet: Bulletin de l'académie royale des sciences, des lettres et des beaux-arts de Belgique. — Bruxelles (Hayez).
- Ber. „ Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft. — Berlin (B. Friedlaender & Sohn).
- Ber. Phys. Ges. „ Berichte der Deutschen Physikalischen Gesellschaft. Im Auftrage der Gesellschaft herausgegeben von Karl Scheel. — Braunschweig (Friedr. Vieweg & Sohn).
- Berg- u. Hüttenm. Zeitg. bedeutet: Berg- und Hüttenmännische Zeitung. Redaktion G. Köhler u. F. Kolbeck. — Leipzig (Arthur Felix).
- Berl. Akad. Ber. bedeutet: Sitzungsberichte der Königl. Preussischen Akademie der Wissenschaften zu Berlin. — Berlin (Georg Reimer).
- Boll. chim. farm. „ Bolletino di chimica e di farmacologia.
- Bull. ass. Belg. chim. „ Bulletin de l'association Belge de chimistes.
- Bull. soc. chim. „ Bulletin de la société chimique de Paris; comprenant le procès-verbal des séances, les mémoires présentés à la société, l'analyse des travaux de chimie pure et appliquée publiés en France et à l'étranger, la revue des brevets etc. Secrétaire de la rédaction: Béhal. — Paris (Masson et Cie).
- Chem. Centr. „ Chemisches Centralblatt. Redigiert von A. Hesse. Herausgegeben von der deutschen chemischen Gesellschaft. — Berlin (B. Friedlaender & Sohn).
- Chem. Ind. „ Die chemische Industrie. Zeitschrift, herausgegeben vom Verein zur Wahrung der Interessen der chemischen Industrie Deutschlands. Redigiert von O. N. Witt. — Berlin.
- Chem. News „ Chemical News and Journal of physical science. Edited by Wm. Crookes. — London (Edwin John Davey).
- Chem. Soc. Ind. J. „ Journal of the society of chemical Industry. Edited by Watson Smith. — London (Eyre and Spottiswoode).
- Chem. Soc. J. „ Journal of the chemical society. — London (Gurney and Jackson).
- Chemikerzeit. „ Chemiker-Zeitung, Central-Organ für Chemiker, Techniker, Fabrikanten, Apotheker, Ingenieure. Mit dem Supplement: Chemisches Repertorium. Herausgeber und verantwortlicher Redakteur: Dr. G. Krause in Cöthen. — Cöthen, Anhalt (Selbstverlag).
- Compt. rend. „ Comptes rendus hebdomadaires des séances de l'académie des sciences. — Paris (Gauthier-Villars).
- Deutsche Chemikerzeit. bedeutet: Deutsche Chemiker-Zeitung und chemisch-technischer Centralanzeiger. Herausgegeben von Eugen Grosser. — Berlin (Eugen Grosser).
- Dingl. pol. J. bedeutet: Dingers polytechnisches Journal. Redigiert von M. Rudeloff. — Berlin (Richard Dietze).



- druck und den gesamten Farbenverbrauch. Herausgegeben von A. Lehne. — Berlin (Julius Springer).
- Gazz. chim. ital. „ Gazzetta chimica italiana. — Rom (La direzione della gazzetta chimica, Via Panisperna 89).
- JB. „ Jahresbericht über die Fortschritte der Chemie und verwandter Teile anderer Wissenschaften. Begründet von J. Liebig und H. Kopp. Herausgegeben von G. Bodländer und W. Kerp. — Braunschweig (Friedr. Vieweg & Sohn).
- J. chim. phys. (Guye) bedeutet: Journal de Chimie, Physique etc. Herausgegeben von Philippe-A. Guye. — Genève (Henry Kundig). Paris (Gauthier-Villars).
- J. Frankl. Inst. bedeutet: The Journal of the Franklin Institute. Devoted to science and the Mechanic Arts. Edited by H. W. Jayne, chairman, Edwin S. Balch, Persifor Frazer, Louis E. Levy, Coleman Sellers, Wm. H. Wahl. — Philadelphia (Franklin Institute).
- J. Pharm. Chim. „ Journal de Pharmacie et de Chimie. Redacteur Riche. — Paris (Octave Doin).
- J. physic. Chem. „ The Journal of physical chemistry. Edited by Wilder D. Bancroft and Joseph E. Trevor. — Ithaca N. Y. Selbstverlag. Leipzig (Bernh. Liebisch).
- J. pr. Chem. „ Journal für praktische Chemie. Herausgegeben von Ernst v. Meyer. — Leipzig (Johann Ambrosius Barth).
- J. russ. phys.-chem. Ges. bedeutet: Journal der russischen physikalisch-chemischen Gesellschaft. — St. Petersburg.
- Landw. Jahrb. bedeutet: Landwirtschaftliche Jahrbücher; Zeitschrift für wissenschaftliche Landwirtschaft und Archiv des königl. preussischen Landes-Ökonomie-Kollegiums. Herausgegeben von H. Thiel. — Berlin (Paul Parey).
- Landw. Vers.-Stat. „ Die landwirtschaftlichen Versuchs-Stationen. Organ für naturwissenschaftliche Forschungen auf dem Gebiete der Landwirtschaft. Herausgegeben von O. Kellner. — Berlin (Paul Parey).
- Lond. R. Soc. Proc. „ Proceedings of the Royal Society. Harrison and Sons. — Berlin (R. Friedlaender & Sohn).
- Monatsh. Chem. „ Monatshefte für Chemie und verwandte Teile anderer Wissenschaften. — Wien (Carl Gerolds Sohn).
- Monit. scientif. „ Moniteur scientifique du Dr. Quesneville. Recueil Mensuel. — Paris.
- Naturw. Rundsch. „ Naturwissenschaftliche Rundschau. Herausgegeben von W. Sklarek. — Braunschweig (Friedr. Vieweg & Sohn).
- St. Pétersb. Acad. Bull. „ Bulletin de l'académie impériale des sciences de St. Pétersbourg. — St. Petersburg.
- Österr. Zeitschr. Berg- u. Hüttenw. bedeutet: Österreichische Zeitschrift für Berg- und Hüttenwesen.

- Patentbl.** bedeutet: Patentblatt und Auszüge aus den Patentschriften. Herausgegeben von dem Kaiserl. Patentamt. — Berlin (Carl Heymann).
- Pharm. Centr.-H.** „ Pharmazeutische Centralhalle.
- Pharm. J.** „ Pharmaceutical Journal. Published by the Pharmaceutical Society of Great-Britain. — London (William Inglis Richardson).
- Pharm. Zeitg.** „ Pharmazeutische Zeitung. Begründet von H. Müller. Herausgegeben von H. Böttger. — Berlin (Julius Springer).
- Phil. Mag.** „ The London, Edinburgh and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science, conducted by Lord Kelvin, George Francis Fitzgerald and William Francis. — London (Taylor and Francis).
- Physik. Zeitschr.** „ Physikalische Zeitschrift. Herausgegeben von E. Riecke u. H. Th. Simon. — Leipzig (S. Hirzel).
- Rec. trav. chim. Pays-Bas** bedeutet: Recueil des travaux chimiques des Pays-Bas et de la Belgique par W. A. van Dorp, A. P. N. Franchimont, S. Hoogewerff, E. Mulder etc. — Leiden (A. W. Sijthoff).
- Rev. Chim. anal. appl.** bedeutet: Revue de la Chimie analytique et appliquée.
- Russ. Zeitschr. Pharm.** bedeutet: Pharmazeutische Zeitschrift für Rußland. Herausgegeben von der Pharmazeut. Gesellschaft zu St. Petersburg.
- Sill. Am. J.** bedeutet: The American Journal of Science. Established by Benjamin Silliman in 1818. Editor: Edward S. Dana. — New Haven, Connecticut (The Tuttle, Morehouse & Taylor Co.).
- Stahl** „ Stahl und Eisen. Düsseldorf (A. Bagel).
- Staz. sperim. agrar. ital.** bedeutet: Le Stazioni sperimentali agrarie italiane. Organo delle stazioni agrarie e dei Laboratori di Chimica agraria del Regno. Diretto dal Dott. Gino Eugini. — Modena (Società Tipografica).
- Textil-Färb.-Zeitg.** bedeutet: Textil- und Färberei-Zeitung. Herausgegeben von A. Buntrock und S. Tschierschky. — Braunschweig (Friedr. Vieweg & Sohn).
- Wien. Akad. Ber.** „ Sitzungsberichte der mathematisch-naturwissenschaftlichen Klasse der Kaiserl. Akademie der Wissenschaften, Abteilung IIa, Abteilung IIb. — Wien (Carl Gerolds Sohn).
- Zeitschr. anal. Chem.** „ Zeitschrift für analytische Chemie; herausgegeben von H. u. W. Fresenius u. von E. Hintz. — Wiesbaden (C. W. Kreidel).
- Zeitschr. angew. Chem.** bedeutet: Zeitschrift für angewandte Chemie. Organ des Vereins deutscher Chemiker. Herausgegeben von B. Rasso. — Berlin (Julius Springer).
- Zeitschr. anorg. Chem.** „ Zeitschrift für anorganische Chemie. Herausgegeben von G. Tammann und R. Lorenz. — Hamburg und Leipzig (Leopold Voss).
- Zeitschr. Elektrochem.** „ Zeitschrift für Elektrochemie und angewandte physikalische Chemie. Herausgegeben von der deutschen Bunsen-Gesellschaft für angewandte physikalische Chemie unter Leitung von R. Abegg. — Halle a. S. (Wilhelm Knapp).

- Zeitschr. f. wissensch. Photographie, -physik, -chemie** bedeutet: Zeitschrift für wissenschaftliche Photographie, Photophysik und Photochemie. Herausgegeben von E. Englich und K. Schaum. — Leipzig (Johann Ambrosius Barth).
- Zeitschr. Krist.** bedeutet: Zeitschrift für Kristallographie und Mineralogie. Herausgegeben von P. Groth. — Leipzig (Wilhelm Engelmann).
- Zeitschr. Nahrungsm.** „ Zeitschrift für Nahrungsmittel-Untersuchung, Hygiene und Warenkunde. Herausgegeben und geleitet von Dr. Hans Heger. — Wien (Moritz Perles). (Später: Österreichische Chemiker-Zeitung.)
- Zeitschr. österr. Apoth.-Ver.** bedeutet: Zeitschrift des österreichischen Apotheker-Vereins.
- Zeitschr. physik. Chem.** bedeutet: Zeitschrift für physikalische Chemie, Stöchiometrie und Verwandtschaftslehre. Herausgegeben von Wilh. Ostwald und J. H. van't Hoff. — Leipzig (Wilhelm Engelmann).
- Zeitschr. physik. u. chem. Unterr.** bedeutet: Zeitschrift für physikalischen und chemischen Unterricht.
- Zeitschr. physiol. Chem.** bedeutet: Zeitschrift für physiologische Chemie; herausgegeben von A. Kossel. — Straßburg (Carl J. Trübner).
- Zeitschr. Unters. Nahrungs- u. Genußm.** bedeutet: Zeitschrift für Untersuchung der Nahrungs- und Genußmittel, sowie der Gebrauchsgegenstände. Herausgegeben von K. v. Buchka, A. Hilger und J. König. — Berlin (Julius Springer).
- Zeitschr. Ver. Rüß.-Ind.** bedeutet: Zeitschrift des Vereins für die Rübenzuckerindustrie des Deutschen Reiches. Herausgegeben vom Vereins-Direktorium. Redakteur A. Herzfeld. — Berlin (Selbstverlag).

## Verzeichnis der Abkürzungen.

A.	bedeutet	Alkohol.	P. Ä.	bedeutet	Petroläther.
Ä.	"	Äther.	Proz.	"	Prozent.
äth.	"	ätherisch.	% ig	"	prozentig.
alkoh.	"	alkoholisch.	Prom.	"	Promille.
App.	"	Apparat.	% <sub>00</sub> ig	"	promillig.
atm.	"	Atmosphäre.	Prod.	"	Produkt.
Bzl.	"	Benzol.	Rk.	"	Reaktion.
cal.	"	Calorie.	red.	"	reduziert.
Chlf.	"	Chloroform.	Sdp.	"	Siedepunkt.
D.	"	Dichte (Spez. Gew.).	Sdp. <sub>760</sub>	"	Siedepunkt bei 760 mm Druck.
D. <sup>15</sup>	"	Spez. Gew. bei 15°.	Smp.	"	Schmelzpunkt.
D. <sup>15</sup> <sub>4</sub>	"	Spez. Gew. bei 15° bezogen auf W. von 4°.	schm.	"	schmelzend, schmilzt.
DD.	"	Dichten (spez. Gewichte).	sd.	"	siedend, siedet.
D. O.	"	Dielektrizitätskonstante.	sl.	"	sehr leicht löslich.
Dampfd.	"	Dampfdichte.	spez.	"	spezifisch.
Darst.	"	Darstellung.	Tl.	"	Teil.
Dest.	"	Destillation.	Tle.	"	Teile.
E M K	"	Elektromotorische Kraft.	unl.	"	unlöslich.
Einw.	"	Einwirkung.	Verb.	"	Verbindung.
Entw.	"	Entwicklung.	verd.	"	verdünnt.
Fl.	"	Flüssigkeit.	Vf.	"	Verfasser.
Ggw.	"	Gegenwart.	Vol.	"	Volumen.
Gew.	"	Gewicht.	W.	"	Wasser.
K.	"	elektrische Dissoziationskonst. Gleichgewichtskonstante.	w.	"	warm.
konz.	"	konzentriert.	wl.	"	wenig löslich.
Konz.	"	Konzentration.	wäss.	"	wässrig.
korr.	"	korrigiert.	Zers.	"	Zersetzung.
kryosk.	"	kryoskopisch.	zers.	"	zersetzend, zersetzt.
l.	"	löslich.	Zus.	"	Zusammensetzung.
ll.	"	leicht löslich.	km	"	Kilometer.
Lsg.	"	Lösung.	m	"	Meter.
mol.	"	molekular.	cm	"	Centimeter.
Mol.	"	Molekül (Molekel).	mm	"	Millimeter.
Mol	"	Gramm-Molekül.	obm	"	Cubikmeter.
Mol. Best.	"	Molekulargewichtsbestimmung.	l	"	Liter.
n	"	normal (als Bezeichnung d. Konstitution oder des Gehaltes).	cem	"	Cubikcentimeter.
			omm	"	Cubikmillimeter.
			qm	"	Quadratmeter.
			qom	"	Quadratoentimeter.
			qmm	"	Quadratmillimeter.
			kg	"	Kilogramm.
			g	"	Gramm.
			mg	"	Milligramm.

# Verzeichnis

der

Herren Mitarbeiter am Jahresbericht über die Fortschritte  
der Chemie für 1900.

---

<i>A.</i>	bezeichnet	Dr. <i>F. Auerbach</i> in Berlin.
<i>Ba.</i>	"	Dr. <i>H. Barschall</i> in Berlin.
<i>Baur</i>	"	Prof. Dr. <i>E. Baur</i> in Braunschweig.
<i>Bie.</i>	"	Prof. Dr. <i>J. Biehringer</i> in Braunschweig.
<i>Bdl.</i>	"	Prof. Dr. <i>G. Bodländer</i> † in Braunschweig.
<i>Bl.</i>	"	Dr. <i>Bollenbach</i> in Münster in Westfalen.
<i>B.</i>	"	Dr. <i>P. Breull</i> in Essen a. d. Ruhr.
<i>Bsch.</i>	"	Dr. <i>A. Busch</i> in Braunschweig.
<i>H. D.</i>	"	Dr. <i>H. Danneel</i> in Friedrichshagen bei Berlin.
<i>Ds.</i>	"	Privatdozent Dr. <i>Hugo Dits</i> in Brunn.
<i>Fa.</i>	"	Dr. <i>W. Fahrion</i> in Höchst a. Main.
<i>Frw.</i>	"	Dr. <i>R. Fritzweiler</i> in Berlin.
<i>Fro.</i>	"	Prof. Dr. <i>E. Fromm</i> in Freiburg i. Breisgau.
<i>Fu.</i>	"	Dr. <i>W. Fulda</i> in Griesheim a. Main.
<i>W. H.</i>	"	Privatdozent Dr. <i>W. Hinrichsen</i> in Berlin.
<i>Ht.</i>	"	Prof. Dr. <i>Ed. Hjelt</i> in Helsingfors.
<i>Kb.</i>	"	Prof. Dr. <i>A. Kolb</i> in Darmstadt.
<i>Kpl.</i>	"	Privatdozent Dr. <i>J. Koppel</i> in Pankow bei Berlin.
<i>Lw.</i>	"	Dr. <i>J. Lewin</i> in Moskau.
<i>Ltm.</i>	"	Prof. Dr. <i>A. Lottermoser</i> in Dresden.
<i>L.</i>	"	Dr. <i>R. Lucas</i> in Leipzig-Plagwitz.
<i>M.</i>	"	Privatdozent Dr. <i>Julius Meyer</i> in München.
<i>Oett.</i>	"	Dr. <i>K. Oettinger</i> in Wien.
<i>Op.</i>	"	Dr. <i>S. Oppenheimer</i> in Abbadia San Salvatore (Italien).
<i>H. R.</i>	"	Dr. <i>H. Riesenfeld</i> in Berlin.
<i>P. R.</i>	"	Dr. <i>P. Rona</i> in Berlin.

<i>S.</i>	"	Geh. Reg.-Rat Prof. Dr. <i>H. Salkowski</i> in Münster falen.
<i>E. S.</i>	"	Dr.-Ing. <i>E. Salm</i> in Aachen.
<i>Schm.</i>	"	Dr. <i>Otto Schmidt</i> in Ludwigshafen a. Rh.
<i>Si.</i>	"	Dr. <i>A. Siemens</i> in Griesheim a. Main.
<i>Se.</i>	"	Prof. Dr. <i>W. Sonne</i> in Darmstadt.
<i>Stlm.</i>	"	Dr. <i>G. Stalmann</i> in Düsseldorf.
<i>Tl.</i>	"	Dr. <i>W. Theel</i> in Spandau.
<i>Tr.</i>	"	Prof. Dr. <i>J. Troeger</i> in Braunschweig.
<i>Wt.</i>	"	Dr. <i>A. Weltner</i> in Winkel im Rheingau.

von **Ossian Aschan,**

a. o. Professor an der Universität Helsingfors.

Mit 4 eingedruckten Abbildungen. gr. 8. Preis geh. 40 *M.*, geb. 42 *M.*

(Mit dem Preise der Otto Vahlbruch-Stiftung gekrönt.)

---

## **Die Konstitution des Kamphers und seiner wichtigsten Derivate.**

Die theoretischen Ergebnisse der Kampherforschung monographisch  
dargestellt von

**Ossian Aschan,**

a. o. Professor an der Universität Helsingfors.

gr. 8. Preis geh. 3,50 *M.*

---

## **Lehrbuch der gerichtlichen Chemie**

in zwei Bänden.

Zweite gänzlich umgearbeitete Auflage

bearbeitet von

**Dr. Georg Baumert,**

Professor u. Leiter d. Universitäts-Laboratoriums  
für Nahrungsmittelchemie in Halle a. S.

**Dr. M. Dennstedt,**

Professor und Direktor des chemischen  
Staats-Laboratoriums in Hamburg

und

**Dr. F. Voigtländer,**

Assistent am chemischen Staats-Laboratorium in Hamburg.

**Erster Band. Der Nachweis von Giften und gesundheitsschädlichen  
Stoffen in Leichenteilen, Harn, Nahrungs- und Genußmitteln,  
Gebrauchsgegenständen, Wasser, Luft und Boden, mit Berück-  
sichtigung steueramtlicher Untersuchungen, sowie der Vegetationsschä-  
digung durch Rauch u. dgl. Mit 53 eingedruckten Abbildungen. gr. 8.  
Preis geh. 12 *M.*, geb. 13 *M.***

**Zweiter Band. Der Nachweis von Schriftfälschungen, Blut,  
Sperma usw. unter besonderer Berücksichtigung der Photographie.  
Mit 98 Abbildungen einschließlich einer farbigen Spektraltafel. gr. 8.  
Preis geh. 9 *M.*, geb. 10 *M.***

---

## **Sechs Vorträge**

über das

## **thermodynamische Potential**

und seine Anwendungen auf chemische und physikalische

Gleichgewichtsprobleme,

eingeleitet durch zwei Vorträge über „Nichtverdünnte Lösungen“ und  
über den „Osmotischen Druck“

von **J. J. van Laar.**

gr. 8. Preis geh. 3,50 *M.*, geb. in Lnwd. 4,20 *M.*

---

**Ausführlicher Verlagskatalog kostenfrei.**



Verlag von Friedr. Vieweg & Sohn in Braunschweig.

Roscoe-Schorlemmers

# Ausführliches Lehrbuch der Chemie.

Erster und zweiter Band:

## Anorganischer Teil in zwei Bänden.

3. gänzlich umgearbeitete und vermehrte Auflage von Sir **Henry E. Roscoe** und Prof. Dr. **Alexander Classen**.

I. Band. Mit 401 in den Text gedruckten Figuren und einer Tabelle 1895. (XI u. 940 S.) *ℳ* 26,—, geb. in Lnwd. *ℳ* 27,—, in Hlbfrz. *ℳ* 28,—.

II. Band. Mit drei Spektraltafeln, sowie 228 Figuren im Text und auf zwei Tafeln. 1897. (X u. 993 S.) *ℳ* 26,—, geb. in Lnwd. *ℳ* 27,—, in Hlbfrz. *ℳ* 28,—.

Dritter bis neunter Band:

## Die Kohlenwasserstoffe und ihre Derivate oder Organische Chemie.

I. bis VII. Teil. Herausgegeben von Prof. **Carl Schorlemmer**. Nach dessen Tode fortgesetzt von Prof. Dr. **Jul. Wilh. Brühl** und von der 2. Abteilung des V. Bandes bis zum VIII. Band bearbeitet in Gemeinschaft mit Prof. **Edvard Hjelt** und Prof. **Ossian Aschan**.

III. Band. Mit 139 Figuren. 1882—84. (XI u. 1179 S.) *ℳ* 21,—, geb. in Lnwd. *ℳ* 25,—, in Hlbfrz. *ℳ* 26,—.

IV. Band. Mit 23 Figuren. 1885—89. (XIV u. 1220 S.) *ℳ* 24,—, geb. in Lnwd. *ℳ* 25,—, in Hlbfrz. *ℳ* 26,—.

V. Band. Mit 12 Figuren. 1891—96. (XI u. 1048 S.) *ℳ* 21,—, geb. in Lnwd. *ℳ* 22,—, in Hlbfrz. *ℳ* 23,—.

VI. Band. 1898. (XII u. 709 S.) *ℳ* 15,—, geb. in Lnwd. *ℳ* 16,—, in Hlbfrz. *ℳ* 17,—.

VII. Band. 1899. (XXVII u. 1320 S.) *ℳ* 23,—, geb. in Lnwd. *ℳ* 29,50, in Hlbfrz. *ℳ* 30,—.

VIII. Band. 1901. (XXXVIII u. 1045 S.) *ℳ* 22,—, geb. in Lnwd. *ℳ* 23,—, in Hlbfrz. *ℳ* 24,—.

IX. Band. (Schluß des Werkes.) Herausgegeben von Prof. Dr. **Jul. Wilh. Brühl** und bearbeitet in Gemeinschaft mit Prof. **Edvard Hjelt**, Prof. **Ossian Aschan**, Dr. **O. Cohnheim**, Dr. **O. Emmerling** und Dr. **E. Vahlen**. Mit systematischem General-Inhaltsverzeichnis und General-Sachregister zu Band III bis IX. 1901. (XXXII, 527, 177 u. 131 S.) *ℳ* 20,—, geb. in Lnwd. *ℳ* 21,—, in Hlbfrz. *ℳ* 22,—.

Ausführlicher Verlagskatalog kostenfrei.









ook should be return  
y on the last date sta

of five cents a day is incu  
ng it beyond the spec

n promptly.

It is not

